UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de pós-graduação em Química

Natália Regina de Souza Araujo

DESENVOLVIMENTO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS INVERSOS EM CINÉTICA QUÍMICA:

Termogravimetria Não Isotérmica e Motores de Combustão Interna

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.661
T. 756

Natália Regina de Souza Araujo

DESENVOLVIMENTO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS INVERSOS EM CINÉTICA QUÍMICA: Termogravimetria Não Isotérmica e Motores de Combustão Interna

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Ciências - Química.

Orientadora: Profa. Dra. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião

Belo Horizonte
2025

Ficha Catalográfica

A663d
2025
T

Araujo, Natália Regina de Souza.
Desenvolvimento de redes neurais artificiais para resolução de problemas inversos em cinética química [manuscrito] : termogravimetria não isotérmica e motores de combustão interna / Natália Regina de Souza Araujo. 2025.
143 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Rita de Cássia de Oliveira Sebastião.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 135-143.

1. Físico-química – Teses. 2. Redes neurais (Computação) – Teses. 3. Problemas inversos (Equações diferenciais) – Teses. 4. Cinética química – Teses. 5. Termogravimetria – Teses. 6. Análise térmica – Teses. 7. Motores de combustão interna – Teses. I. Sebastião, Rita de Cássia de Oliveira, Orientadora. II. Título.

CDU 043

Elaborada por Márcia Cavalcanti Moreira – Bibliotecária – CRB6/3847.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx

química
pós-graduação-ufmg

"Desenvolvimento de Redes Neurais Artificiais Para Resolução de Problemas Inversos Em Cinética Química: Termogravimetria Não Isotérmica e Motores de Combustão Interna"

Natália Regina de Souza Araujo

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião - Orientadora
UFMG

Profa. Vânya Márcia Duarte Pasa
UFMG

Prof. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão
CEFET-MG

Prof. Claudio Marcio Santana
UFOP

Profa. Renata Diniz
UFMG

Belo Horizonte, 27 de junho de 2025.

Documento assinado eletronicamente por **BRENO RODRIGUES LAMAGHERE GALVAO**, **Usuário Externo**, em 27/06/2025, às 17:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz**, **Professora do Magistério Superior**, em 27/06/2025, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Vanya Marcia Duarte Pasa**, **Professora do Magistério Superior**, em 27/06/2025, às 17:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Rita de Cassia de Oliveira Sebastiao**, **Professora do Magistério Superior**, em 27/06/2025, às 19:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Claudio Marcio Santana**, **Usuário Externo**, em 30/06/2025, às 16:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4324962** e o código CRC **AD8D5A5A**.

Referência: Processo nº 23072.239242/2025-18 SEI nº 4324962

Aos meus pais Augusto e Márcia.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que me acompanharam ao longo desta longa e transformadora jornada que foi o doutorado. Fazer pesquisa é, muitas vezes, desafiador — mas se há algo que aprendi é que a ciência (assim como a vida) se constrói por meio de redes e conexões.

À minha família — Augusto, Márcia e Camila —, meu amor e gratidão por estarem sempre por perto, torcendo, acolhendo e respeitando cada escolha que fiz. Ao meu companheiro de vida, Bernardo, obrigada por sonhar os meus sonhos comigo, por ser porto e vento ao mesmo tempo.

Às minhas amigas Dani, Mari e Cath, obrigada por estarem comigo ao longo de todos esses anos. E viva Helena e Liz! Minha sobrinha e minha afilhada tão amadas, que chegaram ao mundo enquanto eu escrevia estas páginas.

Ao Laboratório de Problemas Inversos e Cinética Química, por ser um espaço de constante aprendizado e crescimento profissional. Em destaque, a Rita C O Sebastião: há 8 anos tenho orgulho e privilégio de ter você como orientadora! Obrigada por acreditar em mim e espero que tenhamos muitos anos mais de colaboração.

Durante este percurso, tive o prazer de trocar ideias com professores e colegas que reforçaram meu amor pela química. Em especial, agradeço à equipe do programa 1000 Futuros Cientistas — especialmente Jana, Wlad e Rita — com quem atuei como gestora ao longo do doutorado. Apesar do intenso trabalho, também aprendi com vocês a viver com mais leveza e propósito.

Agradeço a todos os colaboradores que participaram das publicações e estudos desta tese, seja na parte experimental ou metodológica envolvendo redes neurais.

Aos professores e funcionários do Departamento e do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG, que tornaram este doutorado possível. Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFMG, que viabilizou o estudo da cinética em motor monocilíndrico.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro contínuo durante todo o doutorado.

RESUMO

Problemas inversos são comuns em cinética química e, em muitos casos, não possuem solução única ou estável, principalmente quando associados a dados experimentais com ruídos e fenômenos multietapa. Métodos tradicionais de ajuste de modelos cinéticos enfrentam limitações diante dessa complexidade. Nesse contexto, esta tese propõe o desenvolvimento de uma rede neural artificial do tipo *MultiLayer Perceptron* (MLP) para a resolução de problemas inversos em análise térmica, com foco na determinação do tripleto cinético (energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação) a partir de dados de termogravimetria não isotérmica e de motores de combustão interna. A metodologia foi validada com dados simulados e aplicada a sistemas reais de alta relevância científica e tecnológica, como biopolímeros, antioxidantes, nanomateriais e fármacos antivirais. No caso da análise térmica, a rede MLP mostrou-se capaz de combinar múltiplos modelos cinéticos, oferecendo uma interpretação mais realista dos processos de decomposição. Para motores de combustão interna, a rede foi adaptada para tratar dados de fração de massa queimada (MBF), permitindo inferir os parâmetros cinéticos da combustão em condições reais de operação. Os resultados demonstram que a rede MLP proposta é uma ferramenta robusta, precisa e versátil para a modelagem cinética de sistemas complexos. A abordagem híbrida adotada preserva o significado físico dos parâmetros e amplia as possibilidades de aplicação da inteligência artificial na química e na engenharia, oferecendo novas possibilidades para estudos cinéticos em ambientes acadêmicos e industriais.

Palavras-chave: redes neurais artificiais; problemas inversos; análise térmica; cinética química; motores de combustão interna; Termogravimetria.

ABSTRACT

Inverse problems are common in chemical kinetics and often lack unique or stable solutions, especially when associated with experimental noise and multistep reaction mechanisms. Traditional kinetic model-fitting methods face significant limitations under such complexity. In this context, this thesis proposes the development of a *MultiLayer Perceptron* (MLP) artificial neural network to solve inverse problems in thermal analysis, focusing on the determination of the kinetic triplet — activation energy, pre-exponential factor, and reaction model — from non-isothermal thermogravimetric data and internal combustion engine experiments. The methodology was validated using simulated data and applied to real systems of high scientific and technological relevance, including biopolymers, antioxidants, nanomaterials, antiviral drugs, and automotive fuels. In the context of thermal analysis, the MLP network effectively combined multiple kinetic models, providing a more realistic interpretation of decomposition processes. For internal combustion engines, the network was adapted to analyze burned mass fraction (MBF) data, allowing the inference of combustion kinetic parameters under real operating conditions. The results demonstrate that the proposed MLP network is a robust, accurate, and versatile tool for kinetic modeling in complex systems. The hybrid approach preserves the physical significance of the parameters and expands the potential of artificial intelligence applications in chemistry and engineering, offering a new paradigm for kinetic studies in both academic and industrial environments.

Keywords: artificial neural networks; inverse problems; thermal analysis; chemical kinetics; internal combustion engines; thermogravimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de modelo direto e inverso considerando causas e efeitos 25

Figura 2. Representação de reações homogêneas e heterogêneas. 28

Figura 3. Curvas simuladas para o modelo de primeira ordem com diferentes pares de energia de ativação, Ea, e fator de pré-exponencial, A. 31

Figura 4. Esquema para reações em multi etapas **(A)** reação consecutiva, **(B)** reação simultâneas ou competitivas, **(C)** reações de diferentes reagentes sólidos e **(D)** reações de um reagente sólido com distribuição em tamanho de partícula ou reativamente..... 33

Figura 5. Representação esquemática para os tipos de modelos de reação ideais..... 34

Figura 6. Comparação entre neurônios artificiais e biológicos. 37

Figura 7. Arquitetura esquemática geral da rede neural MultiLayer Perceptron (MLP) 39

Figura 8. Esquema representativo de uma balança termogravimétrica..... 43

Figura 9. Arquitetura de rede neural MLP para estudar cinética em dados dinâmicos de TG. 50

Figura 10. Metodologia para estudo da cinética de dados TG não isotérmicos com rede MLP..... 52

Figura 11. Gráfico de $\alpha \times T$ de dados simulados de TG dinâmico a 5 (linha completa roxa), 10 (linha de ponto tracejada azul) 15 (linha tracejada laranja) e 20 (linha pontilhada amarela) °C/min com a combinação do mecanismo **(A)** 0,5R2+0,5D2 e **(B)** 0,25R3+0,75D3. 56

Figura 12. Gráfico $\alpha \times T$ de dados dinâmicos a 10°C/min (linha de ponto tracejado azul) e ajuste de modelos individuais **(A)** D2 (linha tracejada preta) e R2 (linha pontilhada) e **(B)** D1 (linha tracejada preta) e R3 (linha sólida preta). 57

Figura 13. Gráfico de MSE × modelos cinéticos individuais para descrever os dados simulados. Azul é o dado sem ruído, laranja é para 0,05% de ruído

adicionado, e verde é para 0,1% de ruído adicionado. A inserção detalhada do resultado do MLP é para facilitar visualização. 57

Figura 14. À esquerda, o resultado do cálculo da rede MLP para cada modelo cinético e sua contribuição normalizada, à direita, o ajuste da rede neural do MLP para curvas $\alpha \times T$ dos dados simulados 0,5R2 + 0,5D2. De cima para baixo, curvas com adição de 0%, $0{,}05\%$ e $0{,}10\%$ de ruído aleatório. 59

Figura 15. À esquerda, o resultado do cálculo da rede MLP para cada modelo cinético e sua contribuição normalizada, à direita, o ajuste da rede neural do MLP para curvas $\alpha \times T$ dos dados simulados 0,25R3 + 0,75D3. De cima para baixo, curvas com adição de 0%, $0{,}05\%$ e $0{,}10\%$ de ruído aleatório. 60

Figura 16. Estrutura esquemática do biopolímero quitosana. 61

Figura 17. Dados experimentais de TG e DTA para a amostra de quitosana para $\beta = 10\ °C\ min-1$ 62

Figura 18. Dados dinâmicos em $2{,}5$, 5, $7{,}5$ e $10\ °C\ min-1$ **(A)** gráfico $m \times T$ e **(B)** gráfico $\alpha \times T$. 63

Figura 19. (A) Resultado do ajuste KAS **(B)** Valores de energia de ativação ao longo do processo para a decomposição térmica da quitosana. 63

Figura 20. Efeito de compensação cinética para a quitosana e ajuste linear de $lnA \times Ea$ 64

Figura 21. Erros residuais em função dos modelos cinéticos individuais que apresentaram o menor valor de erro e modelo de contribuição da rede MLP para ajustar dados de quitosana. 64

Figura 22. (A) Ajuste individual do modelo cinético D2 para os dados da quitosana; **(B)** Ajuste individual do modelo cinético R3 nos dados da quitosana; **(C)** Ajuste MLP em dados de quitosana; **(D)** Contribuição do modelo cinético determinada pelo MLP. 65

Figura 23. Rota sintética para obtenção de TEMPOL (vermelho) 67

Figura 24. Curvas a $10\ °C\ min-1$ de **(A)** TG/DTG **(B)** DSC para o TEMPOL68

Figura 25. Dados de grau de conversão em 5 (sólido), 10 (tracejado), 15 (pontilhado) e 20 (tracejado-pontilhado $°C\ min-1$). 69

Figura 26. Efeito de compensação cinética para o TEMPOL e ajuste linear de $lnA \times Ea$ para $0{,}2 < \alpha < 0{,}7$ 70

Figura 27. Dados de grau de conversão (linha sólida) e os resultados da MLP (símbolos) em 5 (preto e círculo), 10 (vermelho e quadrados), 15 (azul e triângulo) e 20 (verde e diamante) $°C\ min-1$..... 71

Figura 28. Contribuição de modelos calculada pela rede MLP para o processo de decomposição térmica TEMPOL. 72

Figura 29. Comparação do efeito de compensação cinética, $lnA \times Ea$, para o estudo da cinética da quitosana (azul) e TEMPOL (laranja) 74

Figura 30. Perfis TG (vermelho)/DTG (rosa), DSC (preta) e DTA (verde) do ritonavir medidos em fluxo N_2 e $\beta = 12\ °C\ min-1$. 76

Figura 31. Perfis TG (vermelho)/DTG (rosa), DSC (preta) e DTA (verde) do atazanavir medidos em fluxo N_2 e $\beta = 14\ °C\ min-1$. 76

Figura 32. Curvas de grau de conversão para atazanavir em 14 $°C\ min-1$ (linha sólida azul), 18 $°C\ min-1$ (linha tracejada vermelha), 20$°C\ min-1$ (linha pontilhada tracejada verde) e 40$°C\ min-1$ (linha pontilhada preta) para o atazanavir. 77

Figura 33. Energia de ativação de acordo com o grau de conversão do atazanavir. 78

Figura 34. (A) Contribuição do modelo cinético para descrever a decomposição térmica do fármaco atazanavir **(B) –** Curvas de grau de conversão para o atazanavir (linhas sólidas) e ajuste da rede MLP a 14 (□), 18 (○), 20 (Δ) e 40 °C/min (◊). 79

Figura 35. Curva de grau de conversão experimental a 40°C/min (linha sólida) do fármaco atazanavir e ajuste dos dados experimentais pela rede MLP (○) e modelos individuais D3 (□), F1 (Δ) e Am2 (◊). 80

Figura 36. Curvas de grau de conversão para ritonavir a 6 °C/min (linha sólida azul), 12 °C/min (linha tracejada laranja) e 18 °C/min (linha tracejada verde). 81

Figura 37. Energia de ativação ao longo do grau de conversão para o evento 1 (esquerda) e evento 2 (direita) para o fármaco ritonavir. 82

Figura 38. (A) Contribuição do modelo cinético para a decomposição térmica do Ritonavir no evento 1. **(B)** Dados de grau de conversão (linha sólida) e ajuste MLP para 6 (□), 12 (○) e 18 °C/min (Δ). 83

Figura 39. (A) Contribuição dos modelos cinéticos para a decomposição térmica do Ritonavir no evento 2. **(B)** Dados de grau de conversão (linha sólida) e ajuste MLP para 6 (□), 12 (○) e 18 °C/min (Δ). 83

Figura 40. Comportamento térmico de **(A)** [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e **(B)** [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** em atmosfera oxidante a $50\ mL\ min-1$. 86

Figura 41. Curvas de grau de conversão do processo de decomposição dos compostos **1** e **2**. As razões de aquecimento eram $\beta = 10(-), 12(-.)\ and\ 18(.)\ °C\ min-1$. 88

Figura 42. (A) , $lnA \times Ea$ e **(B)** Energia de ativação para o processo de decomposição térmica de [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** (vermelho ■) e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** (preto ●). 89

Figura 43. Modelo de contribuição calculado e ajuste dos dados experimentais pela rede MLP para o processo de decomposição térmica de [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2**. 90

Figura 44. Movimento do pistão durante a queima..... 95

Figura 45. Sequência de fotografias de um ciclo do motor numa secção quadrada de um monocilíndrico com duas paredes de quartzo. A direita um gráfico de pressão e MBF em função do ângulo do motor nos momentos correspondentes (A-F). 97

Figura 46. Fotografias de shadowgraph a laser do processo de combustão do motor tiradas em motor monocilíndrico com cabeçote transparente. De cima para baixo: plugue lateral sem redemoinho e plugue central sem redemoinho..... 98

Figura 47. Curva base da fração de massa queimada obtida com a modelagem matemática. MBF e curvas de liberação de calor para gasolina premium em 4000 RPM λ=1.00 e curva 11 IMEP em motores SI. 100

Figura 48. Arquitetura de rede neural 107

Figura 49. Metodologia para estudo da cinética de dados de MBF com rede MLP 110

Figura 50. Motor de pesquisa monocilíndrico. 113

Figura 51. Duração da combustão das amostras de gasolina para cada rotação do motor (11,0 bar de MEP e λ=1,0). 116

Figura 52. MBF em função da posição angular do virabrequim (°CA) para cada amostra de gasolina para cada rotação do motor (11,0 bar de MEP e λ=1,0).117

Figura 53. Uma quebra na linearidade no gráfico $lnA \times Ea$ se correlaciona com o efeito de compensação cinética (*) e indica dois eventos distintos no processo de combustão global. O evento 1 (vermelho) e o evento 2 (preto) são destacados para cada amostra de gasolina para cada rotação do motor (11,0 bar de MEP e λ = 1,0). 118

Figura 54. Ea e lnA em função do MBF normalizado, α. Considerando dados a 4000, 4500 e 5000 rpm e 11,0 bar de MEP para cada amostra de gasolina no Evento 1 (EV 1) e Evento 2 (EV 2).....119

Figura 55. Modelo cinético de contribuição (barras) otimizado pela rede neural MLP para cada amostra no Evento 1 e no Evento 2 do processo de combustão para cada amostra de combustível P1, P2, P3 e R (11,0 bar de MEP e λ=1,0). 120

Figura 56. Ajuste da rede neural MLP dos dados MBF normalizados, α, para gasolina regular (azul) e premium P1 (laranja), P2 (cinza) e P3 (amarelo). Primeiro, o ajuste para o processo de combustão completo, seguido pelo ajuste para cada evento separadamente..... 121

Figura 57. **(A)** Constante de velocidade para cada amostra ao longo do processo de combustão para 4000 rpm **(B)** Eficiência de combustão (barra) e constante de velocidade média (ponto verde) para 4000 rpm (11,0 bar de MEP e λ=1,0). 122

Figura 58. Ajuste para o Método 2 de Wiebe dos dados de MBF para gasolina premium P1, P2 e P3 e gasolina regular R. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos cinéticos bem estabelecidos na literatura para processos de decomposição térmica. 35

Tabela 2. Aplicações em sistemas reais que foram publicados utilizando a metodologia de rede MLP proposta nesta tese. Resumo com as principais condições experimentais. 54

Tabela 3. Dados termo analíticos obtidos pela análise DSC do TEMPOL 69

Tabela 4. Energia de ativação, fator pré-exponencial e MSE de erro, em função do grau de conversão. 70

Tabela 5. Erro residual para modelos cinéticos individuais e para o MLP ajustar os dados experimentais do TG sendo $\beta 1 = 5\ ℃\ min-1\ \beta 2 = 10\ ℃\ min-1\ \beta 3 = 15\ ℃\ min-1\ \ \beta 4 = 20\ ℃\ min-1$ 71

Tabela 6. Energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial e erro residual do método isoconversional de Vyazovkin para decomposição térmica do fármaco atazanavir. 78

Tabela 7. Erro residual da rede neural MLP e dos modelos cinéticos para ajustar individualmente os dados do grau de conversão experimental do atazanavir a 14, 18 e 20 °C/min. O erro total representa o erro somado para as três curvas experimentais. 79

Tabela 8. Energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial e erro residual do método isoconconversioncional Vyazovkin para a decomposição térmica do ritonavir. 83

Tabela 9. Erro residual da rede neural MLP e dos modelos cinéticos para ajustar individualmente o grau de conversão experimental dos dados do ritonavir a 6, 12 e 18 °C/min. O erro total representa o erro somado para as três curvas experimentais. 84

Tabela 10. Valores de Ea e lnA apresentados na Tabela para ambos os betadicetonatos de Eu3+. 89

Tabela 11. Características do motor de pesquisa monocilíndrico. 112

Tabela 12. Dados de caracterização das amostras comerciais de gasolina. . 111

Tabela 13. Principais características do desempenho do motor 115

Tabela 14. Erros residuais para modelos cinéticos individuais e rede neural MLP para ajustar dados de gasolina regular e premium 122

Tabela 15. Ajuste de Wiebe para Método 1, que corresponde aos parâmetros $a, m, \theta 0, \Delta\theta$ como variáveis 125

Tabela 16. Ajuste de Wiebe para Método 2, que corresponde aos parâmetros $a, m, \Delta\theta$ como variáveis. Os valores fixos de $\theta 0$ foram retirados dos dados experimentais do motor. 125

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial
E_a	Energia de ativação
$f(\alpha)$	Modelo de reação
$g(\alpha)$	Modelo de reação integral
$k(T)$	Constante de velocidade
m	Massa
n	Ordem de reação
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
T_{onset}	Temperatura de início do processo
t	Tempo
W_1	Peso de interconexão entre a camada de entrada e escondida
W_2	Peso de interconexão entre a camada escondida e de saída
w	Contribuição de um modelo
Fn	Mode de reação de ordem n
Amn	Avrami-Erofeev de ordem n
Rn	Modelo de contração geométrica
Dn	Modelo de difusão
ΔH	Variação de entalpia

LETRAS GREGAS

α	Grau de conversão
β	Razão de aquecimento
θ	ângulo de virabrequim do motor

ABREVIATURAS E SIGLAS

CTM	Centro de Tecnologia e Mobilidade
DMA	Análise mecânica dinâmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
ICTAC	*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MBF	Fração de massa queimada
MCI	Motor de combustão interna
MEP	Pressão média efetiva
MLP	*MultiLayer Perceptron*
PMI	Ponto morto inferior
PMS	Ponto morto superior
QbD	*Quality-by-Design*

RDF	*Refuse-derived fuel*
RNA	Redes Neurais Artificiais
RON	*Research Octane Number*
SCRE	Motor monocilíndrico de pesquisa
SOC	início da combustão
TG/DTG	Termogravimetria/ Termogravimetria derivada
ZQ	Zona queimada
ZNQ	Zona não queimada

SUMÁRIO

1-Introdução Geral 20

1.1 - Contextualização e motivação 20

1.2- Objetivos 21

1.3- Organização da tese 22

1.4- Produção científica associada 22

2-Fundamentos Teóricos 25

2.1- Problemas Inversos 25

2.2-Cinética Química 26

2.3-Rede Neural *MultiLayer Perceptron* (MLP) 36

3- Rede neural MLP para análise cinética em Termogravimetria não isotérmica 41

3.1-Análise termogravimétrica 41

3.2- Redes neurais MLP aplicadas a dados termogravimétricos 44

3.3 – Metodologia 49

3.3.1- Estudo da cinética de dados termogravimétricos não isotérmicos com rede neural MLP 49

3.3.2- Obtenção dos dados experimentais 54

3.4 – Resultados e Discussões: Aplicações da Rede MLP em sistemas diversos 54

3.4.1-Dados simulados 54

3.4.2- Análise da cinética de decomposição térmica de Quitosana: determinação de mecanismo complexo 61

3.4.3- Determinação da cinética de decomposição térmica de nitróxidos: uma importante contribuição para a indústria de cosméticos 67

3.4.4- Determinação da cinética de decomposição térmica em fármacos: uma análise sobre os antivirais Atazanavir e Ritonavir 74

3.4.5- Determinação da cinética de decomposição de dois complexos Eu^{3+} β-dicetonas 85

3.5- Conclusões 91

4- Rede MLP para análise cinética de combustão em motores de combustão interna 93

4.1-A combustão em Motor de Combustão Interna (MCI) de ignição por centelha 94

4.2- Medidas e parâmetros em MCI de ignição por centelha 98

4.3-Metodologia 104

4.3.1- Metodologia isoconversional aplicada a dados de MBF 104

4.3.2- Adaptação da rede MLP para dados de MBF 106

4.3.4- Obtenção dos dados experimentais com motor 110

4.4- Resultados e discussões: aplicação em problemas reais 113

4.4.1- Desempenho das formulações de gasolinas 113

4.4.1-Estudo comparativo entre a cinética de combustão de gasolinas Regular e Premium com dados de MBF: traçando a linha de base para entender o processo de combustão em motores de combustão interna .. 116

4.4.2- Comparação dos resultados com o modelo de Wiebe 123

4.5- Conclusões 126

5- Considerações finais 129

5.1- Conclusões gerais 129

5.2- Principais contribuições 129

5.3- Perspectivas futuras 130

1-Introdução Geral

1.1- Contextualização e motivação

A resolução de problemas inversos constitui um desafio clássico em diversas áreas da ciência e engenharia. Esses problemas envolvem a inferência de causas a partir de efeitos observados e, frequentemente, não apresentam solução única ou estável, principalmente na presença de dados ruidosos ou fenômenos multietapa. Pequenas variações nos dados experimentais podem gerar grandes discrepâncias nas soluções encontradas, exigindo o uso de técnicas matemáticas e computacionais robustas para lidar com ruídos e incertezas.

Nas últimas décadas, Redes Neurais Artificiais (RNAs), especialmente as arquiteturas do tipo *MultiLayer Perceptron* (MLP), vêm se consolidando como ferramentas robustas na modelagem de sistemas complexos e na resolução de problemas inversos (MALIK; MUHAMMAD; WAHEED, 2024; MURAVYEV *et al.*, 2021). Com capacidade de aprendizado e generalização a partir de dados, as redes MLP podem ser treinadas para reconhecer padrões e prever comportamentos mesmo em sistemas altamente não lineares e multivariados (JORDAN; MITCHELL, 2015). Essa capacidade torna as RNAs ideais para aplicações onde os métodos tradicionais encontram limitações, como é o caso da cinética química heterogênea. Esta tese irá abordar o estudo da cinética em duas áreas: análise térmica e combustão em motores de combustão interna (MCI).

A análise térmica, com destaque para a Termogravimetria (TG), constitui uma ferramenta fundamental para caracterizar materiais sob aquecimento e atmosfera controlados (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2005). É uma análise que possui diversas aplicabilidades acadêmicas e industriais, uma vez que é possível a elucidação de mecanismos de reações de decomposição, desidratação, oxidação, combustão, pirólise, mudança de fase e polimerização (BROWN; GALLAGHER, 2011). Também é possível avaliar a estabilidade térmica do material, sua pureza, tempo de meia vida e se este apresenta

características de um combustível (VÁRHEGYI *et al.*, 2009; VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011).

O estudo da cinética busca medir e parametrizar a evolução dos processos térmicos. Estes podem ser caracterizados em função do tripleto cinético - fator pré-exponencial, A, energia de ativação, E_a, e modelo de reação, $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$. O fator pré-exponencial e energia de ativação possuem uma forte correlação e são usados para justificar a estabilidade térmica (VYAZOVKIN, SERGEY, 2021). Além disso, a definição do modelo de reação é imprescindível para obter percepções mecanicistas sobre o processo térmico e melhorar a confiabilidade nos valores obtidos para os outros parâmetros (SCHICK; VYAZOVKIN; KOGA, 2008). No entanto, a caracterização cinética de processos térmicos, especialmente em condições não isotérmicas, é marcada pela complexidade de mecanismos multietapa e pela sobreposição de reações, dificultando a aplicação direta de modelos tradicionais.

Além dos desafios associados à análise térmica de materiais, a compreensão da cinética de combustão em MCI é fundamental para otimizar a eficiência energética e reduzir emissões de poluentes. A dinâmica da combustão, governada por processos físico-químicos altamente complexos e sensíveis às condições operacionais, exige modelos cinéticos capazes de representar adequadamente a realidade dos motores. A determinação do tripleto cinético neste contexto possibilita o desenvolvimento de descrições mais compactas e eficazes da combustão, reduzindo a necessidade de utilizar mecanismos extremamente detalhados com centenas de reações e espécies químicas, o que, por consequência, diminui significativamente a demanda por poder computacional. Nesse cenário, o avanço metodológico proposto nesta tese configura uma contribuição relevante para os setores automotivo e energético, alinhando-se às exigências contemporâneas por eficiência e sustentabilidade.

1.2- Objetivos

O objetivo geral desta tese é desenvolver e aplicar uma metodologia baseada em redes neurais artificiais do tipo *MultiLayer Perceptron* (MLP) para a resolução de problemas inversos em cinética química. Esta será uma RNA que atribui significado físico-químico a todos seus pesos e neurônios.

Os objetivos específicos são:

1. Desenvolver uma rede MLP capaz de combinar modelos cinéticos clássicos e interpretar a contribuição de cada um na descrição do processo experimental de dados de Termogravimetria não isotérmica.
2. Validar a metodologia utilizando dados simulados e aplicá-la a materiais de relevância científica e tecnológica.
3. Adaptar a metodologia para tratar dados de fração de massa queimada (MBF) obtidos em motores de combustão interna.
4. Explorar a viabilidade de se obter o tripleto cinético a partir dos dados de MBF, criando uma abordagem alternativa e eficiente para estudos de combustíveis.
5. Avaliar a aplicabilidade da abordagem no estudo da cinética de combustão de combustíveis comerciais (gasolina Regular e Premium).
6. Consolidar os resultados por meio da publicação de artigos em periódicos científicos de reconhecimento internacional.

1.3- Organização da tese

A tese está estruturada em cinco capítulos. Após esta introdução, o Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos sobre problemas inversos, cinética química e redes neurais, com destaque para a MLP. O Capítulo 3 descreve o desenvolvimento da rede para dados de TG não isotérmicos e sua aplicação em diferentes materiais. O Capítulo 4 detalha a adaptação da rede para dados de motores de combustão interna, com aplicação em combustíveis reais. Por fim, o Capítulo 5 traz as considerações finais e as perspectivas futuras da pesquisa.

1.4- Produção científica associada

Durante o desenvolvimento desta tese, a metodologia proposta resultou na publicação de 7 artigos científicos em periódicos indexados, evidenciando a relevância e aplicabilidade dos resultados obtidos. Os artigos em negrito foram os primeiros a serem publicados para cada metodologia da rede neural MLP proposta na tese.

Artigos

1. **O trabalho de dados simulados e quitosana foi publicado na forma de artigo na revista Thermal Science and Engineering Progress em**

2022 com o nome “Multilayer perceptron neural network applied to TG dynamic data of biopolymer chitosan–A robust tool to study the kinetics of solid thermal decomposition” de autoria de Natalia R.S. Araujo (UFMG), Rita C.O. Sebastião (UFMG), Maria Betânia Freitas-Marques (UFMG, FAMINAS), Wagner N. Mussel (UFMG), Maria Irene Yoshida (UFMG), Luciano S. Virtuoso (UFAL). Acesso por: https://doi.org/10.1016/j.tsep.2022.101490

2. O trabalho sobre nitróxidos foi publicado na forma de artigo na revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetry em 2022 com o nome “Characterization and thermal decomposition kinetic study of promising antioxidante nitroxides” de autoria de Camila S. França (UFRN), Dayanne L. Porto (UFRN), Joadir H. S. Junior (UFRN), Ana P. B. Gomes (UFRN), Alessandro K. Jordão (UFRN), Natália R. S. Araújo (UFMG), Rita C. O. Sebastião (UFMG), Cícero F. S. Aragão (UFRN). Acesso por: https://doi.org/10.1007/s10973-022-11701-0
3. O trabalho de óxido de grafeno foi publicado na forma de artigo na revista Thermochimica Acta em 2023 com o nome “Shedding light on the mechanism of graphene oxide thermal decomposition: A kinetic study using isoconversional method and artificial neural network” de autoria de Izadora R. S. Menezes (Shinshu University, Tokyo), Natalia R. S. Araujo (UFMG) Bárbara C. R. Araújo (UFMG), Toshio Sakai (Shinshu University, Tokyo), Rochel M. Lago (UFMG), Rita C. O. Sebastião (UFMG). Acesso por: https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179454.
4. O trabalho sobre os fármacos Atazanavir e Ritonavir foi publicado na forma de artigo na revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetry em 2024 com o nome “Antiviral drugs preformulation: thermal energy effects by multilayer perceptron network approach and Hirshfeld surface Properties” de autoria Natalia R.S. Araujo (UFMG), Rita C.O. Sebastião (UFMG), Maria Betânia Freitas-Marques (UFMG, FAMINAS), Wagner N. Mussel (UFMG), Maria Irene Yoshida (UFMG), Abel A. R Júnior (Fiocruz). . Acesso por: https://doi.org/10.1007/s10973-024-13275-5.
5. O trabalho sobre compostos de coordenação com Eu^{3+} fotoluminescentes foi publicado na revista Optical Materials em 2024 com o nome ”Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent

studies of two Eu^{3+}-betadiketonate containing the 5,5′-dimethyl-2,2′-bipyridine ancillary ligand: Preparation of two efficient OLEDs devices" de autoria de Eduarda C Queiroz (UFJF), Lippy F Marques (UERJ), Giovanni R Carvalho (UFJF), Emmanuel M Gomes (UERJ), Douglas F Franco (Unesp), Welber G Quirino (UFJF), Jocelia SM Rodrigues (UFS), Ricardo O Freire (UFS), Maria B Freitas-Marques (UNIFAL), Natália RS Araújo (UFMG), Maria I Yoshida (UFMG), Rita CO Sebastião (UFMG), Carlos B Pinheiro (UFMG), Lucas OM Machado (UFMG), Flavia C Machado (UFJF). Acesso por: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115672.

6. **O trabalho sobre cinética em motores de combustão interna foi publicado na revista Fuel em 2025 com o título "Kinetic study of the combustion process in internal combustion engines: A new methodological approach employing an artificial neural network" de autoria Natalia RS Araujo (UFMG), Felipe S Carvalho (UFMG), Lucimar V Amaral (UFMG), João Pedro Braga (UFMG), Fabrício JP Pujatti (UFMG), Rita CO Sebastião (UFMG). Acesso por: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133739.**
7. O trabalho de revisão bibliográfica sobre o uso de redes neurais artificiais em análise térmica foi publicado na revista Journal of the Brazilian Chemical Society em 2025 com o título "Determination of thermal processes kinetics by artificial neural networks: a review considering isothermal and non-isothermal TG and DSC data" de autoria Rita CO Sebastião (UFMG), Natália RS Araujo (UFMG), Bárbara DL Ferreira (UFMG), Felipe S Carvalho (Caltech) e João Pedro Braga (UFMG). Acesso por: https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20250084

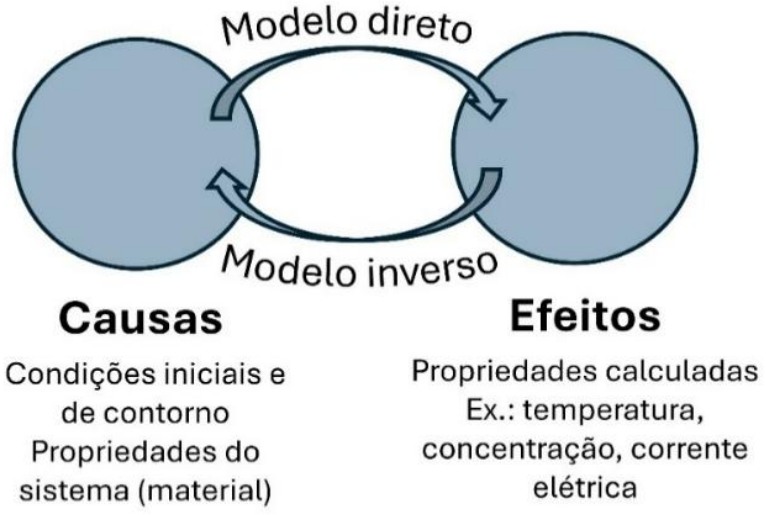
2-Fundamentos Teóricos

Existem diversos problemas inversos que podem ser resolvidos em diferentes áreas da ciência. Estes problemas, muitas vezes mal colocados, demandam ferramentas robustas para que sejam resolvidos. Este capítulo irá abordar a teoria que será a base para os demais capítulos desta tese, que serão sobre o desenvolvimento e aplicação de uma rede neural para resolver dois problemas inversos nas áreas de cinética química. O primeiro em análise térmica (capítulo 3) e o segundo em engenharia mecânica (capítulo 4).

2.1- Problemas Inversos

Resolver um problema inverso é determinar causas desconhecidas a partir de efeitos desejados ou observados (ENGL, 2007). O problema inverso refere-se ao uso dos resultados de observações experimentais para inferir os valores dos parâmetros que caracterizam o sistema e estimar dados que não são facilmente observados diretamente. Estes dados, em geral, estão associados inerentemente a ruídos e erro experimental, fazendo com que a resolução desses problemas não seja trivial. Já o problema direto requer um conhecimento preciso da causa para a determinação dos efeitos. A Figura 1 é uma representação desta definição.

Figura 1. Esquema de modelo direto e inverso considerando causas e efeitos



Fonte: Elaborada pela autora

Geralmente, é altamente desejável que um modelo matemático seja bem colocado de acordo com Hadamard (HEDAYAT; WALLIS, 1978)- o problema deve ser exclusivamente solucionável e estável, no sentido de que pequenas mudanças nas causas levem a pequenas mudanças nos efeitos. Matematicamente, é possível representar um efeito medido por resultado experimental, $g(x)$, pela equação integral de Fredholm (WING; ZAHRT, 1991):

$$g(x) = \int_a^b K(x,y)f(y)dy \tag{1}$$

Em que $K(x,y)$, é uma função conhecida definida como *kernel* e representa o dispositivo de medida. Já $f(y)$ é o sinal que precisa ser determinado e é a causa do problema definido em $[a,b]$. Para a resolução, representa-se em forma de somatório discreto a equação nos pontos $x_1, x_2, \dots, x_m$. De forma que para cada ponto i é dado por,

$$g(x_i) = \int_a^b K(x_i,y)f(y)dy \tag{2}$$

E, portanto,

$$\int_a^b K(x_i,y)f(y)dy = \sum_{j=1}^{n} K(x_i,y_i)f_j = g(x_m) \tag{3}$$

A Equação 3 pode ser representada matricialmente por $\boldsymbol{g = Kf}$.

Para um bom entendimento de $\boldsymbol{g}$ é necessário o máximo de informação possível sobre $\boldsymbol{f}$. No entanto, a determinação de $\boldsymbol{f}$, quase sempre desconhecida, é considerada um problema inverso mal-colocado, é dizer, que não segue alguma das condições definidas por Hadamard.

Em um contexto experimental, $\boldsymbol{g}$ possui erros inerentes à medida experimental. Isto é suficiente para aumentar a magnitude da solução $\boldsymbol{f = K^{-1}g}$, fornecendo uma resposta completamente incoerente ou não única. O exemplo de problema inverso que será discutido nesta tese será a recuperação dos parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais.

2.2-Cinética Química

A cinética química é um ramo da química que estuda a velocidade das reações químicas. Parâmetros como energia de ativação, fator pré-exponencial e

modelos de reação são conceitos importantes dessa área. Juntos eles compõem o tripleto cinético e podem ser utilizados para entender melhor um processo térmico, as propriedades térmicas de um determinado material e ainda prever o comportamento em condições experimentais que ainda não foram testadas.

As reações e processos físicos em fase condensada (líquidos ou sólidos) em geral ocorrem de forma heterogênea. Os reagentes não se misturam em nível molecular (reação homogênea) e, portanto, se apresentam como fases individuais. Dessa forma, estas reações ocorrem na interface entre essas fases. Se tratando de uma cinética heterogênea, a concentração efetiva é aquela na interface entre reagentes. Portanto, ao invés de apresentar a cinética em termos de concentração, ela é dada em função do grau de conversão, α. Este parâmetro indica o progresso da reação, sendo $\alpha = 0$, o início do processo estudado, e finalizado quando $\alpha = 1$. A Figura 2 representa uma reação heterogênea e sua comparação com o que seria uma reação homogênea (KOGA *et al.*, 2023).

A razão de conversão de uma reação do grau de conversão, α, no tempo t pode ser descrita de forma geral pela constante de velocidade, $k(T)$, e pelo modelo de reação, $f(\alpha)$, (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{4}$$

Sendo α calculado pela normalização de reagente perdido em relação ao reagente total. Considerando N_0, a quantidade inicial e N, a quantidade de reagente instantânea,

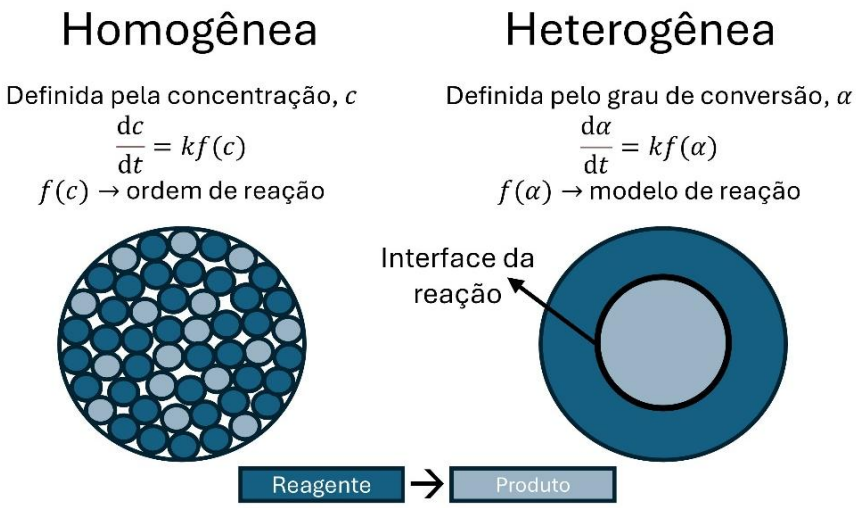
$$\alpha = {(N_0 - N)}/{N_0} \tag{5}$$

A constante de velocidade, $k(T)$, é usualmente dada pela equação de Arrhenius,

$$k(T) = Aexp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{6}$$

Em que A, é o fator pré-exponencial, E_a, a energia de ativação, R, a constante universal dos gases e T, a temperatura.

Figura 2. Representação de reações homogêneas e heterogêneas.



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de Koga et al. (2023)

2.2.1- Metodologia isoconversional para cálculo da energia de ativação

O processo térmico pode ocorrer de modo isotérmico, $T = const$, ou não isotérmico, $T = T(t)$. Para condições não isotérmicas, uma condição experimental controlada de temperatura pode ocorrer pelo aquecimento da amostra com razão de aquecimento constante, $\beta = \frac{dT}{dt} = const.$ (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

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, tomando o logaritmo neperiano e fazendo sua derivada parcial em função de T^{-1} para um α constante,

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha \quad (7)$$

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

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln A - {E_a}/{RT}}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha \quad (8)$$

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (9)$$

A energia de ativação representa a energia mínima necessária para que a reação ocorra, é a diferença entre a energia do complexo ativado e dos reagentes. O valor da energia de ativação pode ser calculado de forma isoconversional pela equação,

$$E_a = -R\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha \tag{10}$$

Em que se é obtido um valor de energia de ativação para determinados valores de α, que pode ser resolvido seguindo diferentes tipos de metodologia isoconversional (VYAZOVKIN, S, 2015). Sendo a de Friedman a metodologia diferencial mais direta (FRIEDMAN, 1969),

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_\alpha} \tag{9}$$

Esta tese irá trabalhar com um método isoconversional integral (VYAZOVKIN, S, 1997). Neste, a partir da Equação 2 e após um rearranjo considerando uma condição $\beta = \frac{dT}{dt} = const$. Temos que,

$$\beta\frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \tag{10}$$

Rearranjando e integrando a equação temos,

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{1}{\beta}\int_0^T A(\alpha)exp\left(\frac{-E_a(\alpha)}{RT}\right)dT \tag{11}$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta}\, I(E_\alpha, T_{\alpha i}) \tag{12}$$

Em que $g(\alpha)$ representa a forma integral dos modelos cinéticos e estão representados na Tabela 1. A integral de temperatura (lado direito da equação) não apresenta solução analítica. O método de Vyazovkin utiliza uma integração numérica para resolvê-la (VYAZOVKIN, SERGEY; DOLLIMORE, 1996). Considerando β e A parâmetros independentes, os valores de E_a são determinados como uma condição de valor mínimo da função,

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq 1}^{n}\frac{I(E_\alpha, T_{\alpha 1})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha 1})\beta_i} = \text{mínimo} \tag{13}$$

Com n o número de curvas de aquecimento experimentais. Segundo o comitê de cinética da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria

(ICTAC – do inglês, *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)*, o tratamento de dados e estudo da cinética é adequado ao se realizar pelo menos três curvas com diferentes valores de β (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011).

A energia de ativação encontrada aqui deve ser considerada uma energia de ativação efetiva ou global, uma vez que não necessariamente está ocorrendo uma reação de etapa única (VYAZOVKIN, SERGEY, 2024). Na verdade, observa-se que cinéticas heterogêneas e em fases condensadas raramente ocorrem dessa maneira. Os valores retornados de energia de ativação podem estar ligados a mais de uma barreira de energia. Por esta razão, a energia de ativação determinada experimentalmente fornece geralmente informações sobre uma barreira de energia média ou global que é a barreira que corresponde à dependência real da temperatura no grau de conversão do processo medido experimentalmente. Da mesma maneira, o fator pré-exponencial e modelo de reação também irá fornecer resultados globais na sua natureza.

Uma forma de avaliar a complexidade e múltiplas reações é avaliando os valores de energia de ativação calculados pelos métodos isoconversionais. Isto porque para um fenômeno simples com única reação é esperado que a energia de ativação se mantenha constante ao longo de toda a curva de $\alpha(T)$. Em geral, o erro associado a essa grandeza é em torno de 5 a 10% (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020a). Dessa maneira, ao analisar os valores de E_a ao longo de α, caso a diferença entre os valores de E_a máximo e mínimo excedam a 20% do valor de E_a médio, Equação 14, há um forte indício de uma cinética mais complexa envolvendo multietapas.

$$E_{a_{máx}} - E_{a_{min}} > 20\% E_{a_{média}} \tag{14}$$

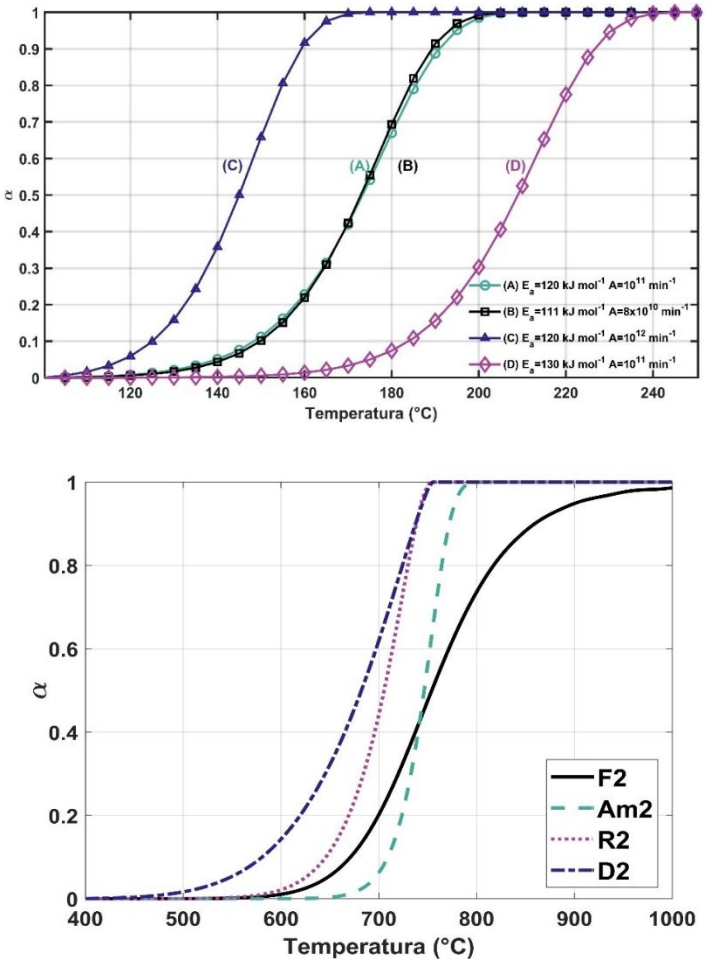
2.2.2- A importância do fator pré-exponencial, A, na descrição da cinética

Muitas vezes, a análise da cinética se restringe a apenas calcular a energia de ativação. Apesar desta abordagem ser suficiente em alguns casos, ela pode falhar em explicar corretamente a cinética de alguns materiais. A Figura 3(A) apresenta 4 curvas simuladas para uma reação de primeira ordem com diferentes pares de energia de ativação, E_a, e fator pré-exponencial, A, conforme

apresentados na legenda. O objetivo é mostrar a importância da determinação conjunta do tripleto cinético.

Observe que as curvas (A) e (B), possuem pares de energia de ativação, E_a, e fator pré-exponencial, A, diferentes, mas perfis de curvas semelhantes. Além disso, para um mesmo valor de energia de ativação, alterações no fator pré-exponencial podem levar a uma diminuição da estabilidade, curvas (A) e (C). Da mesma maneira, para um mesmo valor de fator pré-exponencial, um aumento da energia de ativação pode aumentar a estabilidade do material, curvas (A) e (D). O que mostra a importância de uma avaliação completa dos parâmetros cinéticos.

Figura 3. (A) Curvas simuladas para o modelo de primeira ordem com diferentes pares de energia de ativação, E_a, e fator de pré-exponencial, A. **(B)** Curvas simuladas com os valores $E_a = 100\ kJ\ mol^{-1}$ e $A = 10^6$ e variando o modelo cinético.



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de Vyazovkin et al. (2020)

Já a Figura 3(B) mostra 4 curvas simuladas com os valores de $E_a = 100\ kJ\ mol^{-1}$ e $A = 10^6$ fixos. A diferença está no modelo cinético considerado conforme apresentados na legenda. Esta figura mostra a importância da determinação correta dos modelos cinéticos, uma vez que estes também interferem no comportamento térmico do material.

A partir da Equação 16, é possível calcular o fator pré-exponencial a partir da inclinação da equação,

$$\beta g(\alpha) = A\, I(E_\alpha, T_{\alpha i}) \tag{15}$$

A energia de ativação e o logaritmo neperiano do fator pré-exponencial apresentam apresentam uma relação de linearidade que é decorrente do uso da equação de velocidade de Arrhenius, $\ln A = \ln K - E_a/RT$. Durante o processo cinético estudado, é possível observar graficamente quantas retas são formadas ao longo de $\alpha(T)$. Cada reta indica um evento, podendo ser este simples ou complexo, por exemplo, com reações simultâneas. A mudança de inclinação da reta é um indicador de mudança de mecanismo e um processo consecutivo (JIANG; WEI, 2018).

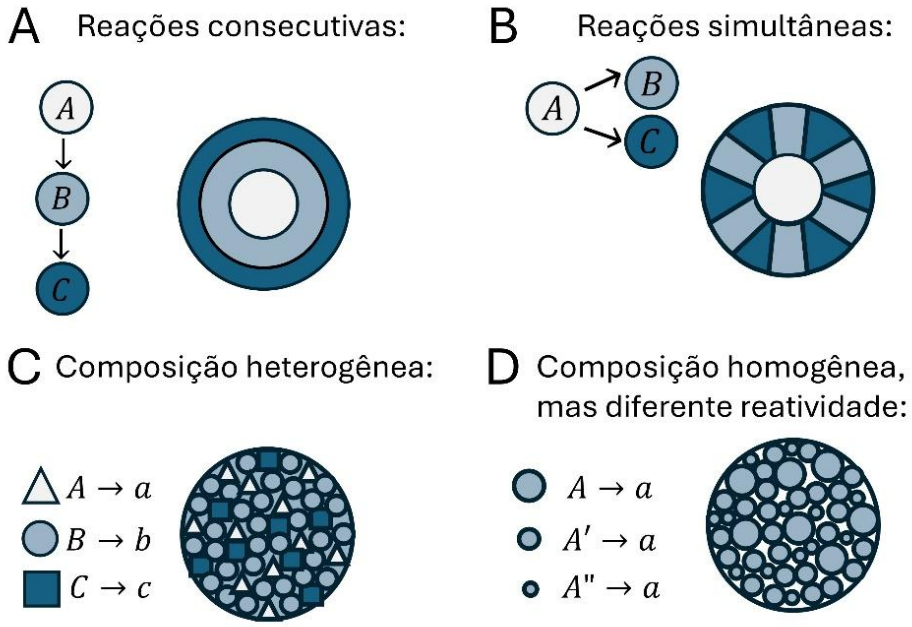
2.2.3- Os modelos de reação e reações simultâneas ou consecutivas

Os dados experimentais podem apresentar características de múltiplas reações por causas relacionadas a mecanismos de reação físico-químicos ou geométricos, assim como pela característica da amostra (KOGA, 2018; KOGA *et al.*, 2023). A Figura 4 mostra algumas representações que podem se apresentar como multietapas na fase condensada. As múltiplas reações podem ocorrer de forma consecutiva (fig. 4A) ou simultaneamente (fig. 4B). Quando reações consecutivas são suficientemente resolvidas, é possível ver esta indicação pelo dado experimental ou pelo gráfico de $\ln A \propto E_a$. Pela equação 15, é possível observar a forte correlação entre o fator pré-exponencial, A, e o modelo de reação, $f(\alpha)$. Quando possível, o ideal é separar a análise cinética entre os diferentes eventos consecutivos.

O caráter de multi reações também pode ser decorrente da característica da amostra. Caso o material seja uma mistura ou compósito, Figura 4(C), em que as reações podem estar ocorrendo simultaneamente, de forma independente ou não. Outra possibilidade é a amostra apresentar a mesma composição, mas

reatividade diferente. Exemplos são amostras com uma distribuição de tamanhos significativamente diferentes, Figura 4(D).

Figura 4. Esquema para reações em multi etapas **(A)** reação consecutiva, **(B)** reação simultâneas ou competitivas, **(C)** reações de diferentes reagentes sólidos e **(D)** reações de um reagente sólido com distribuição em tamanho de partícula ou reativamente.



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de *(KOGA* et al*., 2023)*

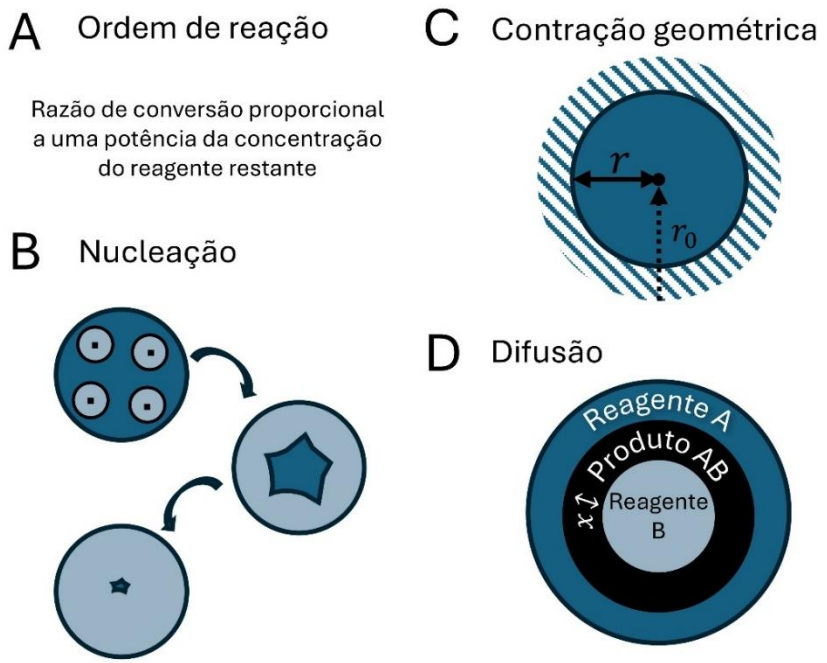
Observa-se, portanto, uma alta complexidade dos mecanismos para reações heterogêneas. Desta maneira, diversos modelos de reação foram propostos para representar idealmente as características químicas ou geométricas das reações. Os modelos trabalhados nesta tese estão apresentados na Tabela 1. Estes serão classificados em 4 grupos, Figura 5, sendo estes: ordem de reação, nucleação, contração geométrica e difusão (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011). Estes perfis de curva são mais bem observados em dados isotérmicos em que $k(T) = const.$. Isto porque para dados não isotérmicos, $k(T)$ e $f(\alpha)$ variam simultaneamente, dificultando o reconhecimento do tipo de reação do material (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

Os modelos de ordem de reação, Figura 5(A), são os modelos mais simples e são similares aos de cinética homogênea, sendo a razão de conversão proporcional a concentração do reagente. Os modelos de nucleação do tipo

Avrami-Erofeev, Figura 5(B), são modelos que preveem pontos de nucleação e crescimentos destes núcleos, considerando que a expansão dos núcleos interfere entre si. Isto ocorre por dois motivos principais: ingestão, o crescimento de um núcleo pode eliminar um ponto de nucleação em potencial, fazendo com que este nunca se desenvolva ou por coalescência, perda da interface reagente/produto quando os núcleos em crescimento se fundem, estas interferências levam a uma desaceleração da reação. O exponencial n tem relação com crescimento 1D, 2D e 3D e se os núcleos são formados instantaneamente ou ao longo do tempo.

Os modelos de contração, Figura 5(C), assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície. A razão de conversão é controlada pelo progresso da interface da reação resultante em direção ao centro do material. Por fim, os modelos de difusão, Figura 5(D), são característicos de reações heterogêneas. Neste caso, as moléculas de reagentes não estão prontamente disponíveis umas com as outras como num sistema homogêneo. No caso, a reação irá ocorrer na interface entre os reagentes pelo processo de difusão.

Figura 5. Representação esquemática para os tipos de modelos de reação ideais



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptada de (KHAWAM; FLANAGAN, 2006; KOGA; TANAKA, 2002)

Tabela 1. Modelos cinéticos bem estabelecidos na literatura para processos de decomposição térmica.

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Modelo de ordem de reação			
Primeira ordem	F1	$(1-\alpha)^1$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda ordem	F2	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)] - 1$
Terceira ordem	F3	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-R)^{-2} - 1]$
Modelos de nucleação			
Avrami-Erofeev n=2	Am2	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev n=2	Am3	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev n=4	Am4	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Modelos de contração geométrica			
Contração linear	R1	1	α
Contração cilíndrica	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Contração de volume	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Modelos de difusão			
Difusão 1D	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
Difusão 2D	D2	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)ln(1-\alpha)) + \alpha$
Difusão 3D: modelo Jander	D3	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Difusão 3D: modelo Ginstling-Brounshtein	D4	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$

2.2.4- A obtenção do modelo cinético como problema inverso

A descrição de um dado experimental a partir dos parâmetros cinéticos é considerado um problema direto. Já a obtenção do modelo cinético, considerando que a constante de velocidade segue a equação de Arrhenius, a partir de dados experimentais, pode ser expressa como um problema inverso a partir da equação,

$$\alpha_{exp}(T) = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)\, dT \qquad (16)$$

Sendo

- $\boldsymbol{\alpha_{exp}(T)}$**,** o grau de conversão obtido experimentalmente;
- $\boldsymbol{K(T,\alpha)} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, o kernel que abrange tanto os parâmetros cinéticos E_a e A que podem ser obtidos por metodologias isoconversionais, quanto β que representa uma condição experimental, como razão de aquecimento $\beta = dT/dt$;
- $\boldsymbol{f(\alpha)}$**,** o modelo de reação a ser determinado.

Este é um problema inverso mal-colocado (segundo Hadamard), pois:

- Mais de um modelo de $f(\alpha)$ pode se ajustar com um erro aceitável aos dados experimentais;
- Ruídos experimentais em $\boldsymbol{\alpha_{exp}(T)}$ amplificam-se drasticamente na solução $f(\alpha)$, tornando o problema sensível a ruídos, e gerando não unicidade.

Idealmente, apenas um modelo é escolhido para descrever a reação de interesse. A escolha é feita majoritariamente por aquele modelo que apresenta o menor erro de ajuste em relação a dados experimentais (FERREIRA *et al.,* 2018). No entanto, dependendo da amostra, o evento térmico pode ocorrer através de multietapas com reações simultâneas ou consecutivas (BURRA; GUPTA, 2019; VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020a). Dessa maneira, é necessário buscar metodologias robustas que sejam capazes de esclarecer os fenômenos físicos que ocorrem durante o processo e sejam capazes de recuperar informações precisas de $f(\alpha)$, mesmo na presença de ruídos experimentais. Este trabalho irá destacar o uso de redes neurais artificiais com foco na rede *Multilayer Perceptron* (MLP) para a resolução dos problemas químicos dos capítulos subsequentes.

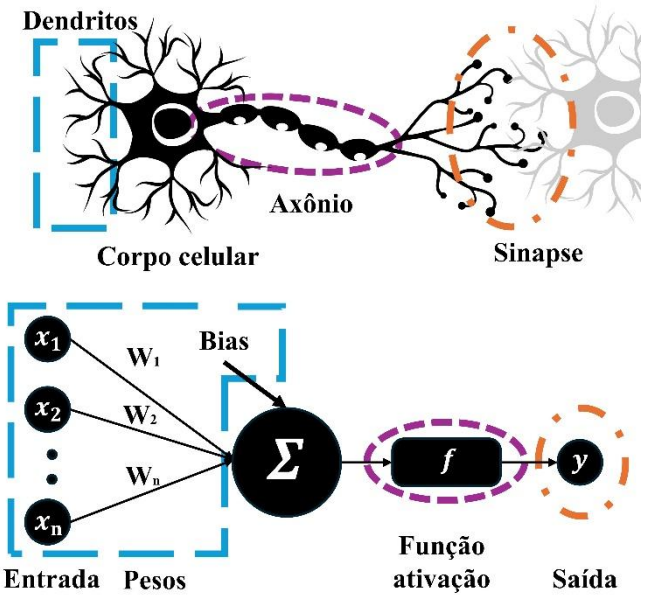
2.3-Rede Neural *MultiLayer Perceptron* (MLP)

A rede neural artificial (RNA) é uma ferramenta matemática baseada no modelo de comunicação biológica, utilizada para resolver problemas lineares e não lineares em diversas áreas da ciência e tem o neurônio artificial como unidade de processamento. (WU, YU-CHEN; FENG, 2018) Os neurônios podem estar dispostos em camadas paralelas, como no caso de uma RNA *Multilayer Perceptron* (MLP) (RUMELHART; HINTON; WILLIAMS, 1986), ou totalmente

interconectadas em uma rede neural recorrente, RNA de Hopfield (HOPFIELD; TANK, 1985). Os neurônios se comunicam unidirecionalmente por meio de conexões sinápticas. Cada conexão representa um peso que é ajustado sistematicamente de forma a minimizar uma função erro previamente estabelecida. O processo de otimização de pesos caracteriza a etapa de treinamento das redes neurais usuais.

A Figura 6 mostra uma comparação entre um neurônio artificial e um neurônio biológico. Em um neurônio biológico, os dendritos recebem sinais de outros neurônios por meio de sinapses. O sinal de entrada é processado pelo corpo celular e depois enviado através do axônio, que forma uma sinapse com o próximo neurônio. No modelo artificial, os valores da camada de entrada atuam como o sinal externo, enquanto a sinapse é representada pelos pesos. O processamento deste sinal - ou seja, a soma dos valores ponderados e a aplicação de uma função de ativação, *f* - representa o processamento que ocorre no corpo celular. Finalmente, esse sinal processado é transmitido para o próximo conjunto de neurônios por meio de sinapses, caracterizadas pelo próximo conjunto de pesos na arquitetura da RNA (HAYKIN, 2007).

Figura 6. Comparação entre neurônios artificiais e biológicos.



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de (HAYKIN, 2007) .

O modelo de RNA foi proposto pela primeira vez em 1943 pelo neurofisiologista Warren Sturgis McCulloch e pelo matemático Walter Harry Pitts Junior. Em seu

modelo, os dados de entrada, x_m, juntamente com os pesos sinápticos w_{km} são linearmente combinados pela função aditiva, Equação 17, somando também o *bias*. Dessa forma, o estado dos neurônios, u_k, é determinado e propagado quando ativado pela função de ativação f, gerando a saída y_k, Equação 18 (MCCULLOCH; PITTS, 1943).

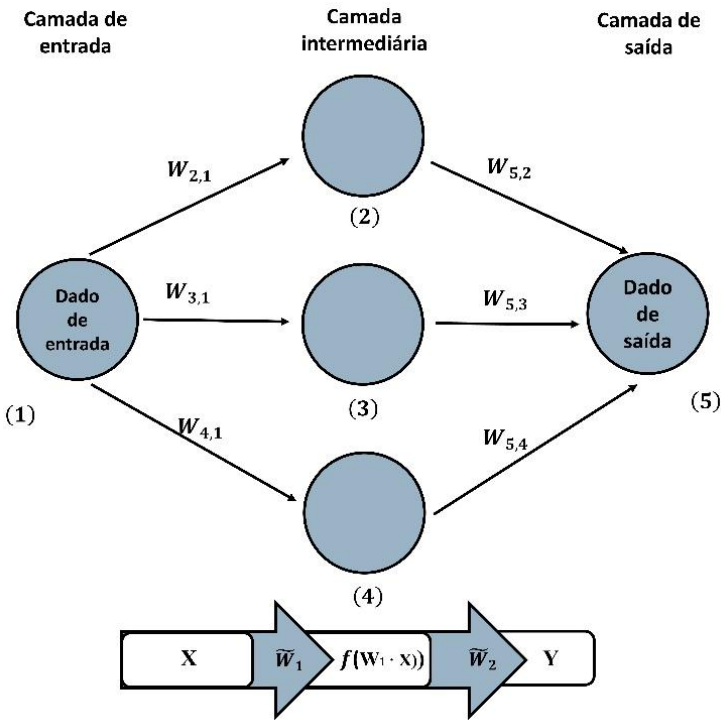
$$u_k = \left(\sum_{j=0}^{m} w_{kj} x_j \right) \tag{17}$$

$$y_k = f\,(u_k + b_k) \tag{18}$$

O termo b_k na equação 3 é o *bias*, um conjunto de parâmetros externos positivos ou negativos específicos para cada neurônio com o objetivo de aumentar ou diminuir o efeito da função de ativação. A função de ativação na Equação 18 pode assumir várias funções matemáticas, dependendo do problema. No entanto, f deve ser crescente, $\frac{\partial f}{\partial u} > 0,$ contínua e bem-comportada, como o impulso nervoso.

As redes neurais do tipo *Multilayer Perceptron* (MLP) tornaram-se amplamente utilizadas a partir da formalização do algoritmo de retropropagação do erro, proposta por Rumelhart, Hinton e Williams (1986). Nesse trabalho, os autores demonstraram como ajustar os pesos sinápticos de redes com múltiplas camadas de neurônios de forma eficiente, permitindo que essas estruturas aprendessem representações internas complexas a partir de dados de entrada. Esse avanço marcou o renascimento das redes neurais artificiais e estabeleceu as bases para grande parte das arquiteturas modernas utilizadas em aprendizado de máquina supervisionado. A RNA MLP é comumente usada no aprendizado de máquina para tarefas de aprendizado supervisionadas e não supervisionadas. A estrutura consiste em múltiplas camadas de neurônios artificiais, com cada camada conectada à próxima através de um conjunto de conexões ponderadas, Figura 7.

Figura 7. Arquitetura esquemática geral da rede neural *MultiLayer Perceptron* (MLP)



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptada de (SEBASTIÃO; BRAGA; YOSHIDA, 2004)

Os dados de entrada, que podem ser dados ou parâmetros experimentais, são fornecidos à camada de entrada, que é comumente ativada por uma função linear. Em seguida, a informação é transferida para os neurônios da segunda camada e nessa camada, eles geralmente são ativados por funções de ativação não lineares, como $\tan h(x)$ ou $sigmoidal = {}^{1}/_{1+\exp(-xt)}$, de acordo com o problema. Essa camada é chamada de oculta ou intermediária e contém um único ou vários conjuntos de neurônios. Então, a resposta da MLP é o estado dos neurônios na camada de saída e consiste em uma combinação linear de neurônios na camada anterior (HAYKIN, 2007).

O algoritmo de *backpropagation* é o algoritmo de treinamento supervisionado mais amplamente usado para treinar a rede MLP e foi proposto em 1986 por Rumelhart e McClelland (RUMELHART *et al.*, 2013). Este algoritmo permitiu superar as limitações dos *perceptrons* simples, possibilitando que as MLPs resolvessem problemas não linearmente separáveis e fossem aplicadas com sucesso em tarefas como reconhecimento de padrões, previsão e classificação.

Este método é baseado na regra Widrow-Hoff ou regra delta, que minimiza o erro na camada de saída atualizando os pesos das conexões das camadas anteriores. Para isso, as funções de ativação usadas para ativar os neurônios da rede devem ser contínuas e diferenciáveis. A função de erro E a ser minimizada e a atualização dos pesos das conexões de rede, Δw_{ji} , são mostradas nas Equações 19 e 20, respectivamente.

$$E = \frac{1}{2}\sum_{j=0}^{k}(d_i - y_i)^2 \tag{19}$$

$$\Delta w_{ji} = -\eta \frac{\partial E}{\partial w_{ji}} \tag{20}$$

Onde *k* é o número de neurônios de saída da rede, d_i é a saída desejada e y_i é a saída calculada pela rede no tempo t. Δw_{ji} é a variação do peso da conexão entre os neurônios i e j atualizada, η é a taxa de aprendizado. Quando a função de erro mostrada na Equação 19 apresentar um valor mínimo, esta será a resposta de rede aceitável.

3- Rede neural MLP para análise cinética em Termogravimetria não isotérmica

Em Termogravimetria, os dados experimentais obtidos são a variação de massa em função do tempo ou temperatura. O estudo da cinética é a obtenção do tripleto cinético ($E_a, A\ e\ f(\alpha)$), que é considerado um problema inverso. Além de ser um problema mal-colocado devido a ruídos inerentes de dados experimentais, esta é uma cinética em geral heterogênea e frequentemente associada com múltiplas reações ou eventos complexos.

O uso da Termogravimetria não isotérmica é um tópico de interesse crescente em análise térmica. Com ela, busca-se caracterizar materiais e estudar aplicações de processos estimulados termicamente. Para o tratamento cinético, as metodologias isoconversionais são as mais utilizadas: elas revelam mecanismos de várias etapas, detectam a complexidade cinética e aumentam a confiabilidade preditiva para aplicações do mundo real. Os valores de energia de ativação encontrados são considerados *model-free*, pois não demandam a definição de um modelo prévio para serem calculados. No entanto, para a descrição completa da cinética ainda se faz necessário obter A e $f(\alpha)$. A definição do modelo de reação e fator pré-exponencial não é trivial, diferentes modelos podem ajustar com um erro razoável os dados experimentais e dificultar a interpretação dos resultados. Para tanto, a adaptação dos modelos de reação para uma função de contribuição de múltiplos modelos utilizando a rede MLP desta tese vem para contribuir nesta tomada de decisão, oferecendo uma compreensão diferenciada do comportamento térmico que se ajusta às observações experimentais. Sua adaptabilidade e robustez ressaltam seu papel fundamental no avanço da pesquisa em ciências térmicas aplicadas.

3.1-Análise termogravimétrica

A análise térmica é um conjunto de técnicas que busca medir uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação em função do tempo ou da temperatura, quando esta amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (IONASHIRO;

GIOLITO, 1980). Dentre as técnicas comumente utilizadas, esta tese irá focar e discutir a aplicação de Termogravimetria (TG), técnica na qual o fenômeno físico medido é a variação de massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Esta técnica permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa dos materiais.

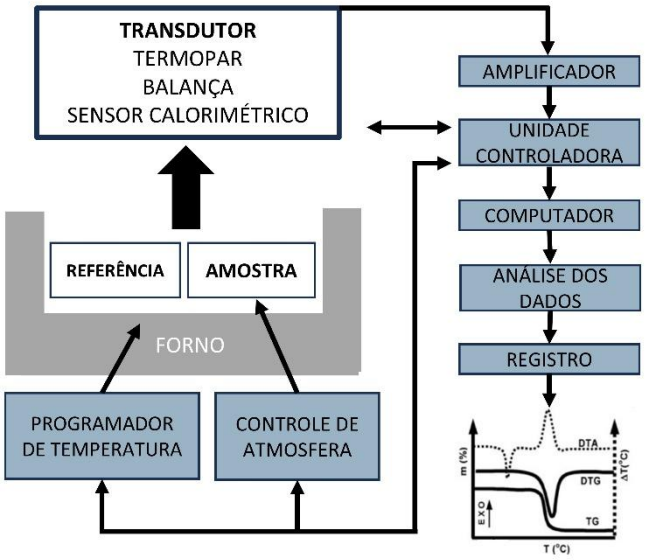
A Figura 8 representa um esquema de uma balança termogravimétrica (STORPIRTIS *et al.*, 2009). O equipamento consiste em um forno onde a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento, β, e uma atmosfera controlada. Exemplos de atmosferas podemos citar ar sintético (20% Oxigênio e Nitrogênio como quantidade complementar) ou inerte (Nitrogênio). São empregados, como transdutores: a balança (avaliação da variação da massa da amostra) e os termopares (avaliação das temperaturas da amostra e material de referência, permitindo identificar variações entálpicas).

O sinal elétrico produzido pelos transdutores é amplificado e transferido para a unidade controladora. Esta unidade também transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação, de acordo com os parâmetros (intervalo de temperatura, razão de aquecimento, tipo de atmosfera, tempo de amostragem) previamente estabelecidos. A unidade controladora tem interface com um computador que controla a operação, a aquisição e a análise de dados, bem como o registro da curva TG gerada. Estão ilustradas as curvas de Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) e de análise térmica diferencial (DTA).

Através de uma análise termogravimétrica é possível desenvolver estudos como (STORPIRTIS *et al.*, 2009):

- Identificação química de materiais
- Estabilidade térmica
- Mecanismos de cinética da decomposição térmica e de reações como desidratação, oxidação, combustão, pirólise, entre outras.
- Otimização das condições de síntese de novos materiais
- Determinação de grau de pureza ou composição química de materiais

Figura 8. Esquema representativo de uma balança termogravimétrica.



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de *(STORPIRTIS* et al.*, 2009)*

A condição do aquecimento do material pode ser programada de modo isotérmico, $T = const$, ou dinâmica, $T = T(t)$. A programação dinâmica mais comum é pelo aquecimento com razão de aquecimento constante, $\beta = \frac{dT}{dt} = const$. (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

Para qualquer condição de aquecimento no método termogravimétrico são obtidas curvas termogravimétricas, ou curvas TG, que são curvas de massa em função de T ou t. Para o estudo da cinética de um processo térmico, a massa na curva TG é convertida para grau de conversão na forma, (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011)

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} \tag{21}$$

Sendo m_0, a massa inicial, $m(t)$, a massa no tempo t, e m_f, a massa final.

A equação geral da cinética que irá descrever o processo na fase condensada (sólida ou líquida) é dada em função da constante de velocidade de Arrhenius, $k(T)$, e pelo modelo de reação, $f(\alpha)$,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{22}$$

A partir da Equação 22 e após um rearranjo considerando $\beta = \frac{dT}{dt} = const$. Temos que,

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (23)$$

Rearranjando e integrando a equação temos,

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_0^{T} exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (24)$$

Para a análise cinética, as abordagens mais utilizadas são as metodologias isoconversionais, Equação 13, e *model-fitting,* ajuste dos modelos da Tabela 1. Os parâmetros cinéticos obtidos fornecem uma melhor compreensão ou previsão em outras condições experimentais do processo térmico.

Segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC – do inglês, *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)*, o tratamento de dados e estudo da cinética é adequado ao se realizar pelo menos três curvas TG com diferentes valores de β (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011). Além disso, em VYAZOVKIN, SERGEY *et al.* (2020), outra publicação ICTAC, divulgou-se um aumento de publicações propondo metodologias que buscam considerar a natureza complexa das cinéticas estudadas em análise térmica. Dentre essas metodologias, o uso de redes neurais vem ganhando destaque para a previsão de perda de massa ou para estudo da cinética (MURAVYEV *et al.*, 2021).

3.2- Redes neurais MLP aplicadas a dados termogravimétricos

RNAs podem ser caracterizadas em três modelos: *white-box, gray-box,* e *black-box* (MURAVYEV; PIVKINA, 2016; RUDIN, 2019). Os modelos *White-box* são paramétricos e usam modelos físicos explícitos (GALVÁN *et al.*, 1996). Em análise térmica, seria a obtenção de parâmetros cinéticos usando metodologias isoconversionais ou de *model-fitting* – ajuste dos modelos cinéticos da Tabela 1 (KHAWAM; FLANAGAN, 2006; VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011). São modelos totalmente interpretáveis, mas apresentam dificuldades em resolver cinéticas mais complexas. Nos modelos *black-box,* a RNA é não paramétrica e aprende padrões de entrada e saída sem usar leis físicas (AL-YAARI; DUBDUB, 2020; BURGAZ *et al.*, 2014). Estes modelos lidam bem com ruído e não

linearidade, mas carecem de visão mecanicista e podem falhar fora de sua faixa de treinamento (GALVÁN et al., 1996).

Os modelos *gray-box* são uma combinação dos anteriores. A arquitetura da rede é híbrida e semi-paramétrica, buscando combinar teorias tradicionais de cinética com uma otimização desconhecida do processo (MURAVYEV *et al.*, 2021). Esse tipo de modelo visa alcançar um equilíbrio entre interpretação e flexibilidade, mas requer alta confiabilidade nos parâmetros e nos conjuntos de dados durante a etapa de treinamento.

Nas últimas décadas, estudos têm proposto a aplicação de redes neurais para determinar os valores de energia de ativação, fator pré-exponencial ou mecanismo (CONESA; CABALLERO; REYES-LABARTA, 2004; SBIRRAZZUOLI; BRUNEL, 1997; SEBASTIAO; BRAGA; YOSHIDA, 2003; VIEIRA *et al.*, 2020).

Como já discutido nesta tese, os processos estudados em análise térmica são marcados por mecanismos complexos, que em geral são uma combinação de etapas concorrentes, independentes ou consecutivas (KOGA, 2018; VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020a). Além disso, a determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais é considerada um problema inverso mal colocado, o que significa que pode ter mais de uma solução possível (BRAGA, JOÃO P et al., 2016b). A decisão sobre a solução certa, ou mais coerente, não deve ser tomada apenas como uma questão matemática exclusiva, da qual a melhor solução é selecionada considerando apenas o erro residual mínimo, mas sim a partir do conhecimento do pesquisador sobre o material em estudo.

Em contraste com as grandezas termodinâmicas, nenhum valor de referência para E_a pode ser encontrado na literatura. Consequentemente, uma RNA treinada usando parâmetros (ou padrões) errados pode falhar em aprender e correlacionar valores corretos dos parâmetros cinéticos com os perfis de curvas experimentais, mesmo que atinja baixos erros de ajuste durante a etapa de treinamento. Esta etapa de verificação dos parâmetros pode ser executada usando metodologias externas, como uma metodologia isoconversional (KOGA *et al.*, 2023; VYAZOVKIN, S, 1997; VYAZOVKIN, SERGEY; WIGHT, 1999).

Em relação a capacidade preditiva em outras condições experimentais, os resultados obtidos não só por uma rede neural, mas qualquer outro método, devem ser usados com cautela (VYAZOVKIN, S *et al.*, 2014). Isto porque, para um mesmo material, pode haver uma mudança significativa de mecanismo em condições experimentais diferentes das estudadas.

CONESA; CABALLERO; REYES-LABARTA (2004) desenvolveram um modelo de rede neural MLP para Termogravimetria não isotérmica para polietileno, celulose e lignina. Para o treinamento da rede, dados simulados com parâmetros cinéticos conhecidos foram utilizados. Esta foi uma abordagem a fim de superar a falta de valores de referência para E_a. No entanto, como comentado na Seção 2.2-Figura 3, diferentes parâmetros cinéticos podem gerar curvas simuladas semelhantes. Isso levanta a questão: quais parâmetros devem ser usados para simular os dados de treinamento? Todas as combinações possíveis devem ser usadas? Em caso afirmativo, como avaliar as previsões feitas pelo modelo com RNA?

Após o treinamento, foram utilizadas curvas TG em diferentes razões de aquecimento para a entrada. Quanto à camada oculta, o número de neurônios foi escolhido pelo procedimento de tentativa e erro. As saídas para esta rede neural foram os parâmetros cinéticos de energia de ativação, E_a, fator pré-exponencial, A e a ordem n da reação. O modelo demonstrou uma alta correlação entre a perda de massa e os dados previstos, mostrando o potencial das RNAs na compreensão dos comportamentos de decomposição térmica. Os autores destacaram que a arquitetura da RNA poderia ser usada para um único modelo de reação de n-ésima ordem e era boa o suficiente para materiais que apresentam comportamento muito diferente com parâmetros cinéticos. No entanto, os autores apontaram que a predição para uma cinética mais complexa ainda não era trabalhada neste artigo.

BURGAZ et al. (2014) propôs um modelo de RNA para modelar diferentes propriedades de um material e fornecer informações sobre sua formulação. Os autores investigaram o uso de redes neurais artificiais para prever a estabilidade térmica, cristalinidade e propriedades termomecânicas em diferentes proporções de composições de nanocompósitos de poli (óxido de etileno)/argila. As proporções obtidas e simuladas foram PEO – n% Argila, com $n = 0, 5, 10, 15, 20$ e

100. Os autores usaram dados de análise mecânica dinâmica (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) e fizeram uma rede para cada análise. Focando em análise termogravimétrica, o objetivo era prever os valores de temperatura de decomposição para diferentes concentrações de PEO – $n\%$ Argila. Para o treinamento da rede, uma curva experimental para cada concentração, PEO – $n\%$ Argila, com $n = 0, 5, 10, 15, 20$ e 100, foi utilizada a uma razão de aquecimento, $\beta = 10°C\ min^{-1}$. Os resultados demonstram o potencial das RNAs na análise térmica de nanocompósitos poliméricos/argila. O processo de treinamento revelou que o aumento da quantidade de dados aumenta a capacidade de modelagem da rede, além disso foram necessárias duas camadas ocultas para melhorar a precisão dos resultados. Outra opção que os autores poderiam ter seguido e que é amplamente discutida pelo ICTAC para melhorar a precisão na modelagem de dados térmicos de TG, é o uso de mais de uma razão de aquecimento (KOGA et al., 2023b; VYAZOVKIN, SERGEY et al., 2020c).A rede neste trabalho é do tipo *black-box* e, portanto, não apresenta informações sobre os parâmetros cinéticos dos dados experimentais.

ÇEPELIOĞULLAR et al. (2016) aplicou uma rede MLP com duas camadas ocultas para prever a pirólise em combustível derivado de resíduos (RDF – Do inglês, *refuse-derived fuel*). Para isso, múltiplas curvas experimentais de TG, $\beta = 5, 10, 15, 20, 30, 40$ e $50°C\ min^{-1}$, foram utilizadas para o treinamento da rede. Por fim, testaram a previsão da rede e capacidade de generalização da rede usando uma curva TG a $25°C\ min^{-1}$. Este trabalho evidencia a importância da etapa de design na arquitetura da rede neural. Ressalta-se que um modelo bom e generalizável deve ser capaz de prever dados dentro dos limites dos dados usados para a etapa de treinamento, neste caso para taxas de aquecimento entre 5 e $50°C\ min^{-1}$ e temperaturas mínimas/máximas definidas para o experimento. Os autores destacam a eficácia das RNAs na captura das características complexas de decomposição térmica do RDF e seu potencial como ferramentas de previsão em outras condições experimentais, diferentes daquelas já obtidas. Esta rede também não retorna informações sobre a cinética do material, mas se propõe a trabalhar com um material sabidamente heterogêneo que apresenta um processo térmico complexo, podendo ser

utilizada para otimizar processos de transformação de resíduos em energia e materiais heterogêneos.

MURAVYEV e PIVKINA (2016) propõem a aplicação de uma RNA para prever os parâmetros cinéticos de dados de TG simulados. Como dados de entrada são fornecidas curvas simuladas do grau de conversão, $\alpha(T)$, em função da temperatura em diferentes razões de aquecimento. Como saída a rede fornece o tripleto cinético (E_a, $\log A$ e $f(\alpha)$). Para o treinamento da RNA, foram geradas curvas simuladas em uma larga escala dos parâmetros cinéticos ($E_a = 50 - 300\,kJ\,mol^{-1},\ log\,A = 0.01 - 40s^{-1}$) e 10 modelos de reação.

Os principais resultados demonstram que a rede MLP alcança alta precisão (desempenho >99% para alguns modelos) na previsão de parâmetros cinéticos, superando os métodos tradicionais considerando apenas uma razão de aquecimento. As vantagens do uso de uma RNA incluem análise rápida, tolerância a dados ruidosos e adaptabilidade a cenários cinéticos complexos.

Para este estudo, uma ampla gama de seleção de parâmetros para gerar o conjunto de dados é uma boa prática, pois aumenta a quantidade de dados para o treinamento do modelo. Os autores mencionaram o efeito de compensação cinética ao tentar determinar o tripleto cinético nos métodos usuais e que, hipoteticamente, o uso da RNA resultaria em menor interdependência de parâmetros. No entanto, o efeito de compensação cinética ainda pode ser um problema ao gerar os dados simulados. Para todas as combinações de E_a, A e $f(\alpha)$ consideradas, seria bom ter uma análise do conjunto de parâmetros que produziriam os mesmos perfis de curvas $\alpha \times T$. Assim, embora o modelo tenha tido um excelente desempenho, a avaliação dessas previsões de parâmetros continua sendo um desafio. O uso de apenas uma razão de aquecimento como dado de entrada também pode representar um risco ao utilizar a rede em dados experimentais reais.

Uma forma de preservar a informação cinética de metodologias tradicionais aliadas com RNAs para melhor descrever o modelo de reação foi proposta por SEBASTIÃO; BRAGA e YOSHIDA (2004) para dados isotérmicos de TG utilizando uma rede MLP. Os dados de entrada é o tempo para cada temperatura de isoterma. Os pesos das camadas de entrada e a camada oculta são fixos e recebem informações da constante de velocidade. A função de ativação dos

neurônios na camada oculta é substituída por funções de modelos cinéticos de Avrami-Erofeev. Dessa forma, é possível medir a importância individual dos modelos em consideração. Para isso, a contribuição entre os modelos cinéticos é quantificada pelos pesos entre a camada oculta e a camada de saída, que são os dados experimentais $\alpha(t)$. O trabalho discute que mesmo para processos de decomposição térmica que tenham um modelo cinético dominante, outros modelos também podem ser importantes para descrever corretamente o mecanismo. A precisão dos valores calculados para $\alpha(t)$, mostrou-se maior quando comparada com os modelos separadamente. A metodologia é de aplicabilidade geral, tendo sido trabalhado com diferentes materiais e novos aprimoramentos como o aumento de modelos cinéticos na camada oculta (DE L. FERREIRA *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2018).

Estes trabalhos mostram como o uso de redes neurais podem ser utilizados para prever propriedades experimentais de materiais complexos e fornecer informações sobre os parâmetros cinéticos. Trabalhos como a rede MLP proposta por SEBASTIÃO; BRAGA e YOSHIDA (2004) são interessantes uma vez que carregam significado físico para os pesos e neurônios da rede neural trazendo mais confiança de que os resultados obtidos são coerentes experimentalmente e não só matematicamente.

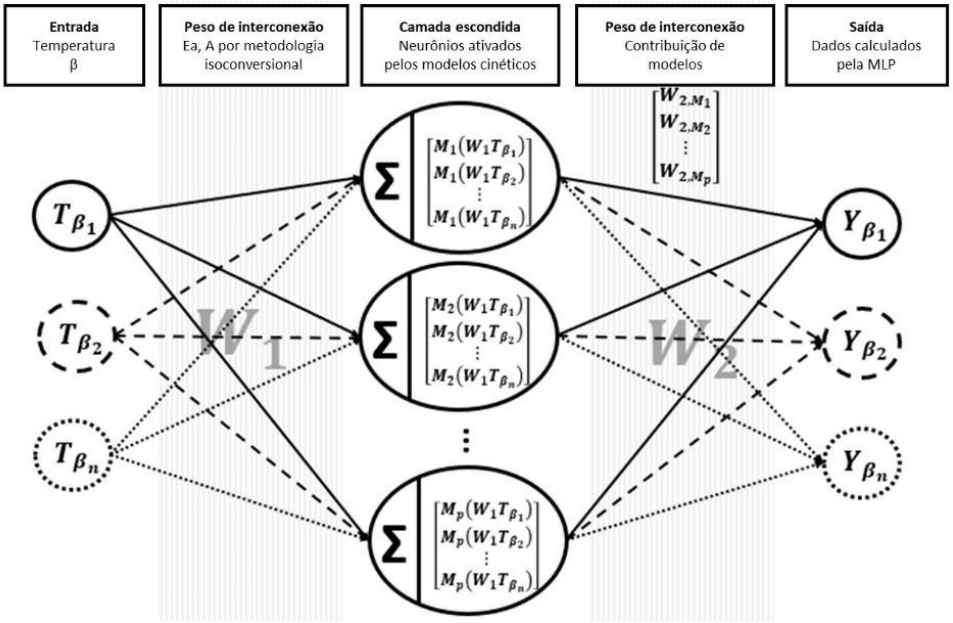
3.3 – Metodologia

3.3.1- Estudo da cinética de dados termogravimétricos não isotérmicos com rede neural MLP

Uma rede neural MLP inédita foi adaptada e validada para dados termogravimétricos não isotérmicos, ampliando assim as possibilidades do estudo da cinética. Pretendeu-se demonstrar a eficácia das redes neurais MLP na modelagem da cinética química e melhor mapeamento de reações complexas. O resultado da rede será a contribuição de cada modelo cinético para o ajuste global da curva. O programa foi escrito em MATLab®, que é um *software* com uma plataforma e linguagem de fácil entendimento para o usuário. A licença é oferecida pela UFMG para sua comunidade.

A rede proposta nesta tese foi baseada nos trabalhos de SEBASTIÃO; BRAGA e YOSHIDA (2004) e FERREIRA et al. (2018). Diferente dos trabalhos anteriores, esta abordou uma rede MLP para tratar dados de TG não isotérmicos com razão de aquecimento constante, $\beta = const$. A arquitetura dessa rede neural compreende três camadas, conforme representado na Figura 9.

Figura 9. Arquitetura de rede neural MLP para estudar cinética em dados dinâmicos de TG.



Fonte: Elaborada pela autora

A temperatura para cada grau de conversão em j razões de aquecimento, β_j, são dadas ao neurônio na camada de entrada. Os pesos de interconexão entre as camadas intermediária e de entrada, $W_{1,\mathrm{j}}$, são fixos e determinados assumindo a Equação 25,

$$W_{1,j}(\alpha) = \frac{A(\alpha)}{\beta_j} I\big(E_a(\alpha), T(\alpha)\big) \tag{25}$$

com a energia de ativação, $E_a(\alpha)$, e o fator de pré-exponencial, $A(\alpha)$, determinados pelo método integral de Vyazovkin, Equação 13, que trabalha com a minimização da integral de temperatura $I\big(E_a(\alpha), T(\alpha)\big)$.

Diferente da rede para dados isotérmicos, as entradas dos valores de E_a e A são dados em função de α e não mais como um valor médio. Isto permite que a rede trabalhe com informações já considerando uma cinética complexa, em que muitas vezes a E_a não deve ser considerada constante.

Na camada intermediária, cada neurônio assume um modelo cinético, sendo ativado pela função integrada, $g(\alpha)$, Tabela 1. O *bias* foi removido para manter a coerência física do problema. A arquitetura das redes MLP visa trazer significado físico à camada oculta. Assim, o número de neurônios é definido na camada oculta pelos p modelos cinéticos. Portanto, o estado dos neurônios na camada intermediária é definido como,

$$\widetilde{\alpha_j} = \alpha\left(W_{1,j}T_j\right) \tag{26}$$

$$\widetilde{\alpha_j} = \begin{bmatrix} \alpha_{1,D1} & \alpha_{1,D2} & \cdots & \alpha_{1,Am4} \\ \alpha_{2,D1} & \alpha_{2,D2} & & \alpha_{2,Am4} \\ \vdots & & \ddots & \\ \alpha_{n,D1} & \alpha_{n,D2} & & \alpha_{n,Am4} \end{bmatrix}_{n,p} \tag{27}$$

Assumindo todas as razões de aquecimento, β_i, uma função multi-objetiva para o erro é otimizada,

$$E = \|(\widetilde{\boldsymbol{\alpha_1}}\mathbf{W}_2 - \mathbf{y}_1)^2\|_2 + \|(\widetilde{\boldsymbol{\alpha_2}}\mathbf{W}_2 - \mathbf{y}_2)^2\|_2 + \cdots + \|(\widetilde{\boldsymbol{\alpha_l}}\mathbf{W}_2 - \mathbf{y}_l)^2\|_2 \tag{28}$$

$$E = \sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \left(\widetilde{\alpha_j}W_2 - Y_{exp,j}\right)^2 \tag{29}$$

Sendo $\mathbf{W}_2$, o vetor de interconexão dos pesos entre as camadas intermediária e de saída e, $\mathbf{y}_n$, os dados experimentais. Para resolver a Equação 29, uma regularização Tikhonov bem estabelecida foi adotada (BRAGA, J. P., 2001).

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \left(\widetilde{\alpha_j}W_2 - Y_{exp,j}\right)\widetilde{\alpha_j} = 0 \tag{30}$$

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^{l} \left(\widetilde{\alpha}_j^{\,T}\widetilde{\alpha_j}W_2 - \widetilde{\alpha}_j^{\,T}Y_{exp,j}\right) = 0 \tag{31}$$

Logo,

$$W_2 \sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^{\,T}\widetilde{\alpha_j} = \sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^{\,T}Y_{exp,j} \tag{32}$$

$$W_2 = \frac{\sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^{\,T}Y_{exp,j}}{\sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^{\,T}\widetilde{\alpha_j}} \tag{33}$$

A Figura 9 apresenta um esquema representativo da estrutura da rede MLP proposta nesta tese. O destaque e a principal motivação para a escolha da estrutura da rede MLP é a sua capacidade de deter significado físico no seu peso

de interconexão. Ele será o novo modelo cinético otimizado pele rede e trará informações sobre a contribuição de cada modelo cinético da Tabela 1 que devem ser usados para descrever um fenômeno complexo de decomposição, que não é explicado por apenas um modelo cinético.

Para medir o desempenho da arquitetura MLP, os Erros Quadráticos Médios (MSE, do inglês *Mean Square Error*) foram calculados e usados para comparar os erros de ajustes dos resultados do modelo cinético proposto pela MLP com os modelos cinéticos tradicionais da Tabela 1.

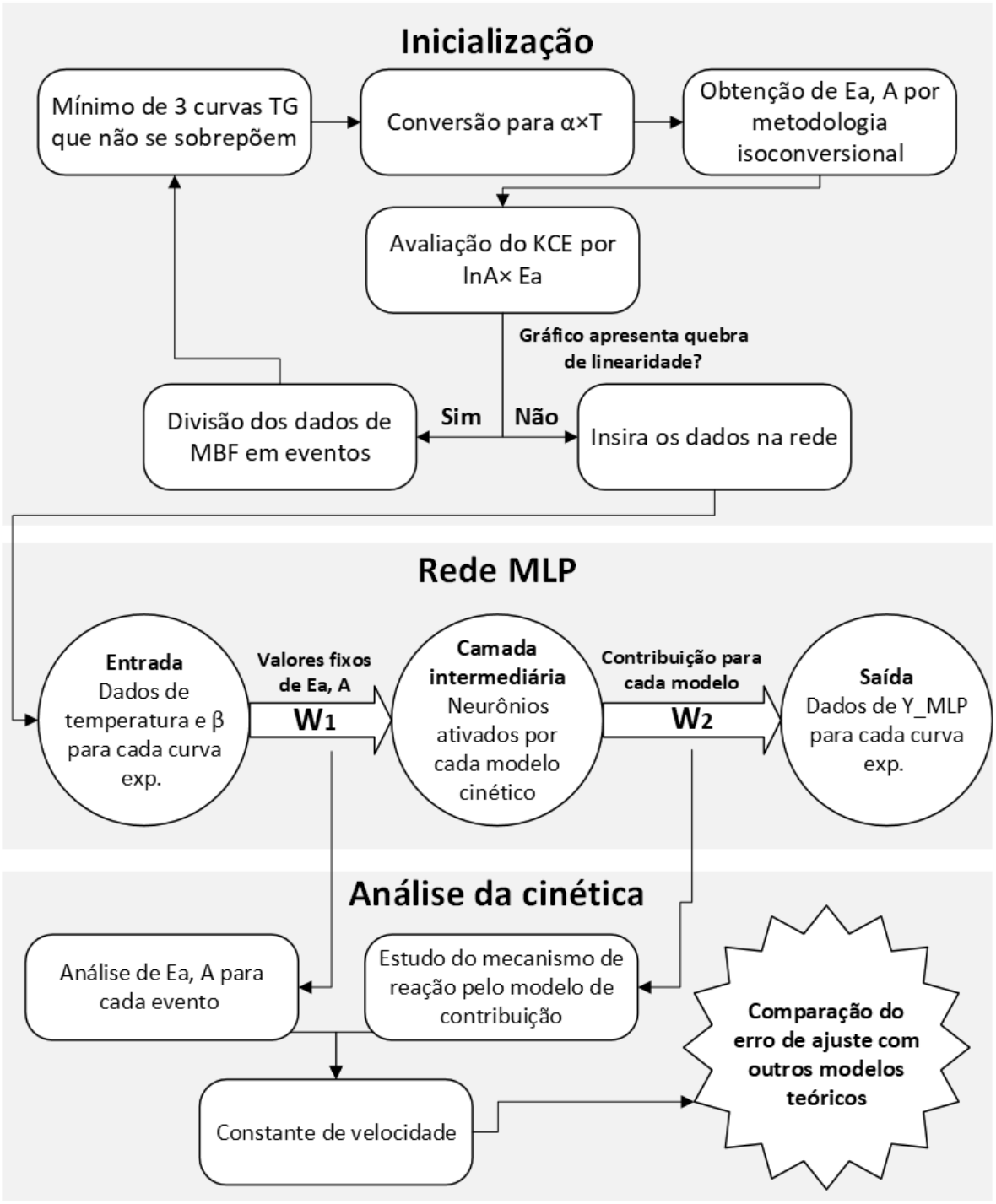
$$MSE = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{\mathrm{N}}\left(y_{\mathrm{exp,j}} - y_{calc,j}\right)^2 \tag{34}$$

Sendo N, o número total de pontos, y_{exp}, os dados experimentais em função de α, e y_{calc}, os dados previstos.

A Figura 10 apresenta um fluxograma com os principais procedimentos aplicados aos dados experimentais discutidos neste capítulo. A metodologia pode ser dividida em três etapas principais:

- Inicialização: envolve a análise preliminar dos dados experimentais e a identificação dos eventos térmicos mais relevantes;
- Aplicação da rede MLP: nesta etapa, é determinado o modelo de contribuição cinética para cada evento do processo térmico;
- Análise cinética: consiste na avaliação dos parâmetros cinéticos obtidos e na comparação com modelos tradicionais, utilizando os valores de erro quadrático médio (MSE) como critério de desempenho.

Figura 10. Metodologia para estudo da cinética de dados TG não isotérmicos com rede MLP



Fonte: Elaborada pela autora

3.3.2- Obtenção dos dados experimentais

Para a validação da rede serão utilizados dados teóricos com modelos de reação combinados, com e sem ruídos. Buscando mostrar a amplitude de sua aplicação, diferentes parcerias com grupos de pesquisa foram realizadas para variar o material de estudo: quitosana, nitróxidos, atazanavir e ritonavir e complexos de Eu^{3+} com ligantes β-dicetonados. Nesse quesito, a avaliação da cinética do fenômeno térmico destes materiais também foram novidades na literatura. As condições experimentais para cada material estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2. Aplicações em sistemas reais que foram publicados utilizando a metodologia de rede MLP proposta nesta tese. Resumo com as principais condições experimentais.

Sistema	Razões de aquecimento / $°C\ min^{-1}$	Atmosfera	Temperatura máxima / °C	Artigo publicado
Dado simulado: $0.5R2 + 0.5D2$	$5, 10, 15$ e 20	-	500	(ARAUJO *et al.*, 2022)
Dado simulado: $0.25R3 + 0.75D3$	$5, 10, 15$ e 20	-	500	(ARAUJO *et al.*, 2022)
Quitosana	$2{,}5$; $5{,}0$; $7{,}5$ e 10	N_2	600	(ARAUJO *et al.*, 2022)
Tempol	$5, 10, 15$, e 20	N_2	900	(FRANÇA *et al.*, 2022)
Atazanavir	$14, 18, 20$ e 40	N_2	500	(DE FREITAS-MARQUES *et al.*, 2024)
Ritonavir	$6, 12$ e 18	N_2	500	(DE FREITAS-MARQUES *et al.*, 2024)
Complexos de Eu^{3+} β-dicetonados	$10, 12$ e 18	Ar	500	(QUEIROZ *et al.*, 2024)

3.4 – Resultados e Discussões: Aplicações da Rede MLP em sistemas diversos

3.4.1-Dados simulados

Para testar a robustez da rede MLP desenvolvida, dados de curvas TGs foram simuladas considerando uma combinação de dois modelos. Os dados simulados foram tratados com a metodologia da rede MLP, em seguida foi avaliado se a

proporção correta entre os modelos foi recuperada e se houve influência do ruído adicionado aos dados simulados.

A contribuição de modelos cinéticos, w_i, foi realizada assumindo $\sum w_i = 1$. Os dados simulados receberam os seguintes parâmetros:

- Dado A: modelos de contribuição $0.5R2 + 0.5D2$; $E_a = 150\ kJ\ mol^{-1}$; e $A = 10^{10}\ min^{-1}$.
- Dado B: modelos de contribuição $0.25R3 + 0.75D3$; $E_a = 150\ kJ\ mol^{-1}$; e $A = 10^{10}\ min^{-1}$.

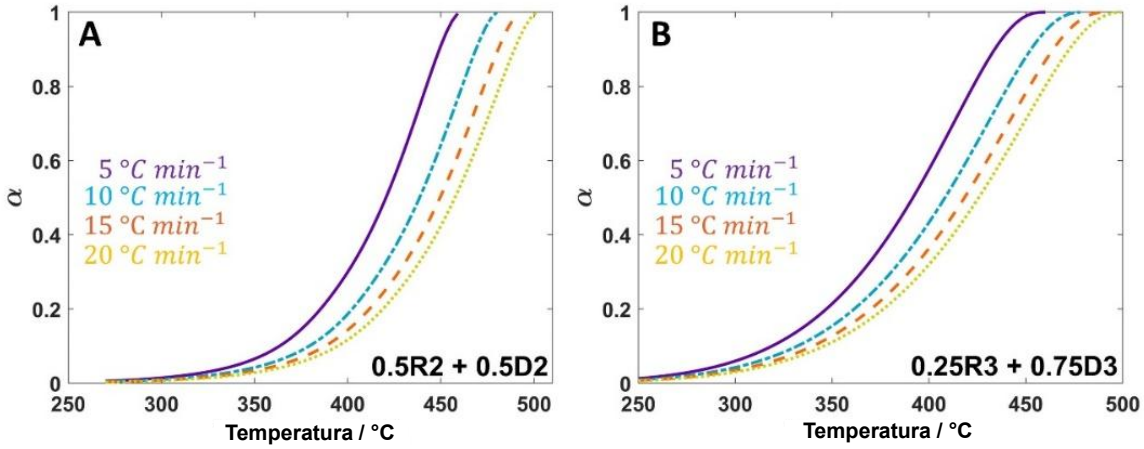
Os modelos de contração são considerados aceleratórios, pois assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do material, e a conversão prossegue a partir de um centro, com propagação linear (modelo R1), cilíndrica (modelo R2) ou esférica (modelo R3). Já os modelos de difusão representam reações em que pequenas moléculas, produtos da decomposição, permeiam a estrutura cristalina do material. Esses processos são tipicamente desaceleratórios e podem ocorrer de forma unidimensional (modelo D1), bidimensional (modelo D2) ou tridimensional (modelos D3 e D4) (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

A combinação desses modelos é relevante, pois cada um representa um mecanismo com interpretação física distinta. Além disso, os modelos de Avrami-Erofeev descrevem processos que envolvem uma fase inicial aceleratória, associada à nucleação (não necessariamente na superfície), seguida por uma fase desaceleratória. Por esse motivo, havia o interesse em verificar se o ajuste dos dados simulados conduziria à identificação de um modelo do tipo Avrami-Erofeev.

A Figura 11 mostra o conjunto dos dois dados simulados com razões de aquecimento: $\beta = 5, 10, 15$ e $20°\mathrm{C\ min^{-1}}$.

Ruídos aleatórios de 0.005 e 0.01 foram adicionados. Estes valores foram adicionados para avaliar a resistência da rede a ruídos e devido à natureza do dado experimental, uma vez que a incerteza na medida da massa na balança térmica é de 10^{-4}.

Figura 11. Gráfico de $\alpha \times T$ de dados simulados de TG dinâmico a 5 (linha completa roxa), 10 (linha de ponto tracejada azul) 15 (linha tracejada laranja) e 20 (linha pontilhada amarela) °C/min com a combinação do mecanismo **(A)** 0,5R2+0,5D2 e **(B)** 0,25R3+0,75D3.

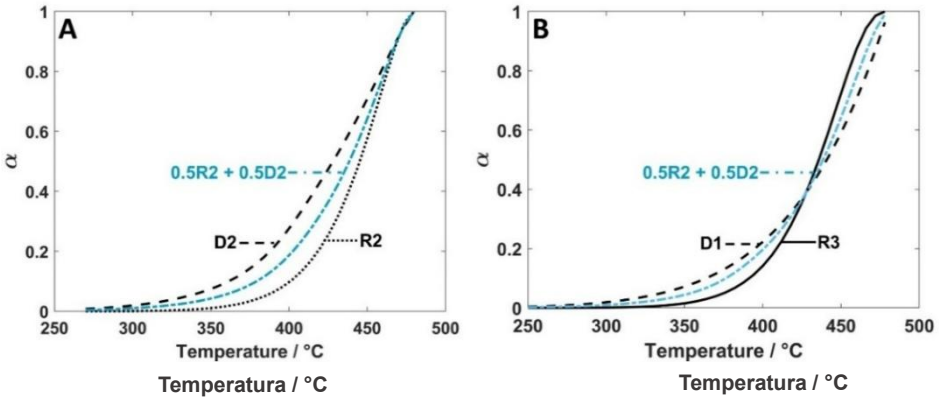


Fonte: Elaborada pela autora

Os modelos de contração assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do material e a conversão ocorre a partir de um centro, em uma direção linear (modelo R1), cilíndrica (modelo R2), e/ou esférica (modelo R3). Os modelos de difusão representam reações que geralmente ocorrem entre a estrutura cristalina do material e os produtos da reação (pequenas moléculas) permeiam a estrutura. O processo de difusão pode ocorrer de forma linear (modelo D1), bidimensional (modelo D2) e tridimensional (modelos D3 ou D4).

A Figura 12(A) mostra os modelos cinéticos individuais R2 e D2 juntamente com os dados simulados gerados a partir da combinação desses modelos, $0.5\,R2 + 0.5\,D2$. Note que os dados simulados são um intermediário entre os dois modelos. A Figura 12(B) mostra os modelos que individualmente apresentaram os menores erros de ajuste: D1 e R3, respectivamente. Nesta situação, se o pesquisador considerar um mecanismo de uma única etapa avaliando apenas o menor erro, este escolheria o modelo D1 para descrever esse sistema. O modelo D1, apesar de ter o menor valor de ajuste, não descreve corretamente os dados e não explica a física real do processo.

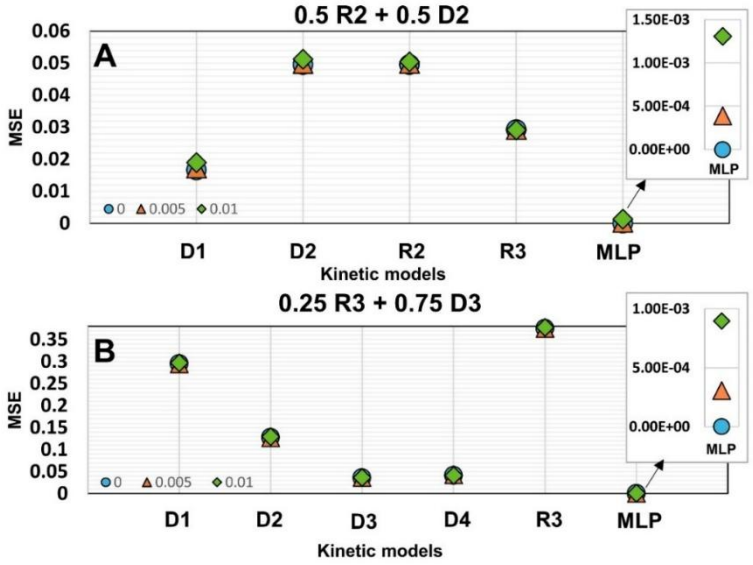
Figura 12. Gráfico $\alpha \times T$ de dados dinâmicos a 10°C/min (linha de ponto tracejado azul) e ajuste de modelos individuais **(A)** D2 (linha tracejada preta) e R2 (linha pontilhada) e **(B)** D1 (linha tracejada preta) e R3 (linha sólida preta).



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 13 apresenta o erro individual de cada modelo cinético para os dados simulados com e sem adição de ruído aleatório (apenas os modelos com os menores erros residuais). O resultado para a rede MLP também apresentou os menores valores em todos os casos, sendo dez vezes menor do que o melhor ajuste individual do modelo D1. Para os dados sem ruído aleatório adicionado, a rede MLP recuperou a solução exata.

Figura 13. Gráfico de MSE × modelos cinéticos individuais para descrever os dados simulados. Azul é o dado sem ruído, laranja é para 0,05% de ruído adicionado, e verde é para 0,1% de ruído adicionado. A inserção detalhada do resultado do MLP é para facilitar visualização.



Fonte: Elaborada pela autora

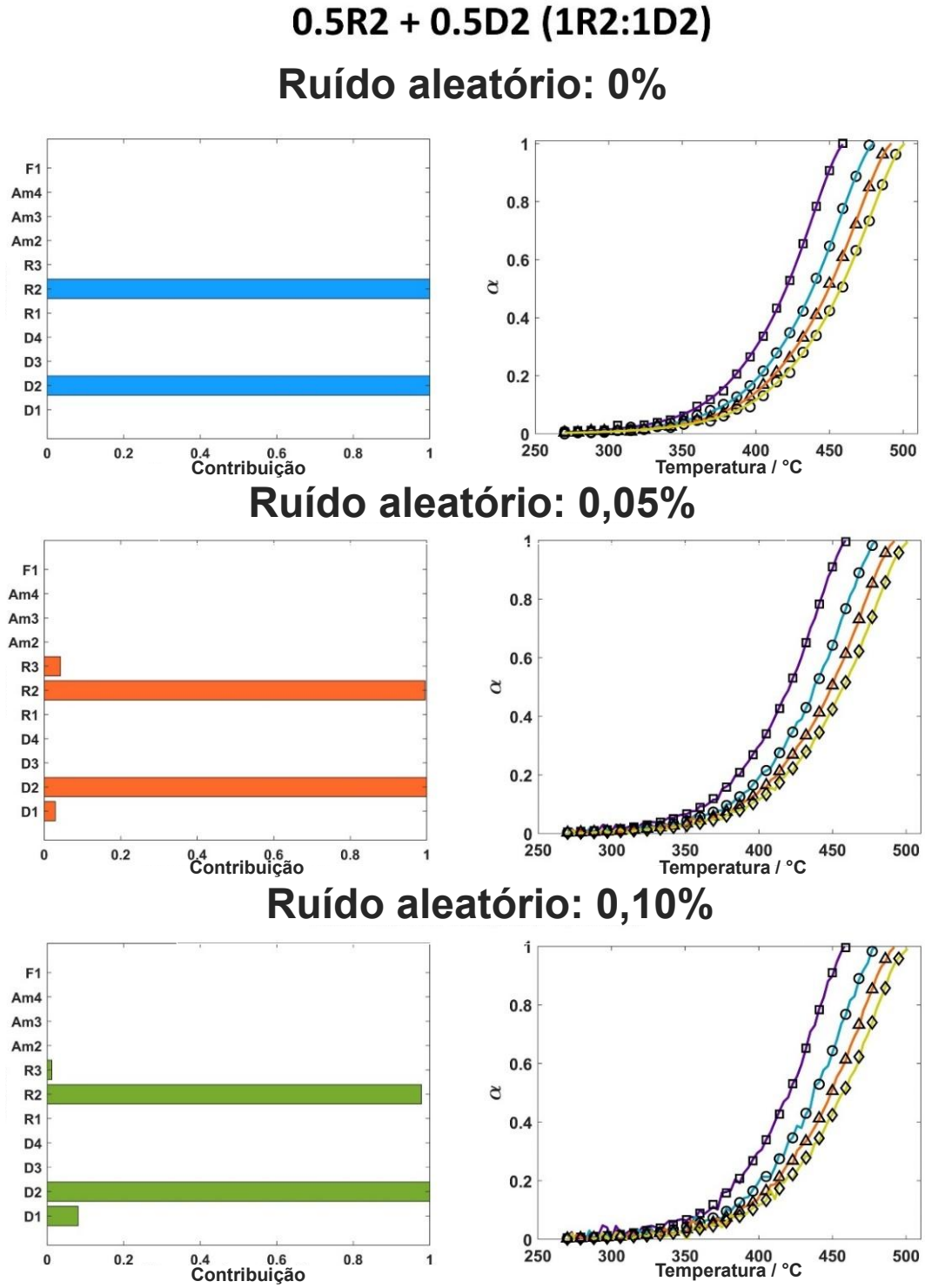
As Figuras 14 e 15 mostram a contribuição calculada pela rede MLP e os dados ajustados para $0.5\ R2 + 0.5\ D2$ e $0.25R3 + 0.75D3$, respectivamente. A rede MLP calcula a contribuição de cada modelo e preserva a proporção mesmo com o ruído aleatório sendo adicionado. Para o modelo $0.5\ R2 + 0.5\ D2$, mesmo que o erro seja menor para D1 e R3, a rede MLP recupera a taxa de contribuição como 1R2:1D2.

Observando os resultados na Figura 13 para o modelo $0.25R3\ +\ 0.75D3$, os menores erros de ajuste para modelos individuais são D3 e D4. Ambos são modelos de difusão tridimensional, que é a reação predominante no processo simulado. Assim, é coerente que o modelo de difusão 3D individual seja o que melhor descreve os dados. Na Figura 15, observa-se que a rede neural MLP recupera a proporção correta de 1:3 do modelo $0.25R3\ +\ 0.75D3$. Isso mostra que a metodologia pode ser utilizada para estudar mecanismos que ocorrem simultaneamente durante o processo térmico.

Concluindo, foi proposta e desenvolvida a estrutura de uma nova rede neural MLP para calcular o processo térmico para dados dinâmicos de TG. A rede MLP é uma ferramenta robusta que utiliza metodologias cinéticas isoconversionais bem estabelecidas e determina a contribuição de mecanismos em análises termogravimétricas. A rede utiliza E_a e A obtidos por métodos isoconversionais, como o método integral de Vyazovkin. Todos os neurônios da rede receberam um significado físico importante para descrever o evento térmico.

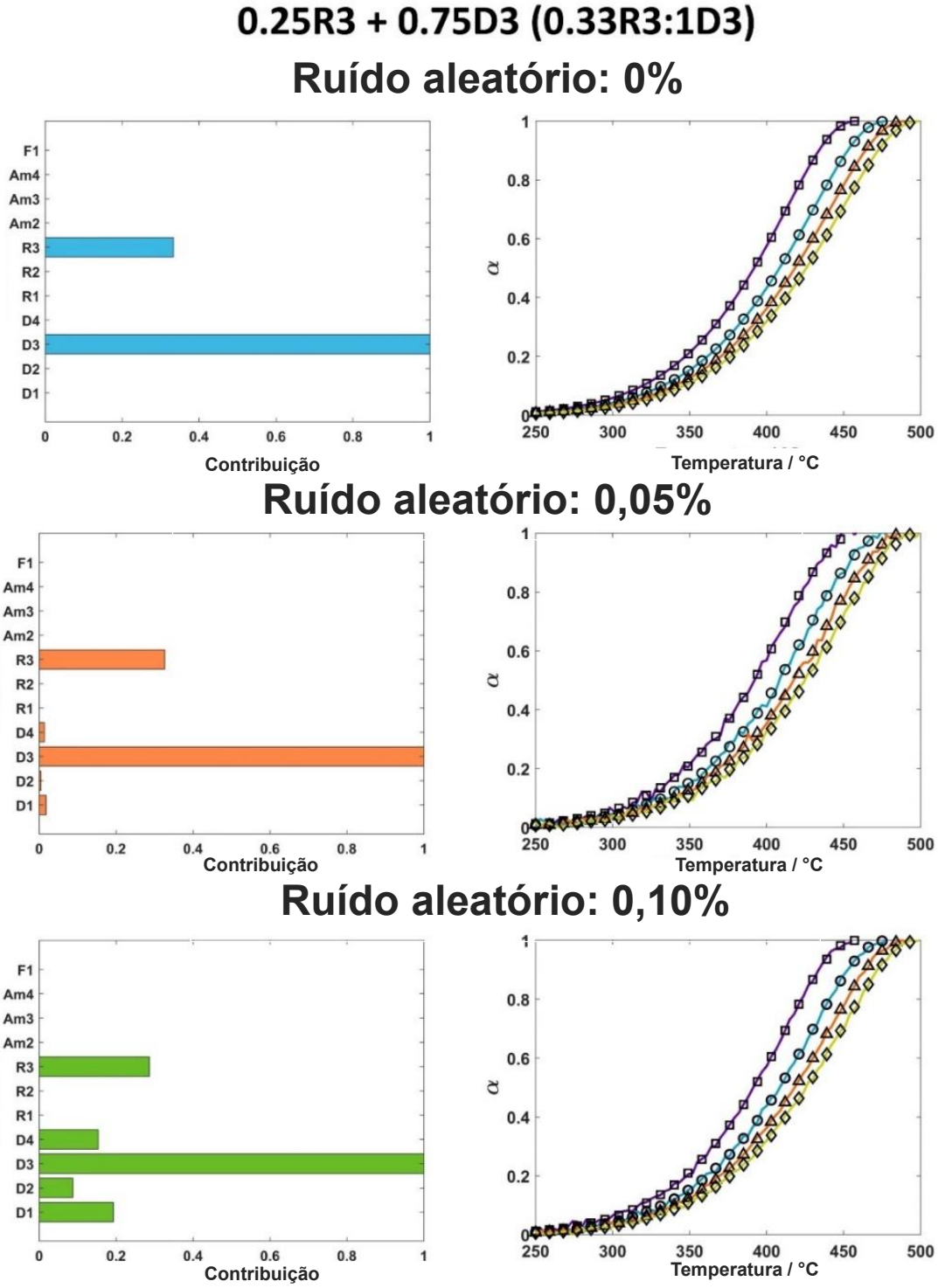
A contribuição calculada pela rede preserva a proporção de modelos cinéticos, mesmo na presença de ruído. A contribuição calculada pela rede mostra que mais importante que o erro individual, o modelo que mais contribui deve preservar a forma da curva experimental. Embora o número de neurônios na camada oculta seja pré-definido pelo número de modelos cinéticos. É necessário observar a coerência dos modelos escolhidos com o tipo de material que se deseja estudar a cinética.

Figura 14. À esquerda, o resultado do cálculo da rede MLP para cada modelo cinético e sua contribuição normalizada, à direita, o ajuste da rede neural do MLP para curvas $\alpha \times T$ dos dados simulados 0,5R2 + 0,5D2. De cima para baixo, curvas com adição de 0%, $0{,}05\%$ e $0{,}10\%$ de ruído aleatório.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 15. À esquerda, o resultado do cálculo da rede MLP para cada modelo cinético e sua contribuição normalizada, à direita, o ajuste da rede neural do MLP para curvas $\alpha \times T$ dos dados simulados 0,25R3 + 0,75D3. De cima para baixo, curvas com adição de 0%, $0{,}05\%$ e $0{,}10\%$ de ruído aleatório.



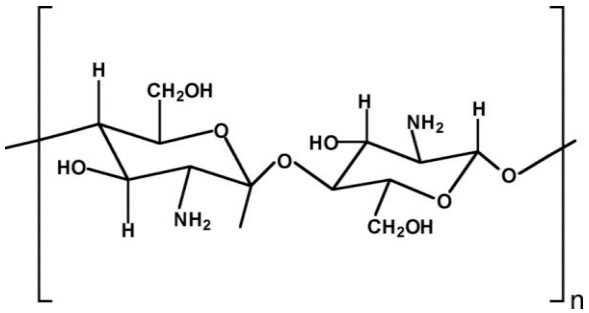
Fonte: Elaborada pela autora

3.4.2- Análise da cinética de decomposição térmica de Quitosana: determinação de mecanismo complexo

Introdução

A quitosana é um polímero natural derivado da quitina e encontrado em crustáceos e insetos (SANTOS et al., 2020). O material oferece diversas aplicações devido à sua biodegradabilidade e propriedades estruturais (YOUNES; RINAUDO, 2015). A estrutura do biopolímero está representada na Figura 16.

Figura 16. Estrutura esquemática do biopolímero quitosana.



Fonte: (ARAUJO *et al.*, 2022)

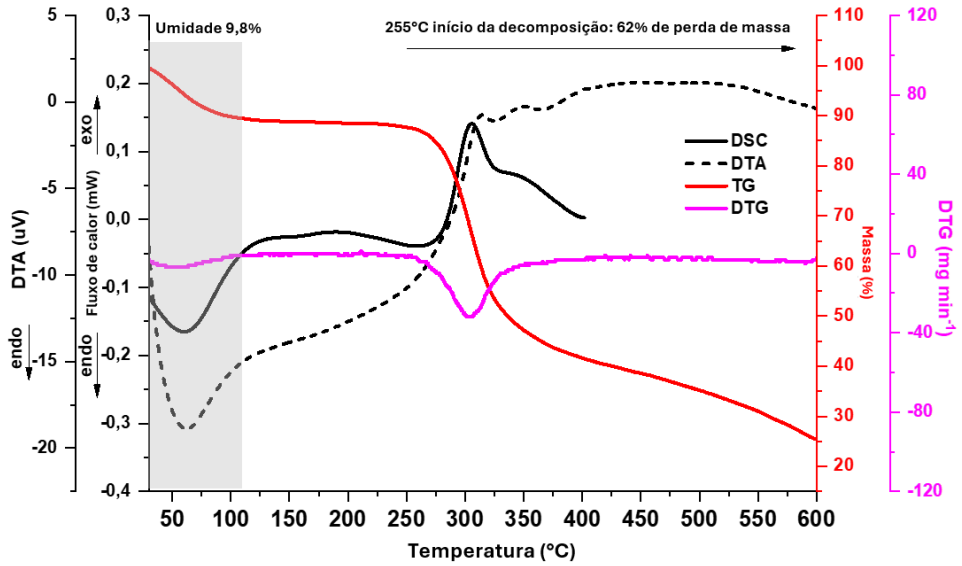
A decomposição térmica da quitosana apresenta cinética complexa, devido a degradação de seus grupos laterais e principais ligações glicosídicas em cadeia(QU; WIRSÉN; ALBERTSSON, 2000). DE BRITTO e CAMPANA-FILHO (2007) e MOUSSOUT et al. (2016) publicaram trabalhos sobre o estudo da cinética da quitosana em condições dinâmicas e relataram dificuldades em associar um modelo cinético único e ideal para descrever sua degradação. Dessa forma, a quitosana é um excelente material para demonstrar a aplicabilidade da rede MLP a dados dinâmicos e a sua capacidade de estudar a cinética de processos que envolvem reações complexas.

Neste trabalho (ARAUJO *et al.*, 2022), a decomposição térmica da quitosana foi estudada por TG e DTA. Os experimentos foram realizados simultaneamente em uma balança DTG60H (Shimadzu) em atmosfera inerte de N_2 $(50\ mL\ min^{-1})$ com cadinho de alumina contendo cerca de 2 mg de amostra, medida de forma acurada. As razões de aquecimento, β, foram $2{,}5$; $5{,}0$; $7{,}5$ e $10°C\ min^{-1}$.

Resultados e Discussão

A Figura 17 apresenta os dados dinâmicos de TG/DTG, DTA e DSC para $\beta = 10\ °\mathrm{C\ min^{-1}}$. É possível observar dois eventos distintos relacionados à decomposição térmica da quitosana. O primeiro evento, com uma velocidade máxima de conversão em torno de $56{,}80°C$, corresponde ao processo de desidratação deste polímero com uma perda de massa de $9{,}8\%$ na faixa de temperatura em torno de 40 a $120°C$. Os dados DTA (linha preta tracejada) e DSC (linha preta sólida) mostram um pequeno vale centrado na temperatura de $56{,}80°C$, o que indica um processo endotérmico, sendo coerente com a proposta de um evento de desidratação. Já a segunda etapa está relacionada à degradação térmica do polímero e começa a uma temperatura de 255 até $600\ °C$. A curva DSC mostra que o segundo estágio está centrado na temperatura de $298°C$ e parece começar através de um processo predominantemente endotérmico e, posteriormente, por um processo exotérmico. Este resultado também corrobora com a ideia de um mecanismo complexo de reação ser necessário para a decomposição da quitosana.

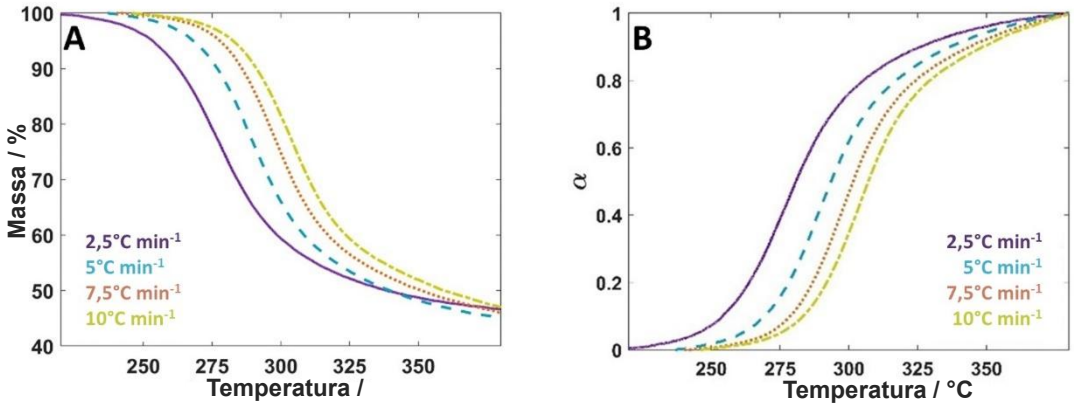
Figura 17. Dados experimentais de TG e DTA para a amostra de quitosana para $\beta = 10\ °C\ min^{-1}$



Fonte: (ARAUJO *et al.*, 2022)

Para o estudo da cinética, foram utilizadas todas as curvas TGs que podem ser observadas na Figura 18.

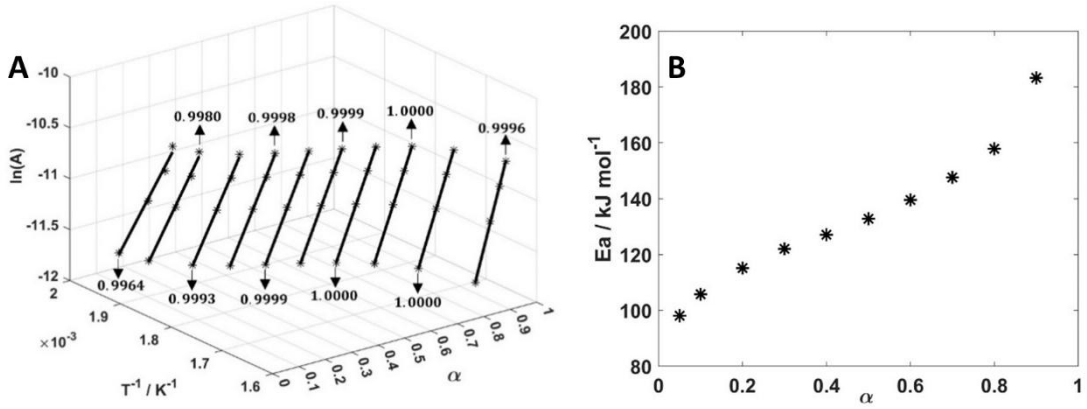
Figura 18. Dados dinâmicos em $2{,}5,\ 5,\ 7{,}5$ e $10\ °C\ min^{-1}$ **(A)** gráfico $m \times T$ e **(B)** gráfico $\alpha \times T$.



Fonte: Elaborada pela autora

Para o estudo da cinética, foi utilizada a metodologia KAS para calcular os valores de energia de ativação por grau de conversão (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011). O ajuste para cada grau de conversão está na Figura 19(A). A variação crescente da E_a ao longo do processo pode ser observada na Figura 19(B). O valor de E_a varia de $98{,}1$ a $183{,}3\ kJmol^{-1}$, o que implica na formação de um produto mais estável durante a decomposição. A energia média de ativação foi $132{,}93\ kJmol^{-1}$ e $E_{max} - E_{min} = 64\%\ E_{média}$. Seu alto valor indica que a cinética de decomposição é complexa com múltiplas reações.

Figura 19. (A) Resultado do ajuste KAS **(B)** Valores de energia de ativação ao longo do processo para a decomposição térmica da quitosana.

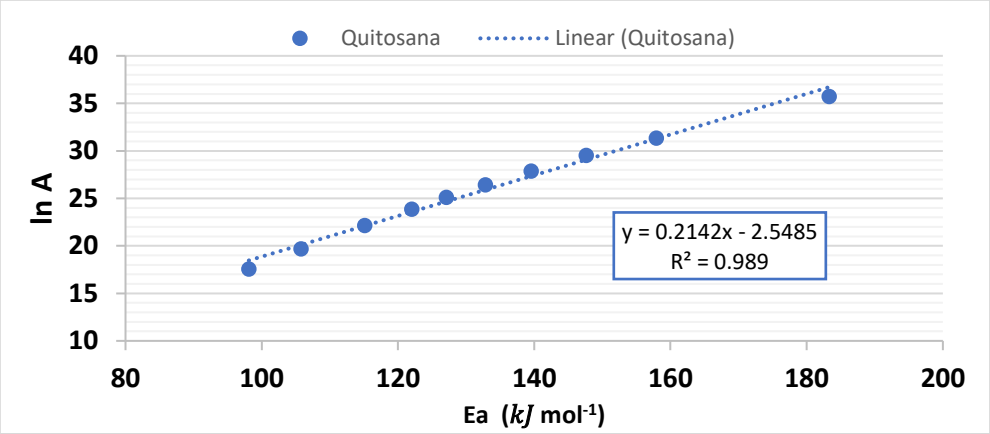


Fonte: Elaborada pela autora

Apesar da alta variação do valor de energia de ativação ao longo de $\alpha(T)$, observa-se que o gráfico de $\ln A \times E_a$ apresenta uma tendência linear, Figura 20.

Dessa forma, é possível calcular a degradação da quitosana como um evento único com múltiplas reações ocorrendo simultaneamente.

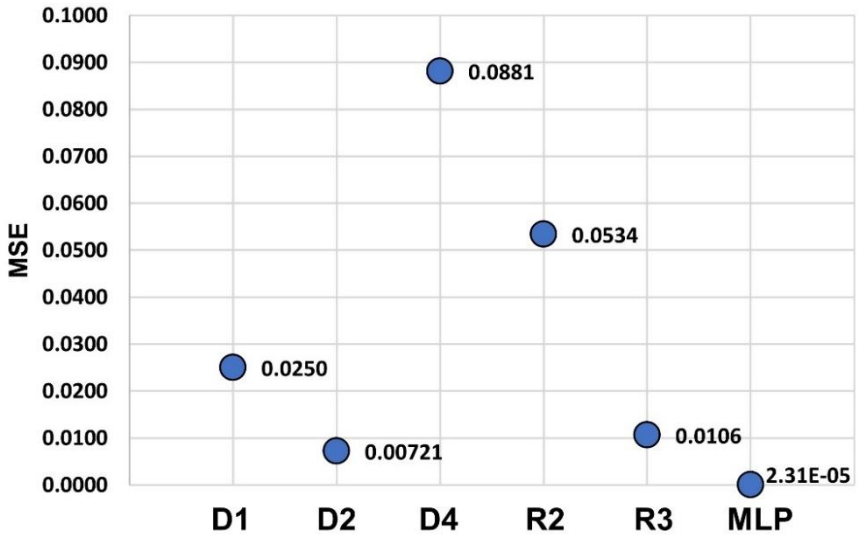
Figura 20. Efeito de compensação cinética para a quitosana e ajuste linear de $ln\,A \times E_a$



Fonte: Elaborada pela autora

Os ajustes através dos modelos cinéticos individuais e da MLP aos dados experimentais foram realizados. A Figura 21 compara os valores de MSE dos modelos individuais (apenas dos que apresentaram os menores erros residuais) e o resultado da rede MLP. Os menores erros individuais foram apresentados pelos modelos cinéticos D2 e R3 (na ordem de 10^{-3}), e a rede apresentou um erro ainda menor (na ordem de 10^{-5}).

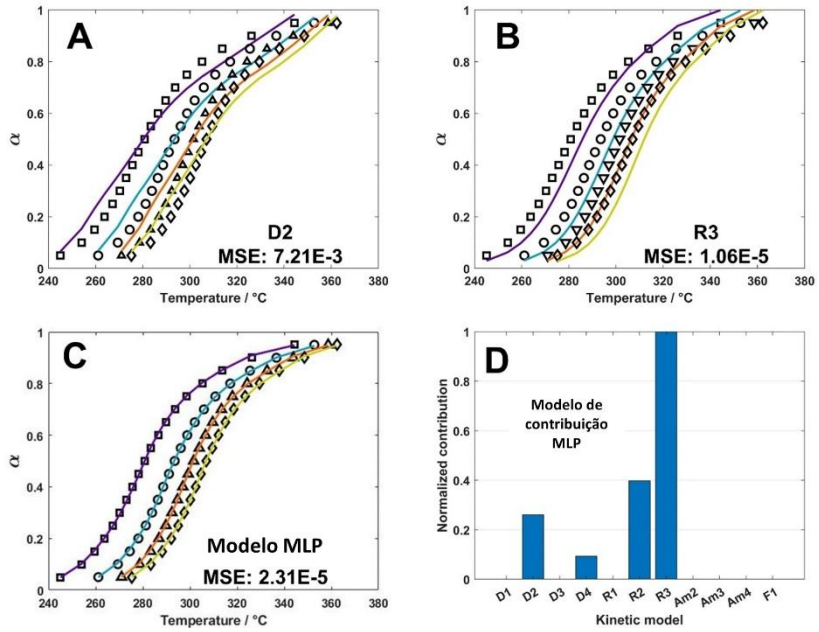
Figura 21. Erros residuais em função dos modelos cinéticos individuais que apresentaram o menor valor de erro e modelo de contribuição da rede MLP para ajustar dados de quitosana.



Fonte: Elaborada pela autora

Além de ter o menor MSE (2.3×10^{-5}) e descrever bem a curva TG, a rede MLP traz informações sobre o complexo mecanismo de degradação da quitosana. A Figura 22 mostra os ajustes dos dados experimentais utilizando os modelos D2, R3 e o modelo de contribuição da rede MLP. A contribuição dos modelos otimizados pela rede mostra uma maior contribuição do modelo R3 seguido do modelo D2, Figura 22(D). Note-se que o erro do modelo D2 (7.2×10^{-3}) é menor que de R3 (1.1×10^{-2}) e considerando estes valores, o pesquisador poderia considerar que o modelo adequado é o modelo D2. Entretanto, quando se observa o ajuste gráfico dos dois modelos, nas Figuras 22(A) e 22(B), o modelo que melhor preserva a forma da curva é o modelo R3 e, consequentemente, deve ser o modelo que tem maior contribuição para descrever o fenômeno físico, assim como é calculado pela rede MLP.

Figura 22. (A) Ajuste individual do modelo cinético D2 para os dados da quitosana; **(B)** Ajuste individual do modelo cinético R3 nos dados da quitosana; **(C)** Ajuste MLP em dados de quitosana; **(D)** Contribuição do modelo cinético determinada pelo MLP.



Fonte: Elaborada pela autora

DE BRITTO; CAMPANA-FILHO (2007) mostram que a degradação térmica da quitosana é um processo complexo com várias reações simultâneas, de modo que um único modelo cinético pode não descrever corretamente todo o processo. O mecanismo de desaceleração está associado a modelos de difusão e corresponde à decomposição dos grupos hidroxila e acetamida. O mecanismo de aceleração está associado a modelos de contração e representa a quebra da

ligação glicosídica. A partir desta análise, confirma-se que a rede MLP é uma importante ferramenta para calcular a contribuição de modelos para reações simultâneas e é adequada para a análise térmica de dados dinâmicos.

Com o fornecimento de energia para a amostra de quitosana, ocorre a desidratação do polímero, como observado na curva TG, que causa o aumento das interações intramoleculares entre os monômeros. Como a quitosana é uma camada interconectada de cadeias poliméricas, a energia fornecida também promoverá um aumento nas interações intermoleculares entre as camadas. A força de interação aumenta à medida que a decomposição dos grupos hidroxila e acetamida promovem uma interação carga-dipolo, ao invés de uma interação dipolo-dipolo no material inicial. Ao longo da estrutura tridimensional, essas interações mais fortes requerem mais energia para completar o processo de decomposição, o que explica o comportamento crescente da energia de ativação para decompor completamente o material, como visto na Figura 19(B).

A decomposição dos grupos hidroxila e acetamida pode ser relacionada com a presença da contribuição do modelo de difusão bidimensional (D2) calculada pela rede. Já a quebra da ligação glicosídica pode ser associada com a contribuição do modelo de contração de volume (R3) seguido do modelo de contração de área de superfície (R2), conforme observado na Figura 22(D). Como os modelos de contração apresentaram maior contribuição, propõe-se que a quebra da ligação glicosídica seja uma etapa lenta do processo de decomposição da quitosana, determinando a velocidade de todo o processo. Essa interpretação está de acordo com (MOUSSOUT et al. (2016), que também propõe uma combinação de modelos cinéticos de nucleação e crescimento com uma cisão aleatória iniciada pelos elos fracos da cadeia polimérica.

Conclusão

A rede neural MLP proposta foi capaz de estudar a cinética de dados dinâmicos por TG. Esta é uma ferramenta robusta que utiliza metodologias cinéticas isoconversionais bem estabelecidas e determina a contribuição de mecanismos em processos térmicos sólidos. A MLP assume aproximações de Coats e Redfern e utiliza a energia de ativação e o fator pré-exponencial obtidos pelo método isoconversional KAS (COATS; REDFERN, 1964; JAIN; MEHRA;

RANADE, 2016). Todos os neurônios da rede receberam um significado físico importante para descrever o evento térmico.

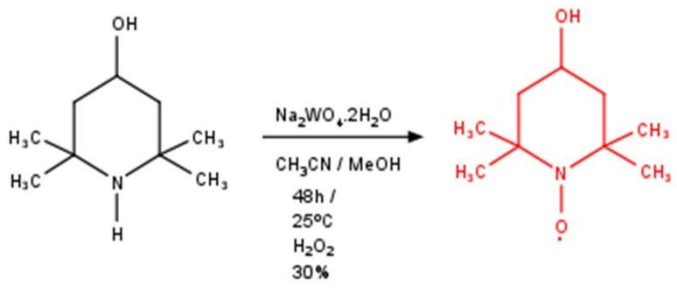
A metodologia foi aplicada com sucesso na decomposição térmica da quitosana e apresentou o menor erro de ajuste comparado aos valores dos modelos individuais. A variação da energia de ativação foi de $98{,}1$ a $183{,}3\ kJ\ mol^{-1}$, o que indica a formação de um produto mais estável. De acordo com a rede MLP, a decomposição térmica da quitosana ocorre predominantemente pelo mecanismo de contração do volume, R3, seguido pela contração de área, R2. Caso fosse considerado apenas um modelo cinético e este fosse escolhido apenas pelo menor erro de ajuste, o modelo de difusão bidimensional, D2, seria o escolhido. No entanto, a rede se mostrou uma ferramenta capaz de calcular o modelo que mais contribui baseado no formato do perfil da curva TG, o que a torna mais coerente para a descrição física do processo cinético.

3.4.3- Determinação da cinética de decomposição térmica de nitróxidos: uma importante contribuição para a indústria de cosméticos

Introdução

Os nitróxidos são uma classe de moléculas com potencial promissor na indústria cosmética devido às suas ações antioxidantes que permitem o uso no tratamento do envelhecimento cutâneo inibindo a ação dos radicais livres e, consequentemente, reduzindo os efeitos do envelhecimento cutâneo. Neste trabalho, o TEMPOL, que pertence à classe dos nitróxidos, teve sua cinética de decomposição estudada. Sua rota sintética e estrutura está representada na Figura 23.

Figura 23. Rota sintética para obtenção de TEMPOL (vermelho)



Fonte: (FRANÇA *et al.*, 2022)

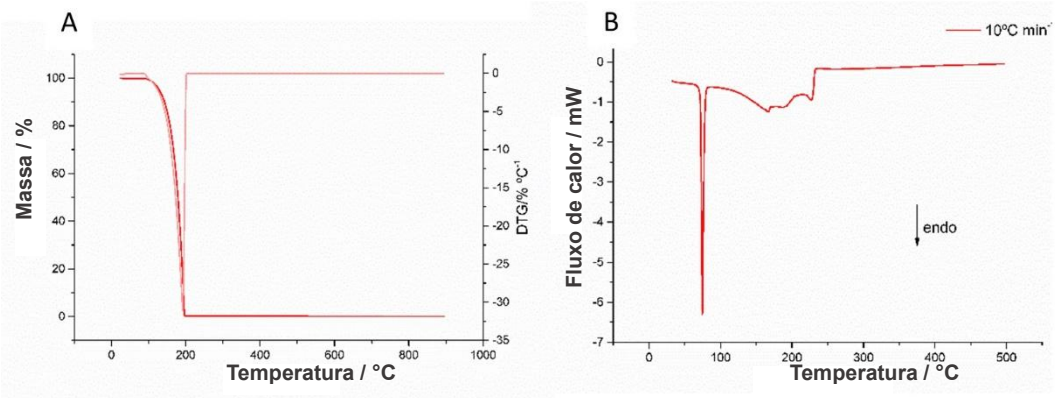
Neste trabalho FRANÇA *et al.* (2022), os experimentos foram realizados simultaneamente em uma balança 209 F1 Libra® (NETZSCH) em atmosfera inerte de N_2 $(50\ mL\ min^{-1})$ com cadinho de alumina contendo cerca de 5 mg de amostra, medida de forma acurada. As razões de aquecimento, β, foram 5, 10, 15, e $20\ °C\ min^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a 900°C. O experimento foi realizado seguindo as recomendações do Comitê de Cinética do ICTAC. O TEMPOL apresentou ponto de fusão de $72{,}2°C$, e a temperatura do início da decomposição foi de 152°C.

Também foi realizado uma análise DSC, em que a amostra foi selada hermeticamente em cadinho de alumínio contendo cerca de 2 mg de amostra, medida de forma acurada. O calorímetro utilizado foi um Q20 (TA Instruments). A amostra foi submetida a uma atmosfera dinâmica de nitrogênio a $50\ mL\ min^{-1}$, a uma taxa de aquecimento de $10\ °C\ min^{-1}$ até 500 °C.

Resultados e Discussão

A Figura 24 apresenta as curvas TG/DTG e DSC para $\beta = 10\ °C\ min^{-1}$. Para o TEMPOL, verifica-se que o composto é termicamente estável até aproximadamente 152°C, o perfil da curva DTG sugere que a decomposição ocorre com degradação em uma única etapa até aproximadamente 200°C.

Figura 24. Curvas a $10\ °C\ min^{-1}$ de **(A)** TG/DTG **(B)** DSC para o TEMPOL



Fonte: (FRANÇA *et al.*, 2022)

A curva de DSC do TEMPOL, Figura 24(B), mostrou um pico agudo endotérmico principal em torno de 72,2°C, atribuído à fusão da amostra. Há também outro evento, também endotérmico, relacionado à decomposição da amostra e oxidação da matéria orgânica e/ou produtos gasosos gerados pela decomposição térmica do material, observa-se que este pico não possui uma

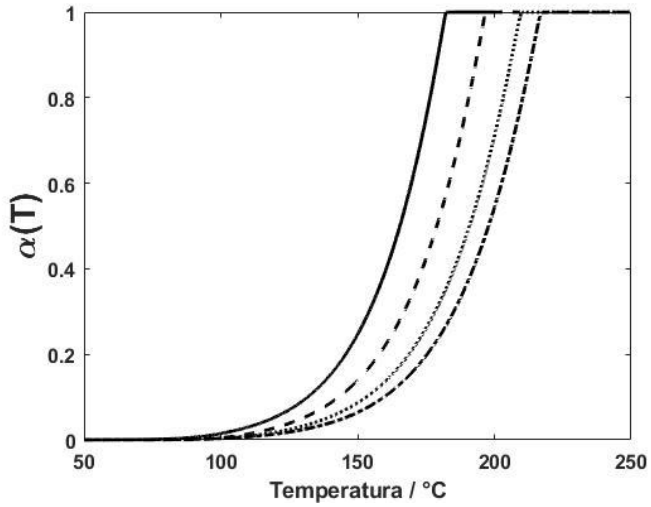
resolução bem definida, sendo aparentemente formado por vários picos menores. Os resultados da análise do DSC são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados termo analíticos obtidos pela análise DSC do TEMPOL

β (°C.min^{-1})		Evento 1	Evento 2
10	$T_{início}$	72,2	168,61
	T_{final}	77,8	230,86
	T_{pico}	73,6	208,14
	ΔH (J/g)	***120,7***	***124,1***

Para o estudo da cinética, as curvas TG a 5, 10, 15, e 20 $°C\,min^{-1}$ foram convertidas para $\alpha(T)$ e estão presentes na Figura 25.

Figura 25. Dados de grau de conversão em 5 (sólido), 10 (tracejado), 15 (pontilhado) e 20 (tracejado-pontilhado $°C\,min^{-1}$).



Fonte: Elaborada pela autora

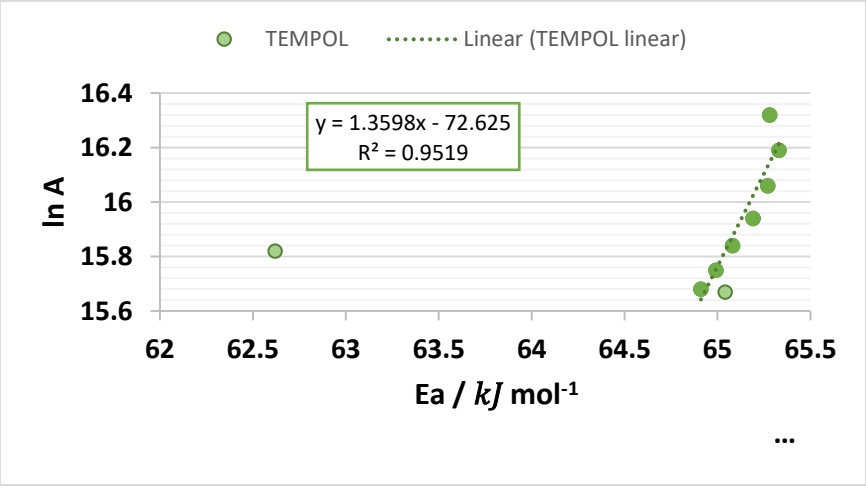
Os dados foram linearizados de acordo com o método isoconversional de Vyazovkin. A energia de ativação apresentou valores de $66{,}0\ a\ 62{,}6\ kJ\,mol^{-1}$, com variação $E_{a_{\max}} - E_{a_{min}} = 5{,}2\% E_{a_{média}}$. Esse resultado (<10%) indica que a energia de ativação e o fator pré-exponencial podem ser, a princípio, considerados constantes ao longo do processo, podendo ser representados pelo valor médio. Esses resultados juntamente com o MSE do ajuste estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4. Energia de ativação, fator pré-exponencial e MSE de erro, em função do grau de conversão.

α	E_a $(kJ\ mol^{-1})$	$ln\ A$ (min^{-1})	MSE
0,05	65,99	15,96	$5{,}36E-2$
0,1	65,04	15,67	$6{,}08E-2$
0,2	64,91	15,68	$5{,}83e-2$
0,3	64,99	15,75	$5{,}64E-2$
0,4	65,08	15,84	$5{,}61e-2$
0,5	65,19	15,94	$5{,}61e-2$
0,6	65,27	16,06	$5{,}63E-2$
0,7	65,33	16,19	$5{,}62E-2$
0,8	65,28	16,32	$5{,}63E-2$
0,9	62,62	15,82	$6{,}94E-2$
Média	$64{,}97 \pm 0{,}77$	$15{,}93 \pm 0{,}05$	

Analisando o gráfico de $\ln A \times E_a$, Figura 26, nota-se uma linearidade para $0{,}2 < \alpha < 0{,}7$. As extremidades podem ser indícios de outros eventos com valores de energia de ativação próximos ou ruído experimental que é comum para a metodologia isoconversional. Visto que a energia de ativação, na teoria, pode ser tratada como um valor médio, a degradação do TEMPOL será tratada como um evento único, mas com a atenção que é possível reações simultâneas estarem ocorrendo.

Figura 26. Efeito de compensação cinética para o TEMPOL e ajuste linear de $ln\ A \times E_a$ para $0{,}2 < \alpha < 0{,}7$



Fonte: Elaborada pela autora

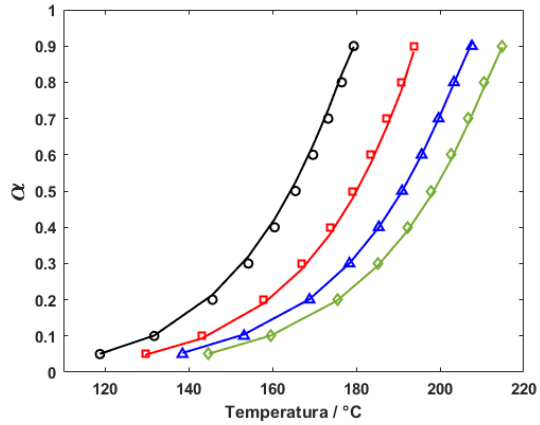
A Figura 27 apresenta os resultados da MLP para descrever os dados experimentais. A função multiobjetiva, Equação 29, foi assumida e o mecanismo foi determinado considerando as quatro curvas TG. A Tabela 5 mostra o erro residual de cada modelo cinético individual juntamente com os resultados da rede MLP. Pode ser observado a partir desses resultados, a superioridade da rede MLP para descrever os dados experimentais é evidente. Nesta metodologia, o processo de etapa única é considerado seguindo um mecanismo composto por diferentes modelos cinéticos.

Tabela 5. Erro residual para modelos cinéticos individuais e para o MLP ajustar os dados experimentais do TG sendo $\beta_1 = 5\ ℃\ min^{-1}$ $\beta_2 = 10\ ℃\ min^{-1}$ $\beta_3 = 15\ ℃\ min^{-1}$ $\beta_4 = 20\ ℃\ min^{-1}$

Modelo	β_1	β_2	β_3	β_4
D1	0,3289	0,1904	0,2506	0,2188
D2	0,5025	0,4031	0,5079	0,4569
D3	0,0145	0,0042	0,0052	0,0033
D4	0,3286	0,1902	0,2505	0,2186
R1	0,2612	0,1245	0,1768	0,1389
R2	0,2175	0,1226	0,1621	0,1414
R3	0,5410	0,3821	0,4520	0,4184
Am4	0,9806	1,2420	1,1110	1,1844
Am3	0,6279	0,6249	0,6245	0,6262
Am2	0,5121	0,7168	0,6130	0,6690
F1	0,1618	0,2638	0,2115	0,2393
MLP	0,035	0,0033	$1{,}2557E-4$	$9{,}0599E-4$

A Figura 28 apresenta a contribuição de cada modelo cinético calculado pela rede MLP, sendo os modelos F1 e D3 os de maior contribuição. Esse resultado corrobora as análises DSC e TG, uma vez que o TEMPOL se funde antes da decomposição, o processo F1 descreve adequadamente o processo como um modelo cinético de primeira ordem. O modelo D3 sugere que a decomposição térmica ocorre com a difusão do material, provavelmente do centro para a superfície do material, na interface entre o reagente e os produtos de decomposição térmica.

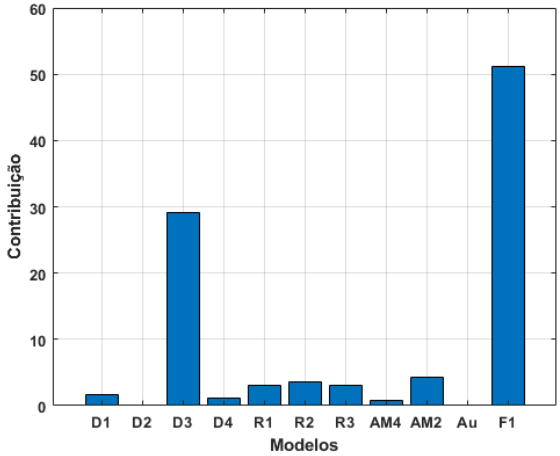
Figura 27. Dados de grau de conversão (linha sólida) e os resultados da MLP (símbolos) em 5 (preto e círculo), 10 (vermelho e quadrados), 15 (azul e triângulo) e 20 (verde e diamante) $°C\ min^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora

Em relação aos dados térmicos, a primeira derivada das curvas TG sugere apenas uma etapa de decomposição para TEMPOL e verifica-se após análise das curvas TG/DTG que o composto é termicamente estável até aproximadamente $152°C$, seguido pela sua total degradação. O DSC mostrou um pico endotérmico relacionado ao processo de fusão que ocorreu a $72{,}22°C$ para o TEMPOL, ou seja, antes de iniciar sua decomposição. O estudo cinético confirmou que o processo de decomposição térmica pode ser descrito como uma única etapa com energia de ativação de cerca de $65\ kJ\ mol^{-1}$ e com um mecanismo governado principalmente pelos processos F1 (primeira ordem) e D3 (difusão tridimensional).

Figura 28. Contribuição de modelos calculada pela rede MLP para o processo de decomposição térmica TEMPOL.



Fonte: Elaborada pela autora

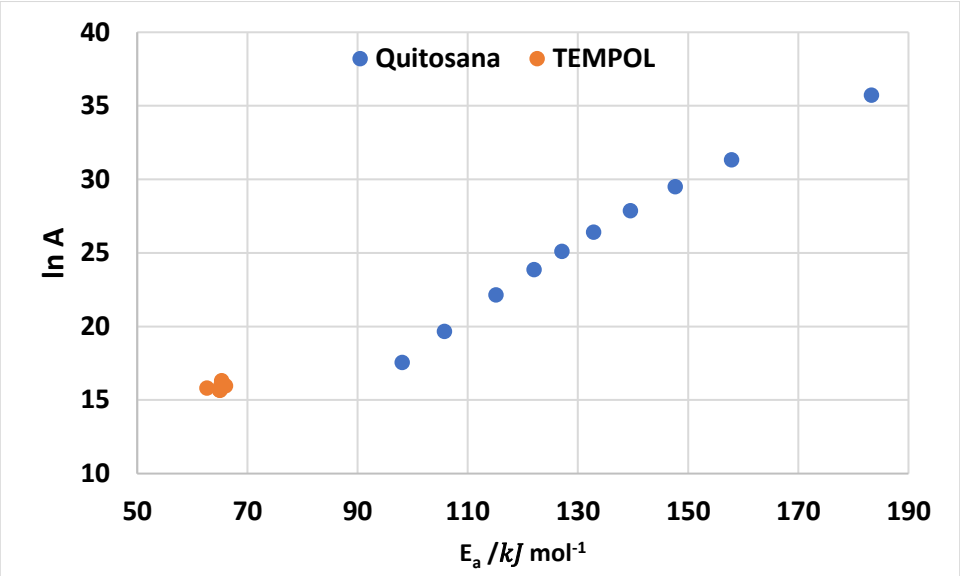
Conclusão

A rede neural MLP proposta foi capaz de estudar a cinética de decomposição térmica do TEMPOL e apresentou o menor erro de ajuste comparado aos valores dos modelos individuais. Destaca-se a importância de descrever a cinética de decomposição térmica, por técnicas termogravimétricas, de novas moléculas com potencial terapêutico, pois os resultados obtidos servirão de suporte para os estudos de pré-formulação e controle de qualidade do produto acabado.

Por fim, este trabalho permite trazer uma discussão interessante sobre o uso de energia de ativação como um valor médio ou descrevê-la em função de $\alpha(T)$. A seção 3.4.2 traz o estudo da cinética da quitosana e os resultados para energia de ativação foram: $E_{média} = 132{,}93\ kJmol^{-1}$ e $E_{max} - E_{min} = 64\%\ E_{média}$. Já para o TEMPOL, a energia de ativação apresentou valores de $E_{média} = 64{,}97\ kJmol^{-1}$ com variação $E_{a_{\max}} - E_{a_{min}} = 5{,}2\% E_{a_{média}}$. Em geral, o erro associado a essa grandeza é em torno de 5 a 10% (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020b). Dessa maneira, analisando $E_{a_{\max}} - E_{a_{min}}$ para a quitosana, o resultado excede a 20% do valor de E_a médio indicando de uma cinética mais complexa envolvendo multi-etapas. Já o TEMPOL apresentou um valor próximo ao erro experimental associado a esta grandeza (5-10%), indicando uma cinética mais simples. A Figura 29 mostra o efeito de compensação cinética para os dois materiais. Neste gráfico é possível ver a natureza pontual da energia de ativação do TEMPOL frente a uma cinética que a energia de ativação que varia fortemente ao longo de $\alpha(T)$ e não deve ser representada pelo seu valor médio, que é o caso da quitosana.

No entanto, a natureza pontual do mecanismo do TEMPOL não implica necessariamente na ausência da necessidade da rede para calcular a sua cinética. Como visto pela curva DSC, Figura 24(B), o pico de decomposição do TEMPOL aparenta ser formado por picos menores aglomerados e o efeito de compensação cinética, Figura 26, apresentou ruídos que também podem indicar outros eventos ocorrendo com valores de energia de ativação próximos. Dessa forma, apesar da aparente simplicidade o mecanismo com combinação de modelo traduz melhor o evento físico.

Figura 29. Comparação do efeito de compensação cinética, $ln\,A \times E_a$, para o estudo da cinética da quitosana (azul) e TEMPOL (laranja)



Fonte: Elaborada pela autora

3.4.4- Determinação da cinética de decomposição térmica em fármacos: uma análise sobre os antivirais Atazanavir e Ritonavir

Introdução

As infecções virais patogênicas à saúde humana são um problema constante e exigem investimento em pesquisas para o desenvolvimento de vacinas e medicamentos antivirais eficazes e seguros. Dentre as estratégias em química medicinal, o rastreamento de moléculas homólogas em terapias correlacionadas pode ser eficaz, como tem sido aplicado em propostas farmacoterapêuticas para doenças virais de relevância em saúde pública, por exemplo, HIV, hepatite C, influenza e infecções por SARS-Cov2 (BELHADI et al., 2020; KAUSAR et al., 2021).

Nesse contexto, os inibidores de protease viral ritonavir (RIT) e atazanavir (ATA) são fármacos clinicamente importantes que devem ser rigorosamente estudados quanto às suas propriedades físico-químicas para conhecer os atributos críticos do material, que impactam a tecnologia do produto. Os parâmetros críticos do processo podem ser monitorados segundo estratégias de *Quality-by-Design* (QbD) para a indústria farmacêutica (AUCAMP; MILNE, 2019; SACHER et al., 2021).

Segundo o guia da Conferência Internacional de Harmonização, o QbD baseia-se no conhecimento do impacto que todos os parâmetros envolvidos podem ter na qualidade do produto final, como equipamentos, matérias-primas e condições operacionais, tornando possível identificar e mitigar variações significativas neles a fim de garantir a qualidade e a segurança do produto para a saúde humana (CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE HARMONIZAÇÃO – ICH, 2009).

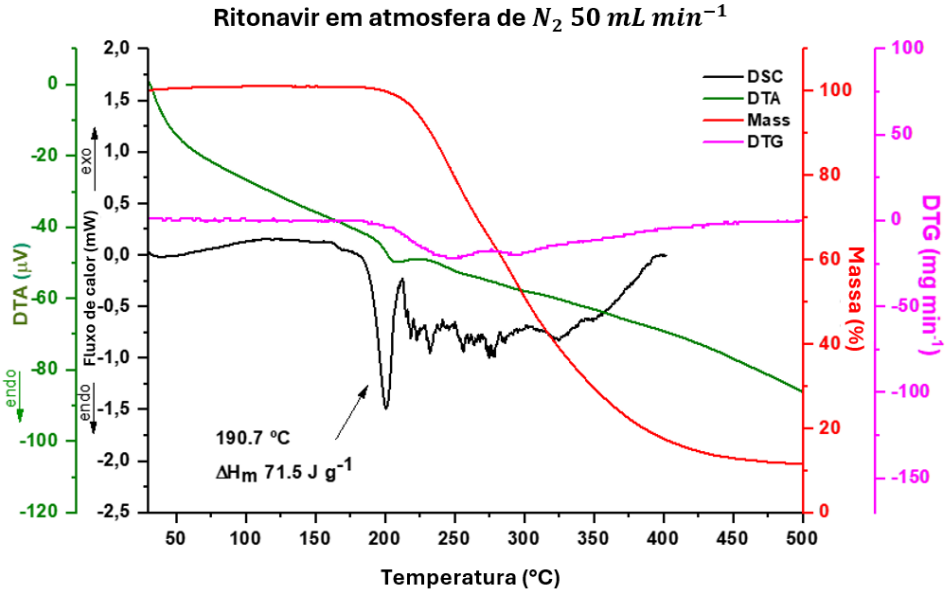
A indústria farmacêutica aplica os conceitos de QbD em duas fases: conhecimento do produto (compreende o desenvolvimento farmacêutico - especificações, estabilidade e compatibilidade) e conhecimento do processo (operações unitárias, instalações, equipamentos e seu desempenho, variáveis operacionais, estratégias de controle, análise de risco) (AUCAMP; MILNE, 2019; SUMIT et al., 2012). Dentre as propriedades dos sólidos farmacêuticos, o comportamento térmico merece destaque e será estudado neste trabalho.

Obtenção das curvas experimentais

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas simultaneamente no equipamento Shimadzu DTG60H. As razões de aquecimento para o atazanavir foram de $\beta = 14, 18, 20$ e $40\ °C\ min^{-1}$. Para o ritonavir, as condições foram $\beta = 6, 12$ e $18\ °C\ min^{-1}$. O experimento ocorreu sob atmosfera controlada de $50\ mL\ \mathrm{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2), em cadinho de alumina com massa de amostra de aproximadamente $2{,}5\ mg$, acuradamente medida.

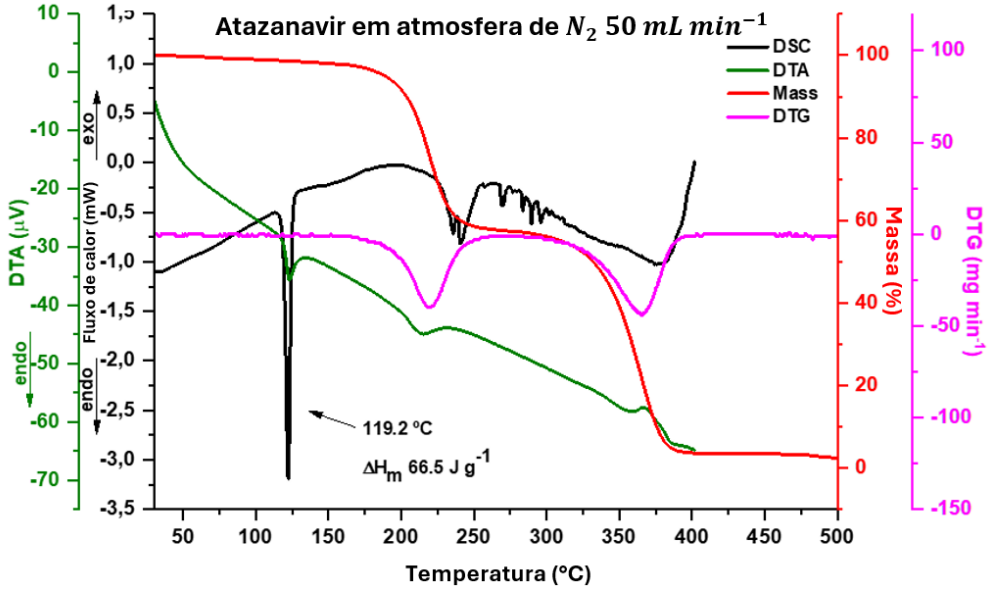
A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada no equipamento DSC60 Shimadzu, calibrado com Índio (fusão: início $T = 156{,}63°C$, $\Delta H_m = 28{,}45\ J\ g^{-1}$), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} a partir da temperatura ambiente até $300\ °C$, em cadinho de alumínio parcialmente fechado. Amostras de cerca de $1{,}5\ mg$ foram medidas com precisão. As Figuras 30 e 31 apresentam uma comparação de estabilidade para os fármacos ritonavir e atazanavir em atmosfera de N_2. ΔH_m corresponde à variação de entalpia envolvida para no processo de fusão, em $J\ g^{-1}$ (SARGE et al., 1997). Os dados de entalpia foram calculados usando o software TA-60 versão 2.20.

Figura 30. Perfis TG (vermelho)/DTG (rosa), DSC (preta) e DTA (verde) do ritonavir medidos em fluxo N_2 e $\beta = 12\ °C\ min^{-1}$.



Fonte: (DE FREITAS-MARQUES *et al.*, 2024)

Figura 31. Perfis TG (vermelho)/DTG (rosa), DSC (preta) e DTA (verde) do atazanavir medidos em fluxo N_2 e $\beta = 14\ °C\ min^{-1}$.

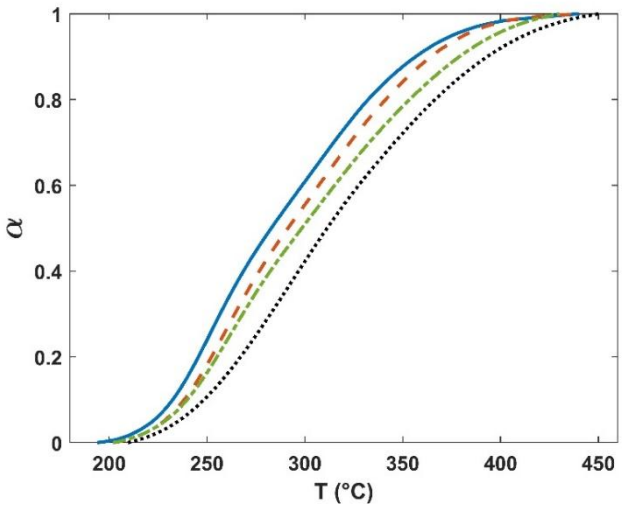


Fonte: (DE FREITAS-MARQUES *et al.*, 2024)

Resultados e Discussão - Análise cinética da decomposição térmica do fármaco atazanavir

As curvas dinâmicas de TG com as razões de aquecimento $14, 18$ e $20\ °C\ min^{-1}$ para o atazanavir foram utilizadas para determinar as curvas de grau de conversão, conforme apresentado na Figura 32. O método isoconversional de Vyazovkin e MLP foram aplicados e os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator de pré-exponencial e modelo de reação) foram validados usando a curva TG experimental de $40°C\ min^{-1}$.

Figura 32. Curvas de grau de conversão para atazanavir em 14 $°C\ min^{-1}$ (linha sólida azul), 18 $°C\ min^{-1}$ (linha tracejada vermelha), 20$°C\ min^{-1}$ (linha pontilhada tracejada verde) e 40$°C\ min^{-1}$ (linha pontilhada preta) para o atazanavir.



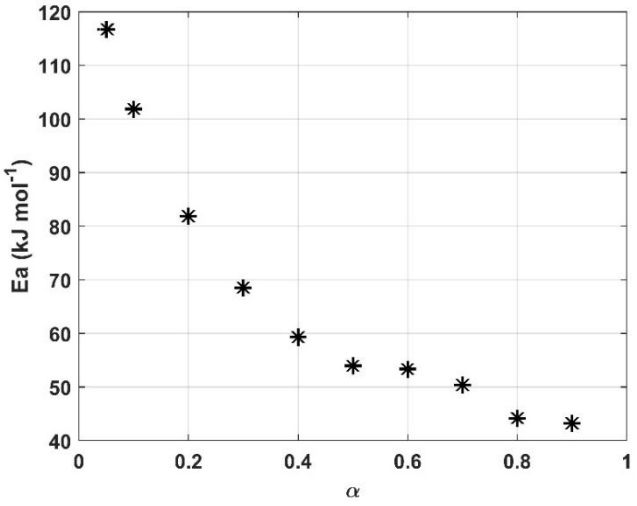
Fonte: Elaborada pela autora

A energia de ativação e o fator pré-exponencial para cada grau de conversão foram determinados pelo método de Vyazovkin. Os valores de energia de ativação são apresentados na Figura 33. Como pode ser observado, a energia de ativação assume um comportamento decrescente ao longo do processo de decomposição térmica. Esse resultado sugere que, uma vez iniciado o processo, o produto de decomposição é instável, necessitando de menor energia para prosseguir.

A Tabela 6 apresenta a energia de ativação, o logaritmo do fator pré-exponencial e o erro do método de Vyazovkin para cada grau de conversão. A energia de ativação varia de $116{,}74$ a $43{,}26\ kJ\ mol^{-1}$ com média de $E_{média} =$

$67{,}34\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$. A quantidade $E_{max} - E_{min}$ corresponde à $109{,}1\%$ energia de ativação média, o que sugere que a decomposição térmica não pode ser considerada como um único processo. Assim, a metodologia desenvolvida nesta tese é uma ferramenta importante para determinar a contribuição de modelos cinéticos que melhor descrevem a decomposição térmica do fármaco atazanavir.

Figura 33. Energia de ativação de acordo com o grau de conversão do atazanavir.



Fonte: Elaborada pela autora

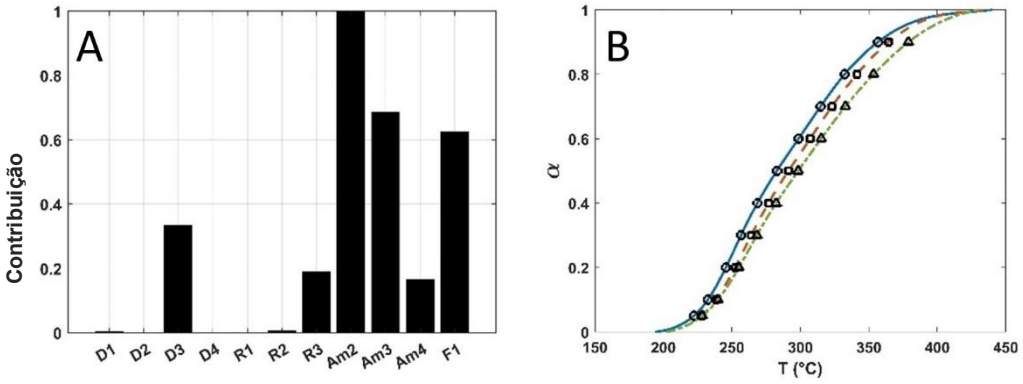
Tabela 6. Energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial e erro residual do método isoconversional de Vyazovkin para decomposição térmica do fármaco atazanavir.

$\boldsymbol{\alpha}$	$\boldsymbol{E_a\ (kJ\ mol^{-1})}$	$\boldsymbol{\ln A\ (min^{-1})}$	$\boldsymbol{erro\ (10^{-2})}$
0,05	116,74	26,89	0,83
0,10	101,86	22,91	0,07
0,20	81,86	17,75	0,03
0,30	68,54	14,35	0,22
0,40	59,31	11,95	0,54
0,50	53,94	10,45	0,89
0,60	53,34	10,06	1,19
0,70	50,36	9,16	1,80
0,80	44,18	7,61	2,34

0,90	43,26	7,18	3,61

A Figura 34 apresenta a contribuição de modelos cinéticos obtida pela rede MLP para a decomposição térmica do fármaco atazanavir. O modelo cinético que mais contribui para o evento 1 é o modelo Avrami-Erofeev 2 e 3, seguido pelo modelo de primeira ordem, F1, e tridimensional, D3. Este é um resultado importante para descrever com precisão o processo de decomposição térmica, pois se apenas um modelo for considerado, um analista poderia escolher o modelo D3, pois apresentava o melhor ajuste individual. No entanto, o resultado superior da rede MLP mostra que ela descreve o mecanismo complexo de forma mais apropriada. Os valores de erro de ajuste para cada modelo cinético individual e o modelo proposto pela rede MLP estão apresentados na Tabela 7.

Figura 34. (A) Contribuição do modelo cinético para descrever a decomposição térmica do fármaco atazanavir **(B) –** Curvas de grau de conversão para o atazanavir (linhas sólidas) e ajuste da rede MLP a 14 (□), 18 (○), 20 (Δ).



Fonte: Elaborada pela autora

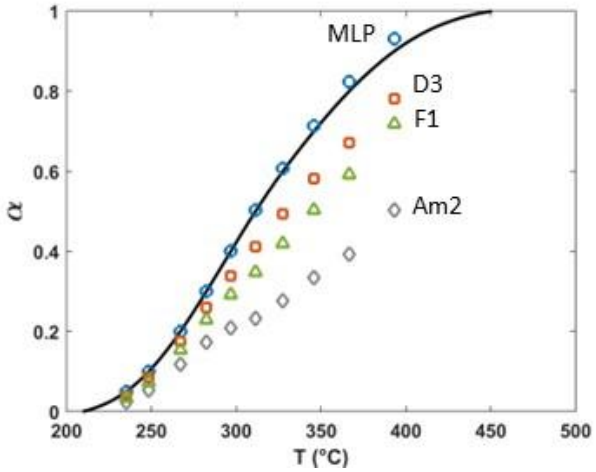
Tabela 7. Erro residual da rede neural MLP e dos modelos cinéticos para ajustar individualmente os dados do grau de conversão experimental do atazanavir a 14, 18 e 20 °C/min. O erro total representa o erro somado para as três curvas experimentais.

Modelos cinéticos	MSE
D1	0,0147
D2	0,0085
D3	0,0046
D4	0,0071
R1	0,0550

R2	0,0241
R3	0,0186
Am2	0,0482
Am3	0,1116
Am4	0,2020
F1	0,0116
MLP	$7{,}1597E-11$

O modelo MLP foi utilizado para descrever os dados de decomposição térmica do atazanavir a $40°C\ min^{-1}$ e os dados experimentais foram ajustados com precisão, como pode ser observado na Figura 35. Esse resultado valida o modelo MLP em uma faixa amplificada de processos de razão de aquecimento, uma vez que o erro residual para o ajuste é adequado. Foi realizada a tentativa de descrever o processo cinético em $\beta = 40°C\ min^{-1}$ com os modelos individuais D3, F1 e Am2. Pela Figura 35 é possível notar que os modelos individuais falharam em descrever a cinética de decomposição devido a propagação do erro em uma faixa mais ampla de β. Este é um resultado importante para destacar a robustez da rede MLP para descrever com precisão o modelo cinético e permitir a previsão do comportamento térmico em condições experimentais diferentes das realizadas no estudo cinético.

Figura 35. Curva de grau de conversão experimental a 40°C/min (linha sólida) do fármaco atazanavir e ajuste dos dados experimentais pela rede MLP (○) e modelos individuais D3 (□), F1 (Δ) e Am2 (◊).



Fonte: Elaborada pela autora

Resultados e Discussão - Análise cinética da decomposição térmica do fármaco ritonavir

As curvas dinâmicas do Ritonavir TG foram obtidas a 6, 12 e 18°C/min e estão apresentadas na Figura 36. A partir dessa figura, é possível notar que a decomposição térmica ocorre após dois eventos consecutivos, que foram considerados para estudar a cinética do processo.

O método de Vyazovkin também foi utilizado para determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial para a decomposição térmica do Ritonavir nos dois eventos consecutivos. O comportamento da energia de ativação é apresentado na Figura 37 para ambos os eventos. Como pode ser observado, para o evento 1, a energia de ativação para iniciar o processo de decomposição térmica é $102\ kJ\ mol^{-1}$ e diminui ao longo do grau de conversão, sugerindo que o processo requer uma quantidade significativa de energia para iniciar, mas o produto da reação é instável. Esse processo é mantido até $330^{o}C$ onde ocorre uma estabilização significativa do sistema que requer maior quantidade de energia (de 55 para $150\ kJ\ mol^{-1}$) para prosseguir com o processo no evento 2. Novamente, uma vez que esse estado intermediário é superado, o produto requer menos energia para se decompor completamente. No entanto, uma característica importante pode ser notada no evento 2, a energia de ativação diminui suavemente em comparação com o evento 1, o que sugere que o produto de decomposição térmica no evento 2 é ligeiramente mais estável do que no evento 1.

Figura 36. Curvas de grau de conversão para ritonavir a 6 °C/min (linha sólida azul), 12 °C/min (linha tracejada laranja) e 18 °C/min (linha tracejada verde).

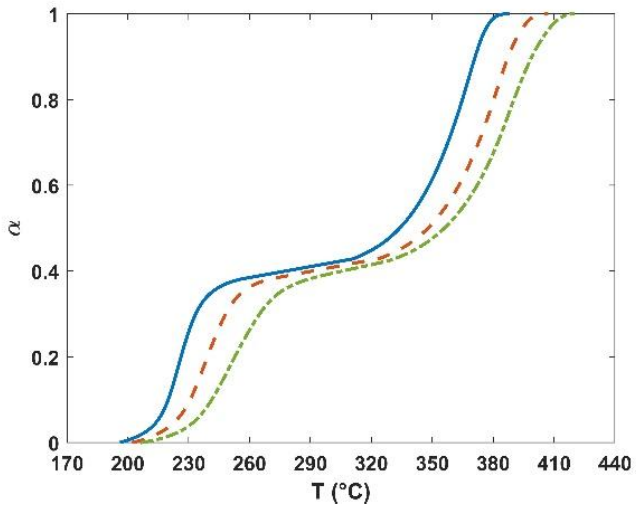
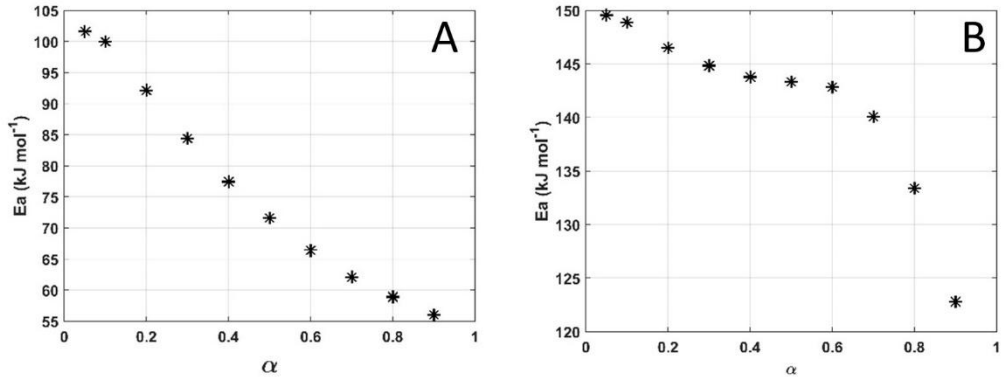


Figura 37. Energia de ativação ao longo do grau de conversão para o evento 1 (esquerda) e evento 2 (direita) para o fármaco ritonavir.



Fonte: Elaborada pela autora

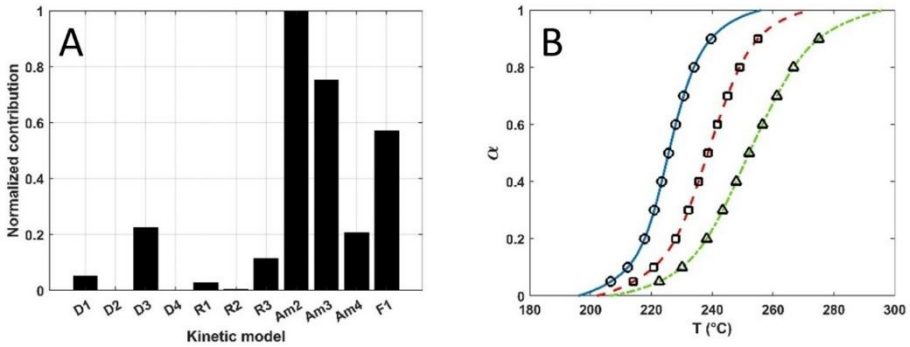
A Tabela 8 apresenta a E_a, $\ln A$ e erro residual de ajuste para o processo de decomposição térmica do Ritonavir. Para o evento 1, a energia de ativação varia de $101{,}61$ a $56{,}01\ kJ\ mol^{-1}$ e apresenta um valor médio de $E_{média} = 77{,}06\ kJ\ mol^{-1}$. A variação $E_{max} - E_{min}$ representa $59{,}2\%$ da energia média de ativação média, o que sugere que o processo ocorre em múltiplas etapas independentes. A Figura 38 apresenta a contribuição do modelo cinético para o evento 1, juntamente com o ajuste da rede neural MLP dos dados experimentais. O modelo cinético que mais contribui para o evento 1 é o modelo Avrami-Erofeev 2 e 3, seguido do modelo de primeira ordem, F1, e tridimensional, D3. O perfil de contribuição é semelhante ao mecanismo do Atazanavir, Figura 34(A).

Para o evento 2, a energia de ativação varia de $149{,}56$ a $122{,}79 kJ\ mol^{-1}$ e apresenta um valor médio de $E_{média} = 141{,}60\ kJ\ mol^{-1}$. A variação $E_{max} - E_{min}$ representa $18{,}9\%$ da energia média de ativação. O que, embora seja um valor menor do que o primeiro evento, é grande o suficiente para indicar um possível evento de várias etapas com um passo dominante durante o evento. Pela Figura 39, observa-se que o modelo de reação otimizado pela rede indica a maior contribuição dos modelos Avrami (Am2, Am3, Am4) e F1, de primeira ordem, sendo este perfil semelhante ao primeiro evento. A contribuição do modelo de difusão D3 diminui e seu menor valor pode ser consequência do evento 1, uma vez que os dois eventos são consecutivos. Os valores de erro de ajuste para cada modelo de reação individual e o modelo proposto pela rede MLP são apresentados na Tabela 9.

Tabela 8. Energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial e erro residual do método isoconconversioncional Vyazovkin para a decomposição térmica do ritonavir.

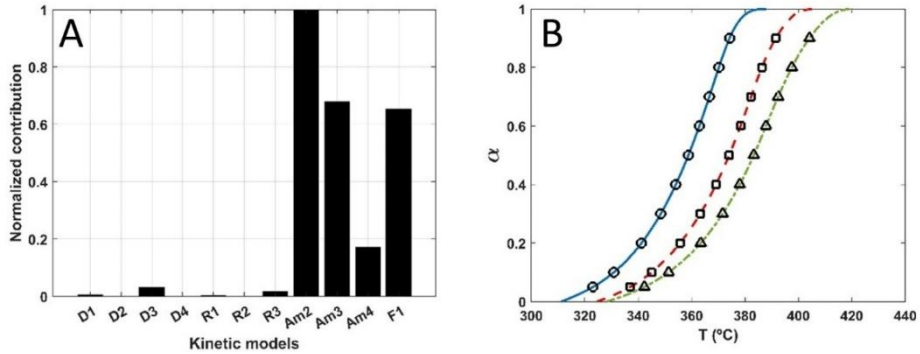
α	Evento 1			Evento 2		
	E_a $(kJ\ mol^{-1})$	$\ln A$ (min^{-1})	$erro$ (10^{-1})	E_a $(kJ\ mol^{-1})$	$\ln A$ (min^{-1})	$erro$ (10^{-3})
0,05	101,61	23,63	1,013	149,56	28,29	4,72
0,10	100,01	23,01	0,628	148,90	27,78	1,57
0,20	92,14	20,97	0,385	146,50	26,93	0,03
0,30	84,43	19,07	0,354	144,84	26,41	0,013
0,40	77,45	17,36	0,364	143,78	26,07	0,094
0,50	71,61	15,94	0,398	143,34	25,89	0,23
0,60	66,36	14,66	0,432	142,84	25,72	0,37
0,70	62,09	13,61	0,482	140,08	25,15	1,25
0,80	58,90	12,83	0,568	133,40	23,83	3,67
0,90	56,02	12,07	0,762	122,79	21,80	5,94

Figura 38. (A) Contribuição do modelo cinético para a decomposição térmica do Ritonavir no evento 1. **(B)** Dados de grau de conversão (linha sólida) e ajuste MLP para 6 (□), 12 (○) e 18 °C/min (Δ).



Fonte: (DE FREITAS-MARQUES *et al.*, 2024)

Figura 39. (A) Contribuição dos modelos cinéticos para a decomposição térmica do Ritonavir no evento 2. **(B)** Dados de grau de conversão (linha sólida) e ajuste MLP para 6 (□), 12 (○) e 18 °C/min (Δ).



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 9. Erro residual da rede neural MLP e dos modelos cinéticos para ajustar individualmente o grau de conversão experimental dos dados do ritonavir a 6, 12 e 18 °C/min. O erro total representa o erro somado para as três curvas experimentais.

Modelo Cinético	Evento 1	Evento 2
	MSE	MSE
D1	0,0252	0,00152
D2	0,0155	0,00079
D3	0,0092	0,00035
D4	0,0129	0,00059
R1	0,0918	0,00592
R2	0,0459	0,00199
R3	0,0370	0,00143
Am2	0,1007	0,00327
Am3	0,2253	0,00763
Am4	0,3925	0,014034
F1	0,0250	0,00078
Rede MLP	$3{,}548e-10$	$9{,}215e-14$

Conclusão

A estabilidade térmica dos fármacos atazanavir e ritonavir apresenta semelhanças quanto ao início da decomposição a 200°C. Eles também mostram semelhança nos valores iniciais de Ea e fator pré-exponencial, A, para o processo de decomposição, além do mesmo perfil de contribuição dos modelos para o mecanismo global. No entanto, uma vez iniciado o processo, o ritonavir apresentou uma decomposição mais rápida (com maiores valores de A), embora tenha sido realizado em duas etapas, como mostrado anteriormente.

Para a fabricação adequada de medicamentos pela indústria farmacêutica, é necessária uma descrição detalhada da composição do material e instruções de processo. Por exemplo, é muito importante saber sobre qualquer transformação física ou química nas substâncias, como a conversão polimórfica. Esse conhecimento garante a seguridade da saúde e é previsto por Boas Práticas de Fabricação (BPF) conforme exigido pelas agências reguladoras (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA, 2019; PIC/S SECRETARIAT, 2018). Portanto, o uso de técnicas analíticas juntamente com

uma metodologia precisa e robusta, como a rede neural proposta neste trabalho - que apresenta tempo de execução compatível com a dinâmica do mercado - e atender ao Sistema de Qualidade Farmacêutica, são fundamentais para a produção de medicamentos e obedece aos padrões de qualidade exigidos pelas agências reguladoras e pelo mercado (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA, 2017; SEBASTIÃO; BRAGA; YOSHIDA, 2003a). De forma que a rede MLP é então uma ferramenta adequada para a Tecnologia Analítica de Processos (PAT) descrita dentro da *Quality by Design* (QbD) como sistemas emergentes para garantia de qualidade em processos farmacêuticos (AUCAMP; MILNE, 2019; COMMITTEE FOR HUMAN MEDICINAL PRODUCTS, 2009; U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES et al., 2004).

3.4.5- Determinação da cinética de decomposição de dois complexos Eu^{3+} β-dicetonas

Os compostos de coordenação Eu3+ β-dicetonas são intensamente estudados devido à sua intensa fotoluminescência, o que os coloca como materiais promissores com diferentes aplicações, como marcadores de munição, sensores biológicos e principalmente como materiais eletroluminescentes em *Diodos Orgânicos Emissores de Luz* (OLEDs). O trabalho de (QUEIROZ *et al.*, 2024) relata a síntese, estudo térmico e cinético, estruturas cristalinas, análise experimental e teórica de fotoluminescência de dois novos Eu3+-betadicetonatos de fórmula geral $[Eu(tta)_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** e $[Eu(btfa)_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2**, onde Htta = 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona, Hbtfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e 5,5'-dmBPY = 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina. Os dados de espectroscopia de fotoluminescência revelaram que os compostos podem ser sensibilizados diretamente pelo íon metálico ou através da excitação dos estados excitados do sistema ligante. Devido às altas eficiências quânticas encontradas para ambos os complexos, eles foram usados na preparação de dois dispositivos OLED, com esses dispositivos exibindo excelente eficiência e pureza de cor, tornando-os adequados para aplicações eletrônicas orgânicas. Reconhecendo a importância da estabilidade térmica para a deposição de material por deposição a vácuo, realizou-se o estudo da cinética de decomposição dos complexos usando Termogravimetria (TG).

Para caracterização térmica, TG e Análise Térmica Diferencial (DTA) simultâneas, foram obtidas curvas TG/DTA em uma termobalança DTG-60H Shimadzu, utilizando cadinho de alumina aberto com cerca de 2,5 mg de amostra, medido com precisão, com fluxo de nitrogênio $50\,mL\,min^{-1}$, taxa de aquecimento a $10°C\,min^{-1}$ até a temperatura máxima de $500°C$. A primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) para identificação dos estágios, foi realizada utilizando o software TA-60 WS versão 2.20. Para a investigação cinética da decomposição térmica, foram obtidas três curvas em diferentes taxas de aquecimento, $10,12$ e $18°C\,min^{-1}$ para o [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** nas mesmas condições.

Resultados e discussões

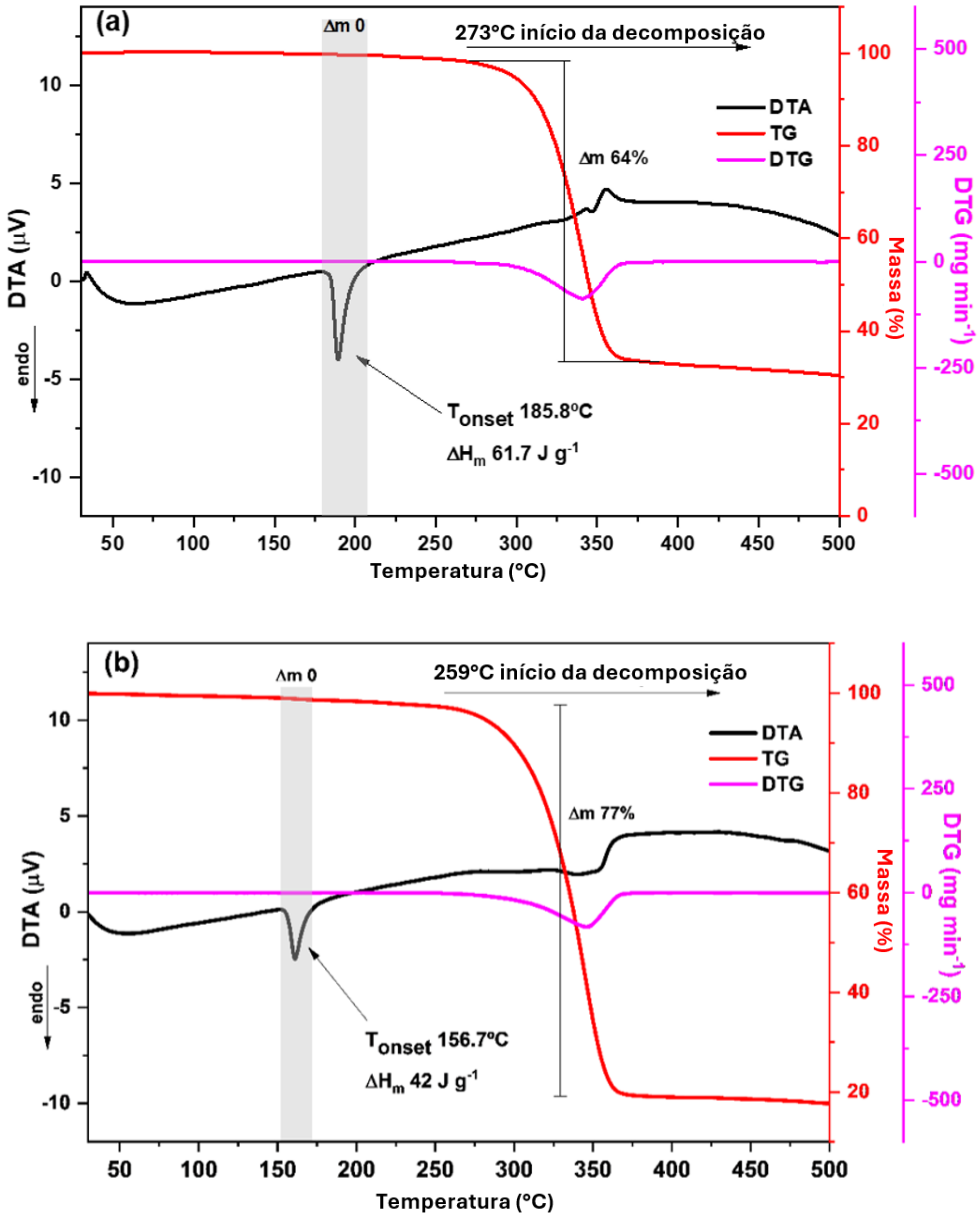
A estabilidade térmica para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** em condições oxidantes foi comparada a uma taxa de aquecimento de $10°C\,min^{-1,}$ conforme mostrado na Figura 40 (A) e (B), respectivamente. A curva DTA (linha preta) indica um fenômeno endotérmico a $185{,}8°C$ (T_{onset}), área sombreada, sem perda de massa $(\Delta m\ 0\%)$ conforme a curva TG (linha vermelha), correspondendo à fusão da amostra, com entalpia $(\Delta H_m{\sim}61\,J\,g^{-1})$ para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1**. Esta transição de fase foi confirmada pelo aparelho de ponto de fusão PF1500 FARMA (Gehaka), usando a técnica capilar de vidro fechado. A partir de $273°C$ a decomposição térmica ocorre em uma única etapa, conforme confirmado por DTG (linha rosa) com $\Delta m = 64\%$.

Para [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2**, a curva DTA (linha preta) também indica um fenômeno endotérmico a $156{,}5°C$ (T_{onset}), área sombreada, sem perda de massa $(\Delta m\ 0\%)$ conforme a curva TG (linha vermelha), correspondendo à fusão da amostra, com entalpia $(\Delta H_m(\sim 42\,J\,g^{-1})$. Esta transição de fase também foi confirmada pelo aparelho de ponto de fusão PF1500 FARMA (Gehaka), usando a técnica capilar de vidro fechado. A decomposição térmica ocorre a partir de $259°C$ em uma única etapa com $\Delta m = 77\ \%$.

De acordo com MARQUES et al. (2017), a decomposição térmica de [Eu(btfa)$_3$(4,4'-dmbpy)] entre $225 - 358°C$ é um evento endotérmico. A perda de massa de 60% corresponde à liberação de uma molécula de dmbpy e aproximadamente dois ligantes btfa. Seguindo esta tendência, propõe-se que para [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2**, a perda de massa provavelmente corresponde à

liberação de um dmbpy, 2 ligantes btfa e os grupos $-CF_3$ e $-C_6H_5$ do terceiro ligante btfa (experimental: 77%, teórico: 77%). Já para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** a perda de massa seria a liberação de um ligante dmbpy e dois ligantes btfa (experimental: 64%, teórico: 63%). Este é um indício de que apesar da decomposição ocorrer em um único evento, este é um evento complexo com a saída de diferentes grupos.

Figura 40. Comportamento térmico de **(A)** [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e **(B)** [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** em atmosfera oxidante a $50\ mL\ min^{-1}$.

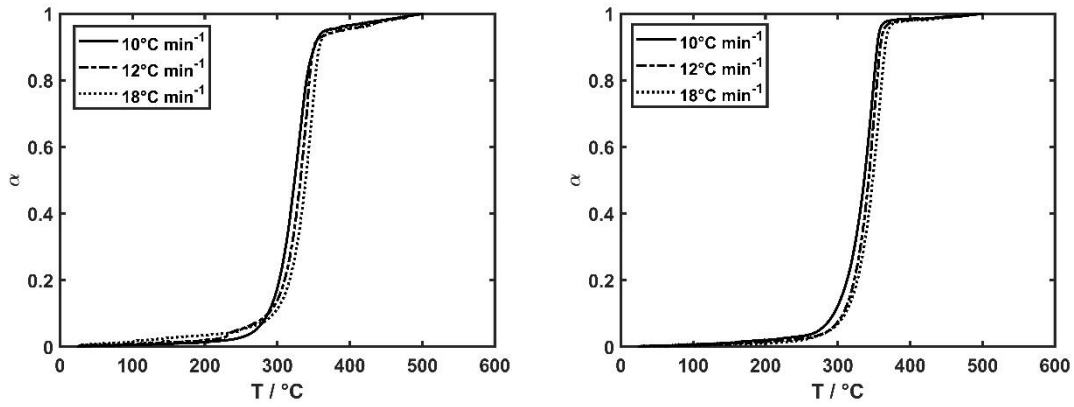


Fonte: (QUEIROZ *et al.*, 2024)

Para a análise cinética de decomposição térmica, foram utilizadas as três curvas dinâmicas de TG para cada amostra a $10, 12$ e $18°C\ min^{-1}$. O conjunto de dados

foi convertido para o grau de conversão, α, conforme apresentado na Figura 41. O método isoconversional de Vyazovkin e MLP foram aplicados para obter E_a, A e o mecanismo do processo.

Figura 41. Curvas de grau de conversão do processo de decomposição dos compostos **1** e **2**. As razões de aquecimento eram $\beta = 10(-), 12(-.)\ and\ 18(.)\ °C\ min^{-1}$.



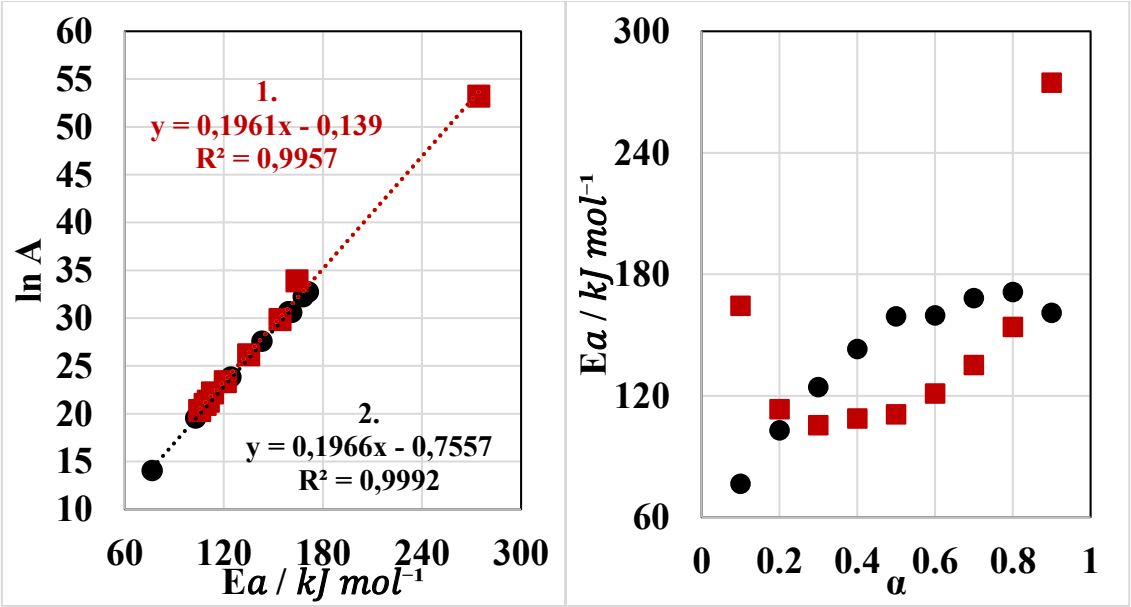
Fonte: Elaborada pela autora

Os valores de E_a e $\ln A$ são apresentados na Tabela 10. O valor médio da energia de ativação é $143\ kJ\ mol^{-1}$ para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e $141\ kJ\ mol^{-1}$para [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2**. A Figura 42 apresenta o efeito de compensação cinética, que apresenta a relação linear entre $\ln A \times E_a$. Como pode ser visto, os dois complexos apresentam equações semelhantes. A presença de apenas uma linha reta indica que a decomposição térmica pode ser tratada como apenas um evento, o que não significa necessariamente que seja uma reação de etapa única. A alta variação em Ea indica a presença de múltiplas reações. Seguindo (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020a), a porcentagem da diferença entre o máximo e o mínimo com o valor médio da energia de ativação, $100 \times \left(E_{a_{max}} - E_{a_{min}}\right)\Big/_{E_{a_{mean}}}$, foi calculada para cada amostra. Os valores para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** são, respectivamente, $118{,}3\%$ e $67{,}3\%$. Essa variação indica um comportamento térmico complexo para ambos os complexos, possivelmente com reações simultâneas, e o uso da rede neural MLP pode contribuir para avaliar o mecanismo e elucidar o processo físico.

Tabela 10. Valores de E_a e $ln\,A$ apresentados na Tabela para ambos os betadicetonatos de Eu3+.

	[Eu(tta)$_3$(5,5-dmbpy)] 1			[Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] 2		
α	E_a	ln A	MSE	E_a	ln A	MSE
0,1	164.39	33.89	0.0436	76.49	14.07	0.1893
0,2	113.22	22.15	0.0309	102.88	19.55	0.0982
0,3	105.39	20.34	0.0391	124.17	23.85	0.0774
0,4	108.76	20.95	0.0287	143.05	27.57	0.0437
0,5	110.73	21.30	0.0369	159.13	30.69	0.0269
0,6	121.00	23.34	0.0209	159.58	30.65	0.0222
0,7	135.16	26.14	0.0086	168.10	32.24	0.0135
0,8	153.99	29.82	0.0021	171.12	32.75	0.0093
0,9	274.51	53.20	0.0057	160.95	30.60	0.0105
média	143.02			140.61		

Figura 42. (A) , $ln\,A \times E_a$ e **(B)** Energia de ativação para o processo de decomposição térmica de [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** (vermelho ■) e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** (preto ●).

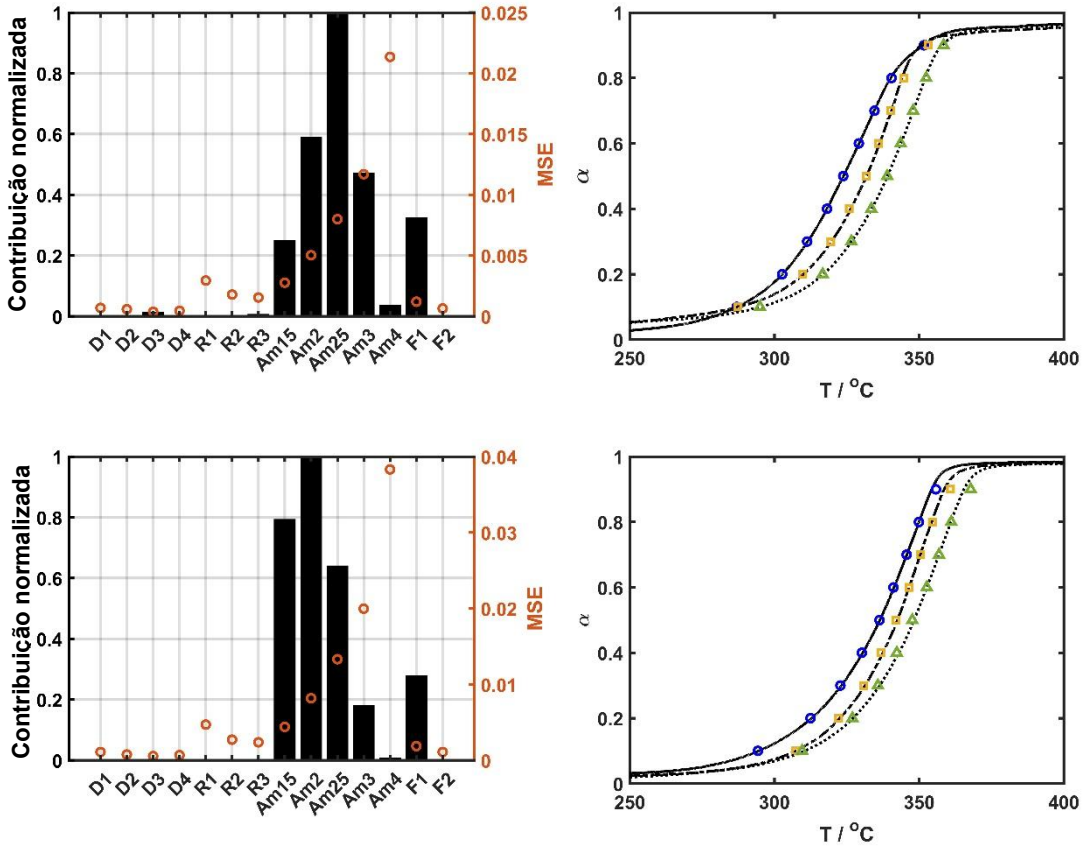


Fonte: Elaborada pela autora

Os modelos de contribuição calculados pela rede MLP e o ajuste dos dados experimentais são mostrados na Figura 49, assim como o MSE para cada ajuste de modelo cinético individual. O menor valor de MSE para um modelo individual tinha uma 10^{-3} ordem. Em contraste, os MSE para o modelo de contribuição MLP foram 4.1×10^{-13} e 6.8×10^{-14} para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2**, respectivamente. O resultado mostra a grande

contribuição do uso de redes neurais e da teoria dos modelos de contribuição para o ajuste de dados complexos. A contribuição otimizada, Figura 43, mostra que os modelos de Avrami-Erofeev (Am) apresentaram alta contribuição, indicando que a decomposição se inicia em sítios de nucleação seguida de difusão de voláteis com baixo peso molecular. Para [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1**, o Am com ordem n=1,5 é o modelo cinético que mais contribui para o ajuste de toda a curva, e para [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2** é o Am com ordem n=2.

Figura 43. Modelo de contribuição calculado e ajuste dos dados experimentais pela rede MLP para o processo de decomposição térmica de [Eu(tta)$_3$(5,5'-dmbpy)] **1** e [Eu(btfa)$_3$(5,5'-dmbpy)] **2**.



Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos espectros de excitação (do estudo fotofísico), pode-se observar a transição $S_0 \rightarrow S_1\ (\pi, \pi^*)$ do sistema ligante, com um máximo observado em $323{,}49\ nm$ para **1** e $329{,}73\ nm$ para **2** a $77\ K\ (-196°C)$. A energia de um fóton associado a este comprimento de onda corresponde a $6.14 \times 10^{-19} J$ para **1** e $6.02 \times 10^{-19} J$ para **2.** Para um mol de fótons, os valores são $369\ kJ\ mol^{-1}$ para **1** e $363\ kJ\ mol^{-1}$ para **2**. Além desses valores de energia de excitação serem maiores (aproximadamente duas vezes) do que a energia de ativação para o

processo de decomposição térmica, pode-se supor que a transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_1$ consome toda a energia dada no processo de excitação e essa energia não é transferida para o processo térmico. Geralmente, a transição eletrônica envolve cerca de 10 eV e as transições vibracional e rotacional requerem cerca de 1000 K e 10 K, respectivamente. A energia de ativação para a decomposição térmica dos complexos, apresentou valor médio de $143\ kJ\ mol^{-1}$ para **1** e $141\ kJ\ mol^{-1}$ para **2**. Portanto, para aplicação desses complexos, deve-se estar atento à faixa de temperatura utilizada e à energia de excitação, pois se for maior que $369\ kJ\ mol^{-1}$ para **1** e $363\ kJ\ mol^{-1}$ para **2** provavelmente pode levar à degradação térmica. As informações obtidas por meio deste estudo térmico são de grande importância para a possível produção de filmes finos voltados para a construção de dispositivos OLEDs.

3.5- Conclusões

Neste capítulo, foi proposta e aplicada uma nova arquitetura de rede neural MLP como ferramenta para estudar a cinética de processos térmicos não isotérmicos, com destaque para sua aplicação em diferentes materiais, como quitosana, TEMPOL, fármacos antivirais e complexos de Eu^{3+}. A abordagem demonstrou elevada robustez na modelagem de fenômenos térmicos complexos, permitindo a determinação da contribuição de diferentes mecanismos de reação mesmo em dados com ruído. Além disso, o menor valor de erro de ajuste mostra sua superioridade em relação aos métodos tradicionais.

A arquitetura da rede preserva o significado físico em todos os pesos e neurônios. A rede proposta apresenta vantagens em relação a rede MLP para dados isotérmicos de FERREIRA ***et al***. (2018) e SEBASTIÃO; BRAGA; YOSHIDA (2004). As entradas dos valores de energia de E_a e A são dados em função de α, não mais como um valor médio, o que permite um melhor mapeamento de reações complexas.

A seção 3.4 apresentou aplicações práticas da rede neural MLP no estudo da cinética de decomposição térmica de diferentes materiais, evidenciando a versatilidade e robustez da metodologia proposta frente a sistemas com distintas naturezas e complexidades.

A análise dos dados simulados foi fundamental para validar a arquitetura da rede, demonstrando sua capacidade de identificar corretamente a contribuição de múltiplos mecanismos cinéticos, mesmo na presença de ruídos experimentais. Essa etapa forneceu a base necessária para a aplicação da rede em sistemas reais.

Observaram-se indícios de mecanismos complexos nos sistemas estudados. O principal sendo a alta variação dos valores de energia de ativação obtidos pelo método de Vyazovkin apresentados pela maioria dos materiais. Além disso, aparentes perdas de massas simples apresentam picos das curvas DTA ou DSC assimétricas ou com mais de um pico, corroborando a existência de múltiplos eventos reacionais.

Portanto, a estrutura desenvolvida e validada neste capítulo se mostra uma ferramenta promissora não apenas para interpretação de processos térmicos, mas também para o avanço no estudo de problemas inversos em cinética química. Seu potencial de aplicação pode ser expandido para outras áreas que envolvam decomposição térmica, estabilidade de materiais e otimização de processos térmicos complexos.

4- Rede MLP para análise cinética de combustão em motores de combustão interna

A combustão em motores de combustão interna (MCI) é um processo complexo que envolve múltiplas fases interligadas, como ignição, desenvolvimento e propagação da chama, até sua extinção. O controle eficiente dessas etapas impacta diretamente no rendimento térmico, na melhora na eficiência de conversão de combustível, nas emissões e na durabilidade dos motores. Neste contexto, a aplicação de metodologias cinéticas robustas, como as redes neurais artificiais (RNAs), especialmente a arquitetura *Multilayer Perceptron* (MLP), oferece uma abordagem promissora para descrever a cinética da combustão com base em dados experimentais.

Este capítulo propõe a aplicação de uma rede MLP à análise da fração de massa queimada (MBF, do inglês *Mass Burned Fraction*) obtida experimentalmente em motores monocilíndricos. A MBF representa o progresso da reação de combustão ao longo do ângulo de rotação do virabrequim, permitindo a modelagem cinética do processo de combustão em tempo real. Será comparado o ajuste da rede MLP com o modelo tradicional de Wiebe.

A combustão também pode ser considerada uma cinética heterogênea, em que a o processo de combustão ocorre principalmente na frente de chama entre a zona queimada (ZQ) e não queimada (ZNQ). A nova metodologia proposta nesta tese permitirá a previsão da cinética de combustão em motores sem recorrer a simulações numéricas. O tripleto cinético será determinado para explorar as características de combustão de diferentes formulações de gasolina e operações do MCI. Os dados experimentais foram obtidos em um Motor de Pesquisa Monocilíndrico (SCRE, do inglês *Single Cilynder Research Engine*) operando com formulações de gasolina comercializadas no Brasil. A cinética de combustão em motores será descrita em função dos dados do combustível (neste trabalho, gasolina comercial, mas o método não se restringe a esse combustível) e do MBF em motores reais. As amostras testadas foram de uma gasolina regular (R) e três premium (P1, P2, P3) vendidas comercialmente. Os dados experimentais foram disponibilizados pelo Centro de Tecnologia e Mobilidade da UFMG (CTM-

UFMG) para o estudo de cinética deste doutorado. A obtenção dos dados experimentais e a o estudo do desempenho das formulações são resultados publicados em (AMARAL, LUCIMAR VENÂNCIO *et al.*, 2021). Os dados experimentais para cinética são para o SCRE testado em condições de regime permanente, carga total (WOT) e estequiométrica (λ = 1,00) a 4000, 4500 e 5000 rpm.

4.1-A combustão em Motor de Combustão Interna (MCI) de ignição por centelha

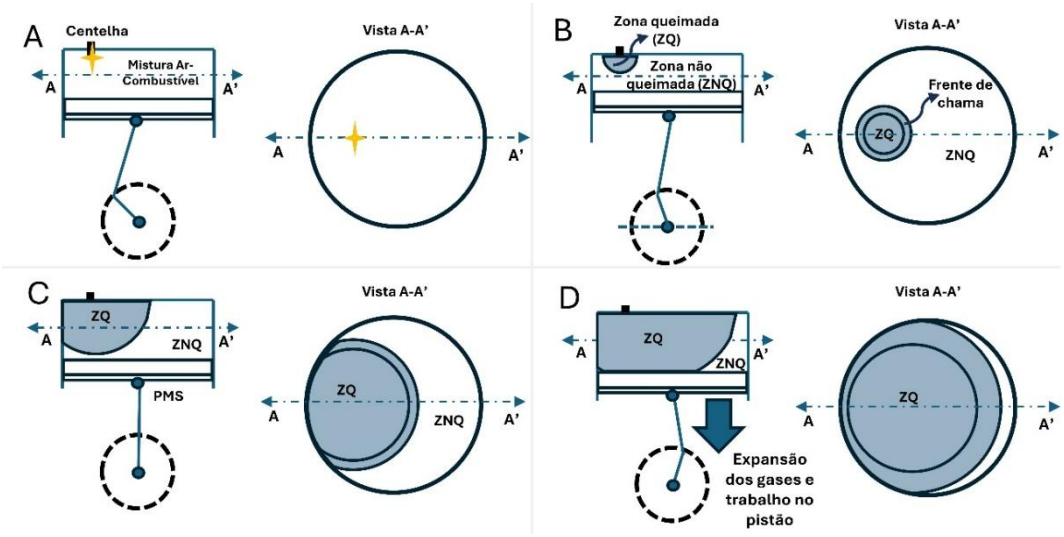
O estudo da cinética de processos térmicos é essencial para o desenvolvimento de produtos inovadores e competitivos na área de transporte e energia. Os MCIs, utilizados em veículos automotores, produzem trabalho útil a partir da transformação da energia química contida nos combustíveis em energia mecânica. O processo de combustão é uma parte especialmente importante do ciclo de operação do motor de combustão interna. A necessidade de utilização dos combustíveis nos MCI intensificou a exploração e o consumo de recursos não-renováveis e, consequentemente, demandou a redução da emissão de poluentes provenientes do processo de combustão. A popularização de veículos no início do século XIX acarretou um aumento da demanda por desenvolvimento de outras fontes de energia menos poluentes, principalmente renováveis (VAN BASSHUYSEN, 2015), assim como a aplicação de tecnologias em motores para o aumento de sua eficiência energética. Correlacionar os parâmetros característicos do motor para cada regime de funcionamento com a cinética de combustão é uma análise importante que permite avaliar e prever parâmetros de desempenho, tais como potência, torque e eficiência térmica do motor, além de estimar as emissões de poluentes e subprodutos (HEYWOOD, 2018).

A combustão deve liberar a energia química do combustível - a principal fonte de energia para o motor - em um período relativamente curto entre os processos de compressão e expansão, produzindo assim os gases queimados de alta pressão e alta temperatura que então se expandem dentro do cilindro transferindo o trabalho para o pistão.

A Figura 44 apresenta a evolução de uma combustão dentro de um cilindro de motor de ignição por centelha. Segundo PAPAGIANNAKIS et al. (2007), no início

do ciclo de compressão, o modelo assume que a carga dentro do cilindro do motor é uma mistura homogênea de ar e combustível, bem misturada durante a fase de admissão. Durante a compressão, essa mistura é tratada como uma única zona com propriedades uniformes — pressão, temperatura e composição — descritas pela equação do gás ideal.

Figura 44. Movimento do pistão durante a queima



Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de PAPAGIANNAKIS et al. (2007)

A combustão no motor com ignição por centelha é dividida em duas fases: o início da ignição e a propagação estável da chama. O modelo considera que a combustão se inicia quando o volume do núcleo da chama (formado pela faísca) ultrapassa 0,1% do volume total do cilindro (volume de deslocamento mais volume do Ponto Morto Superior (PMS)).

A partir desse ponto, adota-se um modelo fenomenológico de duas zonas. Uma zona representa a mistura ar-combustível ainda não queimada (ZNQ), e a outra zona representa os produtos da combustão e o ar excedente (ZQ). Essas duas zonas compartilham a mesma pressão, mas possuem temperaturas e composições diferentes. Elas são separadas por uma frente de chama esférica, que se propaga em direção à zona não queimada com uma velocidade de chama influenciada por efeitos de turbulência.

A frente de chama é considerada infinitamente fina devido à pequena espessura da chama laminar nas condições do motor. À medida que a chama se propaga, ela consome a mistura não queimada, convertendo-a em produtos de combustão. A velocidade de propagação da chama corresponde à taxa com que

a frente de chama avança sobre os gases não queimados. Em condições de fluxo laminar, essa velocidade depende de diversos fatores da mistura não queimada à frente da chama: composição, pressão, temperatura e propriedades físico-químicas dos reagentes, além das características geométricas da câmara (HEYWOOD, 1984).

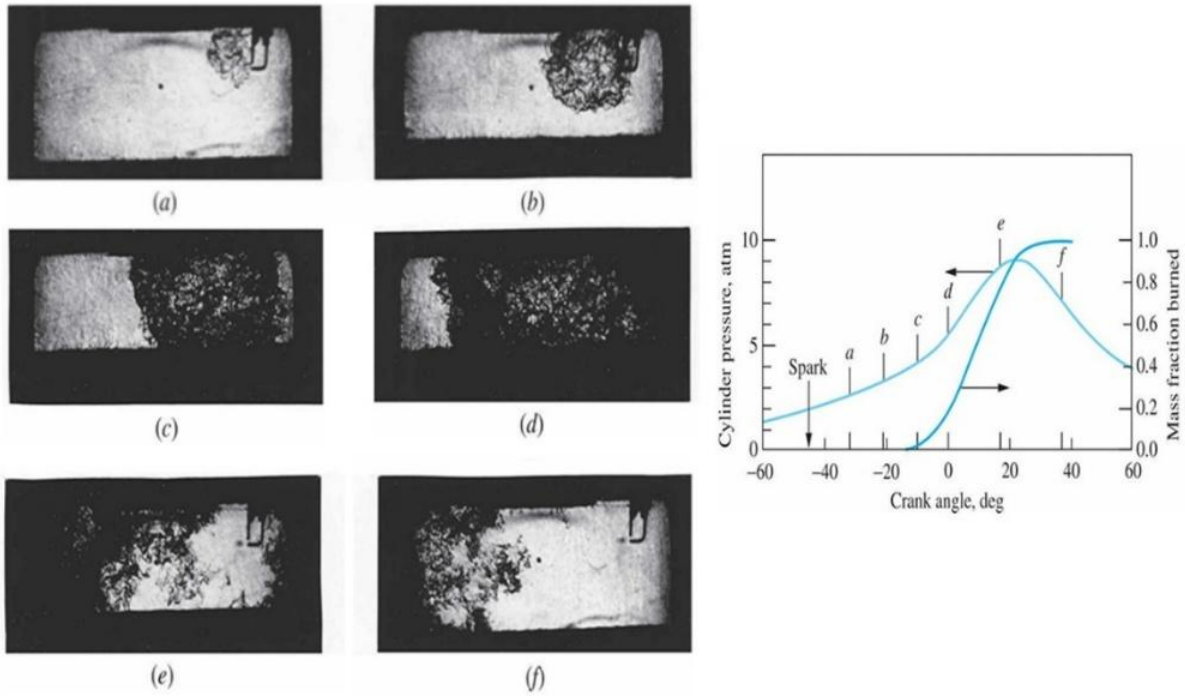
A Figura 45 mostra um conjunto de fotografias de um filme schlieren de alta velocidade tirado de um ciclo de motor de ignição por faísca de visualização especial (GATOWSKI; HEYWOOD; DELEPLACE, 1984). Também são mostrados os dados de pressão do cilindro versus ângulo de virabrequim do motor (°CA – *Crankshaft angle*) e a fração de massa queimada calculada a partir dos dados de pressão. A visualização da chama é especialmente importante durante os estágios iniciais do desenvolvimento da chama, quando o aumento de pressão devido à combustão é muito pequeno para ser detectado.

Essas fotografias mostram como a chama, de forma aproximadamente esférica, cresce de forma constante desde o momento da centelha. Segundo HEYWOOD (2018), o efeito da turbulência já é visível na superfície da chama na Figura 45(A). O volume da frente de chama continua a crescer de maneira aproximadamente esférica, exceto onde a chama atinge as paredes da câmara, como visto nas Figuras 45(B) e (C). A fração de massa queimada e o aumento de pressão associado devido à combustão tornam-se significativos quando a frente da chama atravessa de dois terços a três quartos do cilindro. Na Figura 45(E), ocorre a pressão máxima do cilindro próximo ao momento em que a frente da chama entra em contato com a parede oposta. Finalmente, ocorre a queima da ZNQ e os gradientes de densidade associados à zona de reação da chama desaparecem, limpando o campo de visão, Figura 45(F).

Essas características gerais da chama em desenvolvimento e propagação são comuns a quase todas as geometrias de motores e condições de operação. A Figura 46 mostra fotografias de shadowgraph da chama em intervalos fixos de ângulo de virabrequim do motor (°CA) após a ignição, tiradas através de um cabeçote de cilindro transparente com diferentes configurações da vela de ignição (WITZE, 1982). O desenvolvimento aproximadamente esférico da chama nas proximidades da vela de ignição, exceto onde ela intercepta as paredes da câmara, é evidente na ignição lateral e central. A frente de chama é lisa com

irregularidades modestas correspondentes a uma fina zona de reação com gases de alta temperatura em seu interior (HEYWOOD, 2018).

Figura 45. Sequência de fotografias de um ciclo do motor numa secção quadrada de um monocilíndrico com duas paredes de quartzo. A direita um gráfico de pressão e MBF em função do ângulo de virabrequim do motor (°CA) nos momentos correspondentes (A-F).



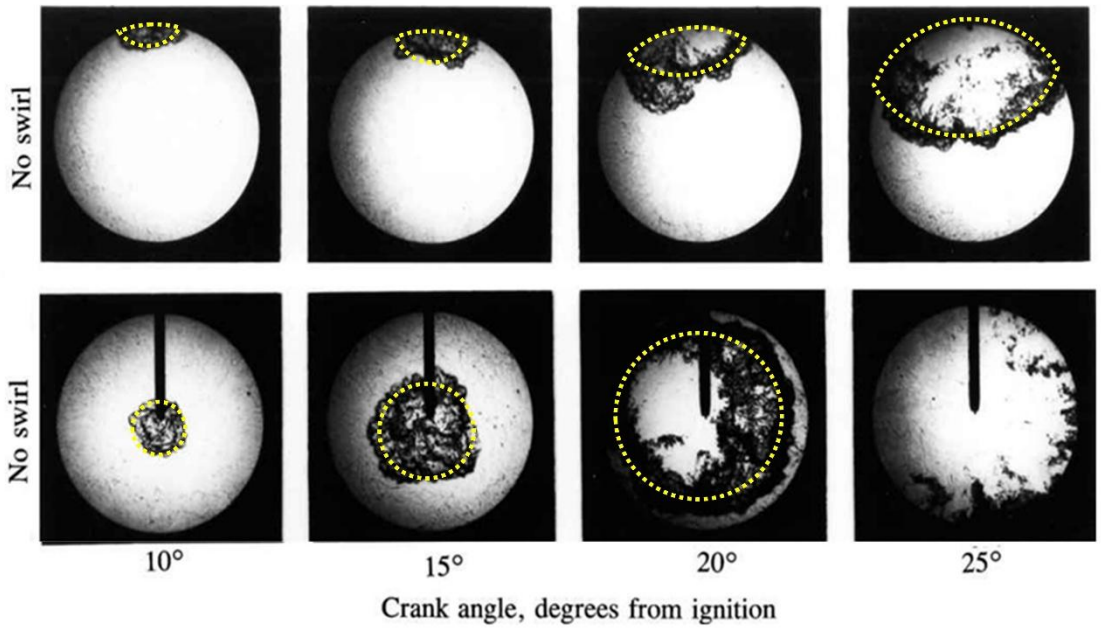
Fonte: (HEYWOOD, 2018)

As fotos na Figura 46 ilustram a importância da área da chama. A localização do plugue central fornece aproximadamente o dobro da área da chama da geometria do plugue lateral em um determinado raio de chama e, portanto, queima cerca de duas vezes mais rápido. Observe que para um mesmo ângulo do virabrequim, a fração do volume do cilindro inflamado é cerca de duas vezes o tamanho na centelha central.

Após a ignição na vela de ignição, a mistura de combustível e ar começa a queimar e continua queimando até consumir todo o combustível da carga no cilindro. O tempo desse período de queima é geralmente representado em termos de rotação do ângulo do virabrequim. Este é o tempo desde o início até o fim da combustão e é chamado de período total de queima. O tempo de queima pode variar de um motor para outro e cada um tem uma certa taxa de queima. Esta taxa de combustão é definida como a taxa na qual a fração de massa de combustível da carga do cilindro é consumida durante o processo de combustão

dentro do motor de ignição por centelha. Muitos experimentos mostram que a taxa de queima depende principalmente da forma da câmara de combustão e da posição da vela ou velas de ignição. Durante o processo de combustão, a progressão da chama pode ser caracterizada em termos de MBF, que representa a fração da mistura ar-combustível que já foi queimada até determinado ângulo do virabrequim.

Figura 46. Fotografias de *shadowgraph* a laser do processo de combustão do motor em função da posição do motor (°CA) tiradas em motor monocilíndrico com cabeçote transparente. De cima para baixo: plugue lateral sem redemoinho e plugue central sem redemoinho.



Fonte: (HEYWOOD, 2018)

4.2- Medidas e parâmetros em MCI de ignição por centelha

Pressão média efetiva

A Pressão Média Efetiva (MEP, do inglês *Mean Effective Pressure*) é um parâmetro fundamental para o desenvolvimento, caracterização e avaliação da eficiência de motores de combustão interna (AMARAL, LUCIMAR VENÂNCIO *et al.*, 2021). Este parâmetro possibilita, por exemplo, a comparação da eficiência entre motores com características distintas (capacidade volumétrica, relação volumétrica de compressão, diâmetro do pistão, curso do pistão, número de cilindros, número de válvulas e tipo de injeção). Uma metodologia amplamente

consolidada tanto na literatura quanto na indústria é a Análise de Três Pressões (TPA, do inglês *Three Pressure Analysis*), que consiste na medição simultânea das pressões dentro do cilindro e nas válvulas de admissão e exaustão. Essa técnica é altamente precisa, com registros de pressão realizados em intervalos de 0,1° do ângulo do virabrequim (°CA), mesmo em motores operando a rotações elevadas, como 6500 RPM (CANCINO *et al.*, 2011).

A principal vantagem dessa abordagem está na análise detalhada de cada ciclo de combustão, permitindo extrair informações cruciais sobre o processo de liberação de energia. A partir dos sinais de pressão obtidos em função da posição angular do virabrequim, aplica-se um modelo termodinâmico de zona única baseado na conservação da energia para determinar a taxa de liberação de calor (HRR, do inglês *Heat Release Rate*). Utilizando a equação de estado dos gases ideais, é possível estimar a temperatura média do cilindro ao longo do ciclo. Considerando $-180\ °CA$ como o ponto morto inferior (PMI) e $0\ °CA$ como o ponto morto superior (PMS) da compressão, a integração da HRR entre $-30°$ e $90\ °CA$ resulta no valor total de calor aparente líquido liberado durante a combustão. Essa energia é responsável pela elevação de pressão e temperatura do gás, permitindo assim a determinação da fração de massa queimada (MBF, do inglês *Mass Burned Fraction*).

Fração de massa queimada

Uma técnica bem estabelecida para estimar o perfil de queima da fração de massa a partir dos dados de pressão e volume é a desenvolvida por Rassweiler e Withrow (RASSWEILER; WITHROW, 1938). Durante o processo de combustão, tanto a compressão da mistura não queimada antes da combustão quanto a expansão dos gases queimados após o final da combustão estão próximas dos processos isentrópicos adiabáticos para os quais: $pV_\gamma = cte;\ \gamma = c_p\ /c_v$. Estudos extensivos mostram que os processos de compressão e expansão são bem ajustados por uma relação politrópica,

$$pV^n = cte \tag{35}$$

Em que o expoente n para os processos de compressão e expansão é $1{,}3 \pm 0{,}05$ para a maioria dos combustíveis. Rassweiler e Withrow correlacionaram os dados de pressão do cilindro com fotografias de chamas e mostraram como a Equação 35 poderia ser usada para explicar o efeito da mudança de volume do

cilindro na pressão durante a combustão. Supondo que o gás não queimado (NQ) que preenche o volume V_{ZNQ} à frente da chama em qualquer ângulo de manivela durante a combustão tenha sido comprimido politropicalmente pela frente da chama que avança, então o volume $V_{ZNQ,0}$ que a massa ocupava no momento da faísca é dado por,

$$V_{ZNQ,0} = V_{ZNQ}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{36}$$

Da mesma forma, o gás queimado atrás da chama que preenche o volume V_{ZQ} iria, no final da combustão, preencher um volume $V_{ZQ,f}$ dado por

$$V_{ZQ,f} = V_{ZQ}\left(\frac{p}{p_f}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{37}$$

A fração de massa queimada x_b é igual a $1 - (V_{ZNQ,0}/V_0)$ e a $V_{ZQ,f}/V_f$, onde V_0 e V_f são o volume total do cilindro no momento da faísca (imediatamente antes da combustão) e no final da combustão, respectivamente. Uma vez que $V = V_{ZNQ} + V_{ZQ}$, combinando as Equações 36 e 37,

$$MBF = \frac{p^{\frac{1}{n}}V - p_0^{1/n}V_0}{p_f^{\frac{1}{n}}V_f - p_0^{1/n}V_0} \tag{38}$$

Nos motores de ignição por centelha, a análise da curva da Fração de Massa Queimada (MBF), Figura 47, permite a determinação dos principais parâmetros do processo de combustão da seguinte forma:

- *SOC (do inglês, Start of Combustion)*: Posição angular do eixo do motor referente ao início da combustão, determinado quando a curva de fração de massa queimada atinge derivada positiva e seu valor ultrapassa 0%.

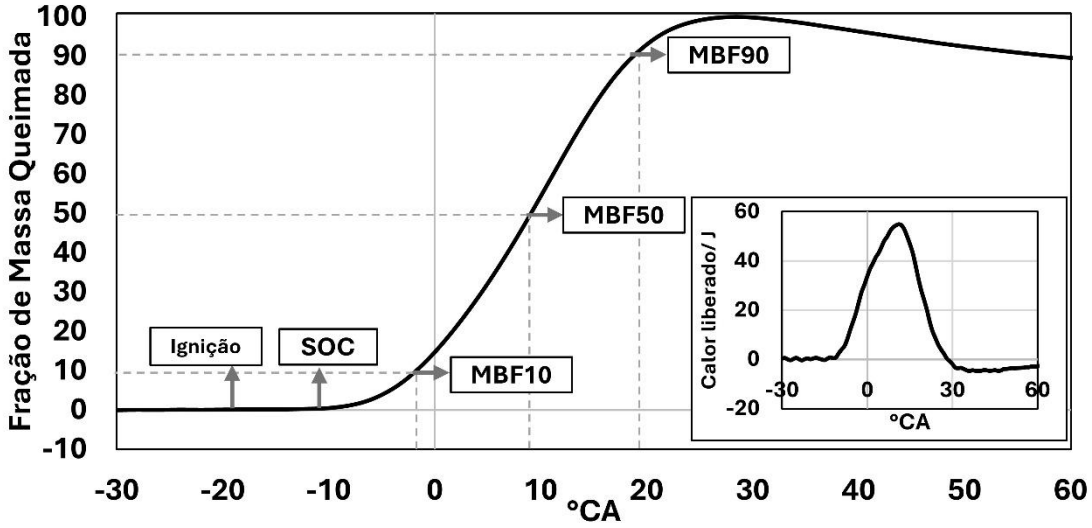
- Atraso de ignição, intervalo angular do eixo do motor entre o momento da centelha e o início do processo de combustão.

- *MBF10:* Posição angular do eixo do motor referente à queima de 10% da mistura ar/combustível, determinado quando a curva de fração de MBF atinge 10%.

- *MBF50:* Posição angular do eixo do motor referente à queima de 50% da mistura ar/combustível, determinado quando a curva de MBF atinge 50%.

- *MBF90*: Posição angular do eixo do motor referente à queima de 90% da mistura ar/combustível, determinado quando a curva de MBF atinge 90%.

Figura 47. Curva base da fração de massa queimada em função do ângulo de virabrequim (°CA) obtida com a modelagem matemática. MBF e curvas de liberação de calor para gasolina premium P2 em 4000 RPM λ=1.00 e MEP 11 bar em motor SCRE.



Fonte: Elaborada pela autora

A função de Wiebe é um modelo empírico amplamente utilizado para descrever o avanço da MBF ao longo do tempo ou do ângulo de virabrequim. Sua forma geral é dada por:

$$MBF = 1 - \exp\left[-a\left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta}\right)^{m+1}\right] \tag{39}$$

Em que MBF, é a fração de massa queimada em função do ângulo do virabrequim, θ. θ_0 é o ângulo do início da combustão (ângulo de ignição da amostra), $\Delta\theta$ é a duração da combustão, é dizer, a diferença angular entre o início e fim da combustão. a é um parâmetro empírico de eficiência e m um parâmetro de formato da curva. Estes dois últimos parâmetros costumam ser otimizados para 5 e 2, respectivamente (HEYWOOD, 2018).

As funções de Wiebe podem ser aplicadas a modelos de dimensão zero e unidimensional (0-D/1-D), bem como modelos associados à dinâmica de fluidos computacional (CFD). Nos modelos de dimensão zero (0-D), a câmara de combustão é definida pelo volume e pela taxa de liberação de calor. As reações de combustão de frações de massa não queimadas para queimadas são obtidas em condições e modelos simplificados. Os modelos unidimensionais (1-D)

consideram a câmara de combustão dividida em zonas, que apresentam diferentes temperaturas e reagentes. Essa abordagem permite uma análise detalhada do processo de combustão e uma taxa de liberação de calor variável, mas não considera os efeitos da turbulência durante a combustão.

Modelos tridimensionais (3-D) associados a simulações de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) podem ser realizados considerando diversas reações químicas, transferência de calor, turbulência, interações fluido-superfície e interações multifásicas de fluidos (COSTA; SORGE; ALLOCCA, 2012; REITZ; RUTLAND, 1995). No entanto, essas metodologias demandam um alto esforço computacional devido ao uso de muitas reações e mecanismos, que exigem um complexo processo de validação (ALIRAMEZANI; KOCH; SHAHBAKHTI, 2022). Para reações químicas, o número de espécies e etapas de reação cresce quase exponencialmente com o número de átomos de carbono no combustível, tornando difícil compreender o significado físico de tal mecanismo. Uma descrição simplificada da cinética química é útil para aplicações práticas em ciências de combustão, uma vez que engenheiros e pesquisadores buscam conhecer o comportamento de sistemas que trabalham com combustíveis reais de forma prática.

Em comparação com o 3D, os modelos unidimensionais (1D) têm baixos custos computacionais e podem promover a previsão de dados experimentais, tornando-os uma ferramenta de projeto crítica para o desenvolvimento de motores e comparação do desempenho de novos combustíveis ou aditivos. Esses modelos devem ser acoplados a modelos 0D que descrevem a liberação de calor ou fração de massa queimada (MBF) em função da posição angular do virabrequim (°CA). Um modelo matemático preciso do perfil MBF permite a modelagem do processo de combustão e, consequentemente, a descrição 1-D do motor.

Vários estudos de modelagem de combustão mostraram as vantagens do uso de multifunções para ajustar os dados do MBF. Alguns trabalhos demonstraram a contribuição de duas ou três funções de Wiebe para descrever o motor Diesel (LIU; DUMITRESCU, 2020), o processo de combustão em motor de ignição por compressão de carga homogênea (WU, YUH-YIH; WANG; MIR, 2018) e a combustão do motor de ignição por centelha em condições operacionais

variáveis (LIU; DUMITRESCU, 2020; YELIANA *et al.*, 2008; YILDIZ; ÇEPER, 2017). (YELIANA *et al.*, 2011) estimou parâmetros de função de Wiebe dupla para determinar a duração da queima de misturas etanol-gasolina em motores de ignição por centelha. O AVL BOOST™, por exemplo, usa a função Wiebe para modelar a taxa de queima em uma ou duas zonas de motores de ignição por centelha e a "Wiebe dupla" como uma aproximação da liberação de calor nos motores de ignição por compressão. Nesse caso, duas funções de Wiebe são especificadas para modular o pico de liberação de calor e o fenômeno de difusão.

Uma abordagem em várias etapas é mais coerente com a natureza da combustão, pois envolve reações em cadeia. Um motor SI pode ser dividido em três fases, que são desenvolvimento de chama (5% ou 10% da mistura ar-combustível é queimada), propagação de chama (10-90% ou 5-95%) e terminação de chama (pode não estar completa quando a válvula de escape abre) (YILDIZ; ÇEPER, 2017). Além disso, a diferença na taxa de combustão pode ser causada por fatores geométricos, como a pequena relação altura-diâmetro em altas taxas de compressão no motor e o efeito de extinção na chama à medida que ela se aproxima da parede do cilindro (YELIANA *et al.*, 2011).

Em alguns casos, a função de Wiebe ou combinação de funções de Wiebe, não é suficiente para descrever com precisão os dados experimentais do MBF. Sapra et al. (2020) estudaram as capacidades do modelo 0-D, com base na dupla função de Wiebe para descrever a combustão de hidrogênio e gás natural em um motor de centelha marítima, fazendo testes baseados em misturas pobres e variações de carga do motor (SAPRA *et al.*, 2020). Os autores perceberam que a abordagem do modelo baseada em Wiebe causou erros significativos nas estimativas do parâmetro de combustão para todas as condições testadas.

Consumo específico

O consumo de combustível específico (ISFC, do inglês *Indicate Specific Fuel Consumption*) mede o quão eficiente é um motor ao usar combustível para produzir trabalho. A equação é definida como a razão entre vazão mássica de combustível, m_{comb}, e potência do motor, W,

$$ISFC = \frac{m_{comb}}{W} \tag{40}$$

Eficiência de combustão

A eficiência de combustão representa a relação entre a energia útil produzida pelo motor e a energia contida no combustível. Indica o quão bem o motor consegue aproveitar o potencial energético do combustível. Este parâmetro é dado pela razão entre trabalho por ciclo e produto do consumo específico pelo poder calorífico inferior,

$$\eta_c = \frac{100\ Q_{at}}{PCI\ m_{comb_{ciclo}}} \tag{41}$$

Sendo Q_{at} o calor aparente liberado, PCI, o poder calorífico inferior do combustível e $m_{comb_{ciclo}}$ o fluxo de massa de combustível por ciclo no motor.

4.3-Metodologia

4.3.1- Metodologia isoconversional aplicada a dados de MBF

A cinética será avaliada em função dos dados de MBF normalizados expressos por α,

$$\alpha = \frac{MBF_0 - MBF(t)}{MBF_0 - MBF_f} \tag{42}$$

Sendo MBF_0, a massa inicial, $MBF(t)$, a massa no tempo t, e MBF_f, a massa final.

A equação geral da cinética que irá descrever o processo será dada em função da constante de velocidade de Arrhenius, $k(T)$, e pelo modelo de reação, $f(\alpha)$,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{43}$$

Para os experimentos realizados neste trabalho, a rotação do motor, ou seja, a mudança do ângulo ao longo do tempo, é definida como constante e representada como β. Nesse sentido, tem-se

$$\frac{d\alpha}{d\theta}\frac{d\theta}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{d\theta} = -Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \tag{44}$$

Sendo β é a rotação do motor em rpm e θ é a posição angular do virabrequim. Integrando esta equação e separando as variáveis,

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = -\frac{A}{\beta}\int_{\theta_1}^{\theta_2} e^{-\frac{E_a}{RT}}d\theta \tag{45}$$

Para resolver este problema, coloca-se a temperatura em função de θ, assim como os dados de $\alpha(\theta)$, que correspondem aos dados de $MBF(\theta)$ para cada experimento.

A energia de ativação pode ser determinada a partir do método isoconversional não linear, (Vyazovkin, 2011), comumente utilizado para experimentos com razão constante de aquecimento e adaptado aqui para os dados de $MBF(\theta)$ para experimentos em motores realizados com rotação constante, β. Nesta metodologia, considera-se que o modelo cinético $g(\alpha)$ não é modificado pela condição experimental. Desta forma, tem-se,

$$\frac{A_\alpha}{\beta_1}\int_{\theta_1}^{\theta_\alpha} e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT_1(\alpha,\theta)}}d\theta = \cdots = \frac{A_\alpha}{\beta_n}\int_{\theta_1}^{\theta_\alpha} e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT_n(\alpha,\theta)}}d\theta \tag{46}$$

Esse resultado pode ser representado como uma condição de mínimo dada por,

$$\sum_i^n \sum_{j\neq i}^n \frac{I\left(E_a(\alpha),T_i(\alpha,\theta)\right)}{\beta_i} \times \frac{\beta_j}{I\left(E_a(\alpha),T_j(\alpha,\theta)\right)} = n(n-1) \tag{47}$$

Em que $I\left(E_a(\alpha),T_i(\alpha,\theta)\right)$ representa a integral da Equação 46 e os valores de $E_a(\alpha)$ são aqueles que minimizam a Equação 47.

Neste ponto, é importante ressaltar que a energia de ativação é determinada utilizando dados reais de motores utilizando combustíveis reais, nenhuma aproximação foi adotada e as integrais foram determinadas numericamente com erro desprezível. A partir dos dados de energia de ativação calculados, considera-se a forma integral de modelos, $g(\alpha)$, da Tabela 1, como difusão, nucleação, Avrami-Erofeev.

A energia de ativação do processo de combustão é um parâmetro que avalia a qualidade de um combustível, pois está diretamente relacionada com o atraso de ignição, τ (LEIVA; CRNKOVIC; DOS SANTOS, 2006). Sendo que este pode ser descrito em função da pressão instantânea do cilindro (p) e a temperatura da mistura não queimada (T) (HEYWOOD, 1988), descrita na Equação 48,

$$\tau = f\left(e^{-\frac{Ea}{RT}}/p^b\right) \tag{48}$$

4.3.2- Adaptação da rede MLP para dados de MBF

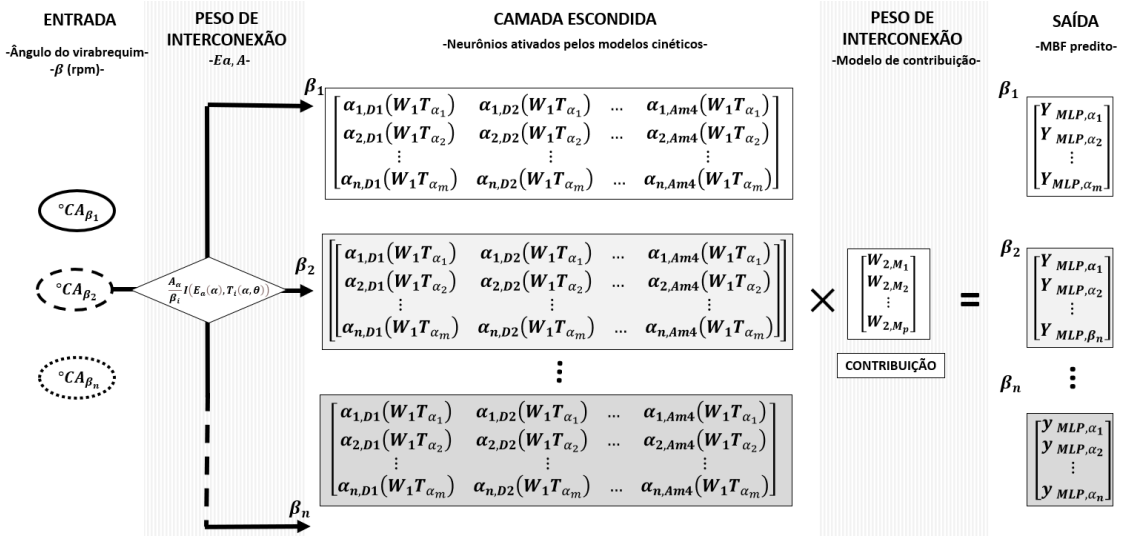
As redes neurais têm uma ampla gama de aplicações em motores de combustão interna. Pode ser usado para modelagem (SILITONGA *et al.*, 2018), controle (IRDMOUSA *et al.*, 2019), ou otimização (TURKSON *et al.*, 2016). Castresana et al. (2021) compararam duas abordagens para prever o desempenho do motor diesel: usando modelagem termodinâmica e RNAs (CASTRESANA *et al.*, 2021). A modelagem termodinâmica foi desenvolvida utilizando o software AVL BOOST™, simulando um motor diesel monocilíndrico com diferentes cargas e condições de operação. A modelagem da RNA foi feita comparando dois algoritmos de treinamento, até atingir o melhor desempenho previsto, com os parâmetros da estrutura da RNA determinados pela análise de erros de rede. A precisão dos resultados apresentados para ambos os modelos foi verificada por meio de testes de motores monocilíndricos operando em condições urbanas. As ferramentas de modelagem termodinâmica e RNA provaram ser confiáveis para visualizar o desenvolvimento do mecanismo. Em ambos os modelos, o consumo específico de combustível e a temperatura de exaustão foram previstos usando a pressão efetiva média e a velocidade de rotação do motor como parâmetros de entrada. A RNA apresentou melhor precisão na previsão do consumo de combustível em todas as condições a que o motor foi submetido. Em contraste, o modelo termodinâmico mostrou resultados significativos apenas para cargas baixas e médias. O tempo de cálculo foi pequeno quando se utilizou a RNA como ferramenta. O modelo termodinâmico mostrou-se eficiente em fornecer resultados associados a parâmetros secundários do processo de combustão (como a descrição da pressão máxima de combustão, por exemplo).

Este capítulo teve como objetivo desenvolver e explorar uma metodologia de rede MLP que utiliza dados de MBF em função de ângulo de virabrequim do motor (°CA) para determinar a cinética de combustão em motores de combustão interna. Para isso, uma vez aplicada a metodologia isoconversional e determinados os valores de E_a e A para cada grau de conversão, foi utilizada a rede neural MLP, que fixa os pesos da camada de entrada e assume a função de ativação dos neurônios da camada intermediária como os modelos cinéticos. O resultado será a contribuição dos modelos cinéticos considerados para descrever os dados experimentais do MBF. Esta será uma adaptação da rede

utilizada no **capítulo 3**. O programa foi escrito de forma inédita nesta tese e a linguagem utilizada foi MATLab®, que é um *software* com uma plataforma e linguagem de fácil entendimento para o usuário. A licença é oferecida pela UFMG para sua comunidade. A Figura 48 apresenta a arquitetura da rede neural que será utilizada neste capítulo.

Essa metodologia requer baixo esforço computacional e fornece precisão no ajuste de dados experimentais de MBF em MCIs. Nesse sentido, a descrição da combustão da gasolina pela combinação de modelos cinéticos macroscópicos não pretende substituir a descrição do processo por reações. Em vez disso, sugere inferir as propriedades físicas cinéticas do fenômeno, especialmente sobre o tripleto do processo global. Foi comparada a precisão da descrição dos dados do MBF por uma combinação de modelos cinéticos macroscópicos na rede neural com os modelos cinéticos e o modelo tradicional de Wiebe de forma individual.

Figura 48. Arquitetura de rede neural



Fonte: Elaborada pela autora

A arquitetura dessa rede neural consiste em três camadas: a camada de entrada recebe os dados da posição angular do virabrequim junto com a temperatura correspondente para cada rotação do motor, ou seja, a posição angular do virabrequim e para cada grau de conversão em diferentes velocidades (em rpm), β_j, é dada ao neurônio na camada de entrada. Os pesos de interconexão entre as camadas intermediária e de entrada, W_1, são predeterminados e fixos de forma que,

$$W_{1,j}(\alpha) = \frac{A(\alpha)}{\beta_j} I\big(E_a(\alpha), T(\alpha,\theta)\big) \tag{49}$$

com a energia de ativação determinada pelo método Vyazovkin. $\boldsymbol{W_{1,j}}$ é um vetor de coluna para cada velocidade do motor ensaiada, β_j, com n linhas, (com n representando o MBF, *α*, dados).

Na camada intermediária, o estado de cada neurônio é determinado de forma não linear usando um modelo cinético e é ativado pela função integrada, *g (α*), conforme mostrado na Tabela 1. O *bias* foi removido para manter a coerência física do problema. A arquitetura das redes MLP visa trazer significado físico à camada oculta. Assim, o número de neurônios é definido na camada oculta pelos p modelos cinéticos. Portanto, o estado dos neurônios na camada intermediária é definido como,

$$\widetilde{\alpha_J} = \alpha\big(W_{1,j} T_j\big) \tag{50}$$

$$\widetilde{\alpha_J} = \begin{bmatrix} \alpha_{1,D1} & \alpha_{1,D2} & \cdots & \alpha_{1,Am4} \\ \alpha_{2,D1} & \alpha_{2,D2} & & \alpha_{2,Am4} \\ \vdots & & \ddots & \\ \alpha_{n,D1} & \alpha_{n,D2} & & \alpha_{n,Am4} \end{bmatrix}_{n,p} \tag{51}$$

Considerando cada curva experimental de MBF obtida em diferentes condições experimentais de velocidade do motor, *βj*, uma função multiobjetivo deve ser otimizada,

$$E = \|(\widetilde{\boldsymbol{\alpha_1}}\mathbf{W}_2 - \mathbf{y}_1)^2\|_2 + \|(\widetilde{\boldsymbol{\alpha_2}}\mathbf{W}_2 - \mathbf{y}_2)^2\|_2 + \cdots + \|(\widetilde{\boldsymbol{\alpha_l}}\mathbf{W}_2 - \mathbf{y}_l)^2\|_2 \tag{52}$$

$$E = \sum_{j=1}^{l} \big(\widetilde{\alpha_J} W_2 - Y_{exp,j}\big)^2 \tag{53}$$

Sendo $\boldsymbol{W_2}$ um vetor de coluna com linhas que representa os pesos de interconexão entre as camadas intermediária e de saída, $\boldsymbol{y_j}$, os dados experimentais de MBF para cada teste de velocidade do motor e $\widetilde{\boldsymbol{\alpha_j}}\mathbf{W}_2$ o ajuste dos dados calculado pela rede MLP. Para resolver a Equação 53, uma regularização de Tikhonov bem estabelecida foi adotada como, (BRAGA, J. P., 2001)

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^{l} \big(\widetilde{\alpha_J} W_2 - Y_{exp,j}\big)\widetilde{\alpha_J} = 0 \tag{54}$$

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^{l} \left(\widetilde{\alpha}_j^T \widetilde{\alpha}_j W_2 - \widetilde{\alpha}_j^T Y_{exp,j} \right) = 0 \tag{55}$$

Então

$$W_2 \sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^T \widetilde{\alpha}_j = \sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^T Y_{exp,j} \tag{56}$$

$$W_2 = \frac{\sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^T Y_{exp,j}}{\sum_{j=1}^{\mathrm{l}} \widetilde{\alpha}_j^T \widetilde{\alpha}_j} \tag{57}$$

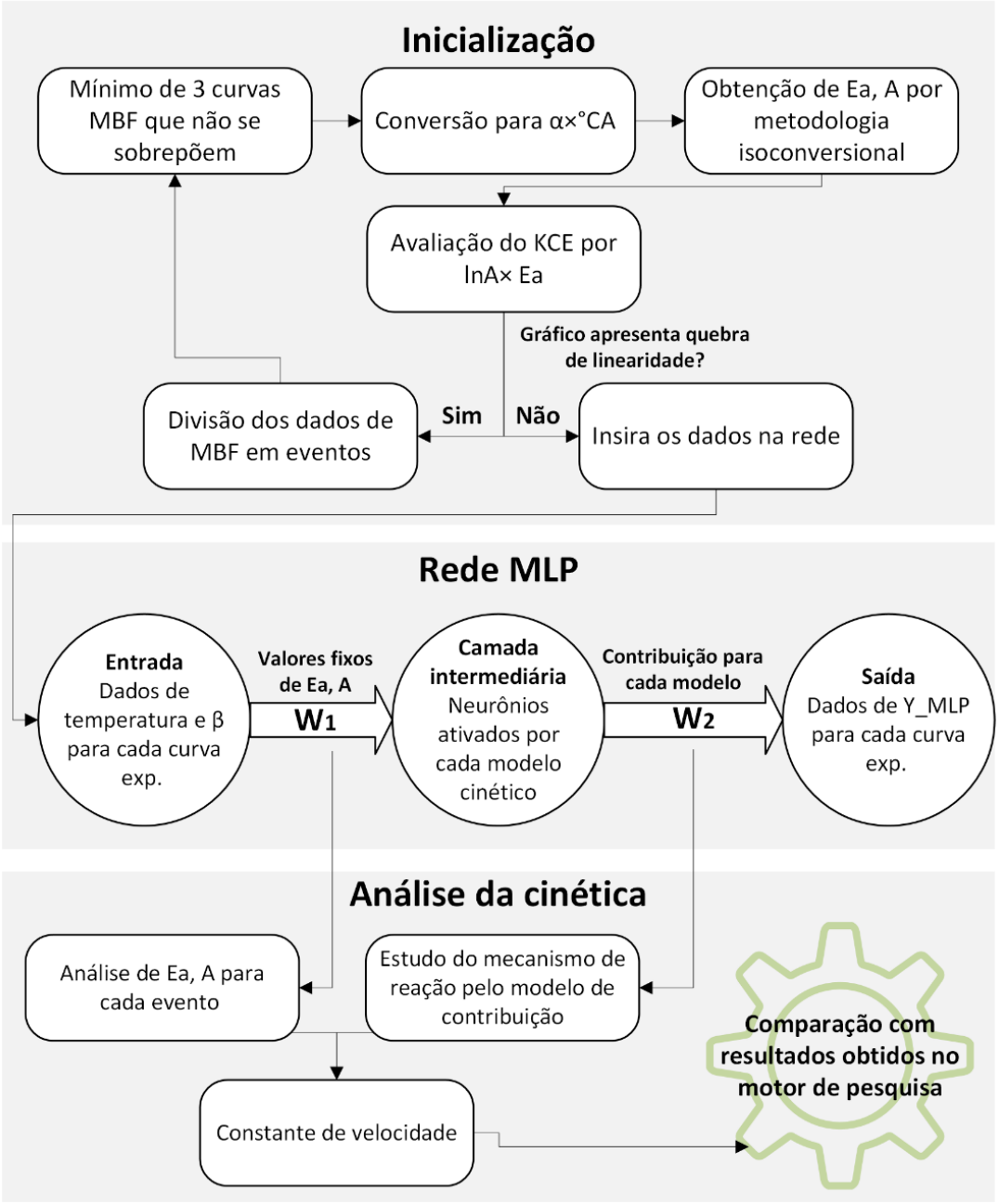
Para medir o desempenho da arquitetura MLP, os erros quadráticos médios (MSEs) foram aplicados para comparar os resultados do MLP proposto com outros modelos cinéticos

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{\mathrm{N}} \left(\alpha_{\mathrm{exp,j}} - \alpha_{calc,j} \right)^2 \tag{58}$$

Sendo N, são o número total de pontos, α_{exp}, os dados experimentais e α_{calc}, os dados previstos.

A Figura 49 apresenta um fluxograma com os principais procedimentos aplicados aos dados experimentais discutidos neste capítulo.

Figura 49. Metodologia para estudo da cinética de dados de MBF com rede MLP



Fonte: Elaborada pela autora

4.3.4- Obtenção dos dados experimentais com motor

Esta seção trata da caracterização experimental e avaliação de diferentes formulações de gasolinas comerciais em motor monocilíndrico de pesquisa (SCRE, do inglês *Single Cylinder Research Engine*) por centelha com injeção direta. Foram feitos ensaios individuais de cada amostra. As amostras foram

disponibilizadas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), que sintetizou amostras contendo hidrocarbonetos de diferentes refinarias, e os forneceu junto de suas características físico-químicas, que influenciam diretamente na formação da mistura e na combustão, Tabela 11, para quatro amostras comerciais de gasolina disponíveis no mercado brasileiro: uma Regular (R) e três Premium (P1, P2 e P3). Essas amostras foram previamente certificadas na origem, o que permite sua rastreabilidade, e enviadas em tambores de 50 Litros de capacidade.

Tabela 111. Dados de caracterização das amostras comerciais de gasolina usadas nos testes com motor de pesquisa monocilíndrico.

Testes	Resultados			
	Regular (R)	Premium 1 (P1)	Premium 2 (P2)	Premium 3 (P3)
P. vapor @ 37,8 ° C (D5191), kPa	53,5	50,9	46,0	54,2
Densidade @ 20°C (D4052)	0,7400	0,7705	0,7723	0,7577
Destilação (D86)			-	
Ponto de Ebulição °C	41,2	41,6	43,2	41,3
T10%, °C	56,0	57,9	62,2	56,2
T50%, °C	70,3	74,3	74,4	73,4
T90%, °C	139,4	176,6	132,5	166,7
T95%, °C	163,1	187,8	156,2	184,3
Ponto Final de Ebulição, °C	194,0	207,1	186,4	207,4
Resíduo, %v/v	1,0	1,0	1,0	1,1
Poder Calorífico Superior (D4809), MJ/kg	41,271	41,074	40,742	41,229
Poder Calorífico Inferior (D4809), MJ/kg	38,328	38,320	38,100	38,441
CG (N2377)	-	-	-	-
Saturado, % v/v	45,11	33,13	35,03	35,24
Olefinas, % v/v	16,52	13,52	3,71	14,84
Aromáticos, % v/v	10,84	27,85	35,48	24,22
Oxigenado, % v/v	27,53	25,50	25,77	25,70
Benzeno, % v/v	0,33	0,57	0,64	0,66
Etanol, % v/v	27,5	25,5	25,8	25,7
H, %m/m (N 2377) i	13,87	12,98	12,45	13,14
C, %m/m (N 2377) i	75,86	77,89	78,41	77,58
O, %m/m (N 2377) i	10,27	9,13	9,14	9,28
Teor de Etanol Anidro Combustível (NBR 13992), % v/v	27,5	25	25	25
Enxofre total (D5453), mg/kg	26	41	9,7	19
Água por Karl Fischer (D6304), mg/kg	1.843	2.843	6.813	2.455
Corrosividade ao cobre (D130)	1A	1B	1A	1A
RON – *Research Octane Number* (D2699)	95,2	104,0	104,1	98,5

[i] Calculado a partir dos dados de composição por CG

O SCRE foi testado em condições de regime permanente, carga total (WOT) e estequiométrica (λ = 1,00) a 4000, 4500 e 5000 rpm. (AMARAL, LUCIMAR

VENANCIO, 2019) Um codificador (AVL 365 C / 365 X) foi usado para determinar o ângulo do virabrequim (CA), para controlar o motor e o sistema de aquisição de dados. A Unidade de Controle Eletrônico (UCE), modelo AVL 427, também foi usada para controlar os parâmetros de injeção e ignição. Os testes foram feitos em acordo com a norma NBR ISO 1585. O tempo de ignição inicial foi estabelecido em -18°CA (antes do PMS no curso de compressão) para todas as amostras e uma varredura foi feito em torno deste ponto para atingir a condição de maior torque indicado observado (MBT), limitada por fenômenos de pré-ignição. O tempo final da ignição foi escolhido de acordo com o desempenho máximo do motor, que depende das condições de carga, velocidade e combustível. Fenômenos de pré-ignição podem ser observados através da oscilação na curva de pressão derivada e analisados em tempo real pelo AVL IndiCom Software para dados de pós processamento. (AVL, 2012) A pressão no cilindro é medida com intervalo de ângulo de virabrequim de 0,1°CA pelo AVL IndiModul 622. O SCRE foi escolhido neste trabalho para evitar interferências do cilindro durante o processo de combustão, permitindo um controle preciso no coletor de admissão e uma medição adequada. Os dados foram adquiridos em etapas de 60 segundos durante 200 ciclos. Esta aquisição foi feita um minuto após a estabilização das condições de operação. (AMARAL, LUCIMAR VENANCIO, 2019)

Características do Motor de Pesquisa Monocilíndrico (SCRE)

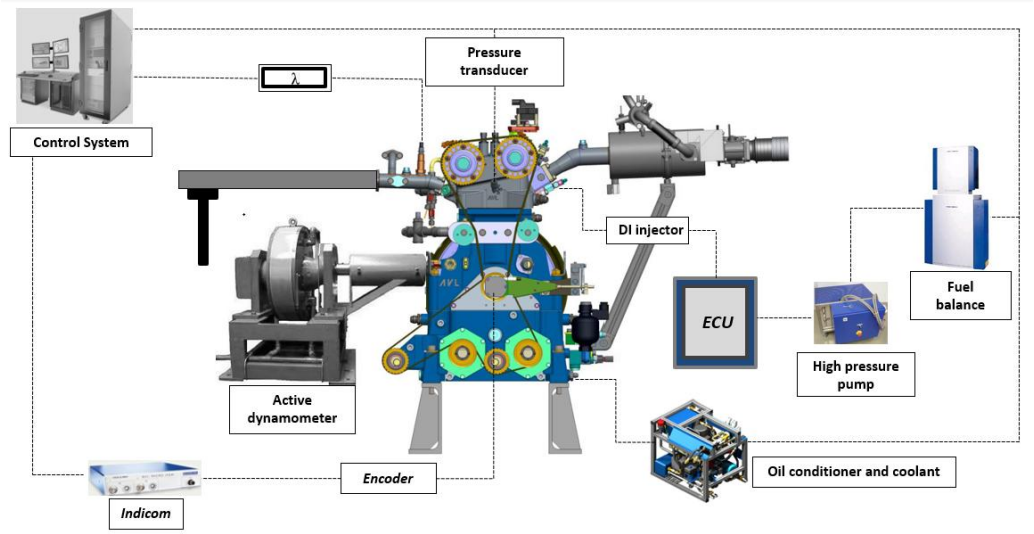
Um motor de pesquisa monocilíndrico (SCRE) foi usado para comparar o comportamento de combustão de amostras de gasolina. A Tabela 12 descreve as principais características do motor monocilíndrico e a Figura 50 mostra seu esquema.

Tabela 12. Características do motor de pesquisa monocilíndrico.

Fabricante/Modelo	AVL 5495
Tipo de motor	Um cilindro – 4 tempos – Modelo 5403
Sistema de injeção de combustível	Injeção direta (guiada por parede)
Tipo de ignição	Vela de ignição e bobina
Diâmetro do cilindro	$82\ mm$
Curso do pistão	$86\ mm$
Comprimento da biela	$144\ mm$
Volume deslocado	$454\ cm^3$
Volume fixo da câmara de combustão	$41{,}2\ cm^3$

Razão volumétrica de compressão	$12:1$
Válvulas por cilindro	4
Diâmetro da válvula de admissão	$34\ mm$
Diâmetro da válvula de escapamento	$28\ mm$
Pressão de injeção de combustível	$100\ bar$
Fator Lambda λ	1,0 (Estequiométrico)

Figura 50. Motor de pesquisa monocilíndrico (SCRE).



Fonte: (ARAUJO *et al.*, 2025)

4.4- Resultados e discussões: aplicação em problemas reais

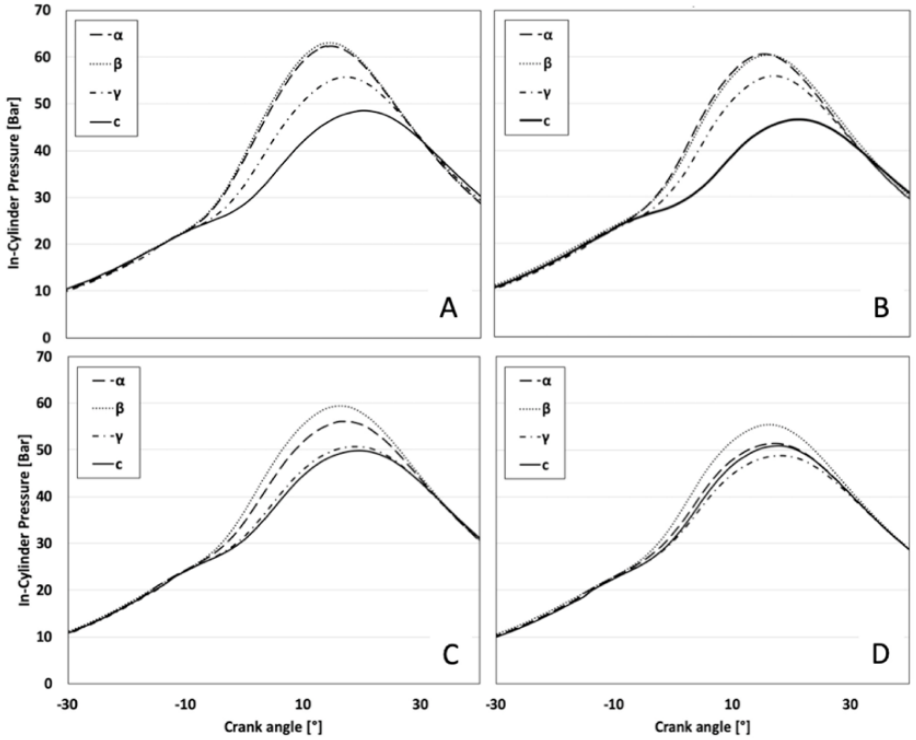
4.4.1- Desempenho das formulações de gasolinas

A Tabela 13 resume as principais características do desempenho do motor relacionadas ao desempenho da combustão; mais informações sobre as amostras de gasolina comercial brasileira podem ser encontradas em (AMARAL, LUCIMAR VENÂNCIO *et al.*, 2021). Foram analisados parâmetros como desempenho (IMEP), pressão no cilindro, consumo específico de combustível (ISFC), eficiência de combustão, emissões e custo por quilowatt gerado (SFC).

As gasolinas premium P1 e P2, com alta octanagem, RON=104, apresentaram o melhor desempenho térmico e mecânico. Esses combustíveis permitiram a ignição em condições de torque máximo (MBT), resultando em maior pressão dentro do cilindro e maior IMEP, especialmente nas rotações de 4000 a 5000 rpm, Figura 51. A gasolina P2, em particular, teve os maiores valores de pressão e IMEP, atribuídos ao seu alto teor de compostos aromáticos. No entanto, esse

ganho não se refletiu em menor consumo: tanto a gasolina P2 quanto a gasolina R apresentaram os maiores valores de ISFC. No caso da P2, o consumo mais alto foi associado ao menor Poder Calorífico Inferior (PCI) e à maior presença de aromáticos. Já na gasolina R, o alto ISFC está relacionado ao pico de pressão estar após 10°CA, Figura 51.

Figura 51. Pressão instantânea (*in-cylinder pressure*) em função da posição do eixo do motor (°CA) para as quatro amostras de gasolinas a **(A)** 4000 rpm, **(B)** 4500 rpm, **(C)** 5000 rpm e **(D)** 5500 rpm. Na legenda $P1 = \alpha, P2 = \beta, P3 = \gamma$ e $R = c$.



Fonte: (AMARAL, LUCIMAR VENÂNCIO *et al.*, 2021)

A análise da fração de massa queimada (MBF10–90), que representa a duração principal da combustão (em função do ângulo de virabrequim °CA), mostrou que esse parâmetro foi semelhante entre todas as gasolinas testadas, Figura 52. As principais diferenças observadas estão relacionadas à posição de Início da Combustão (SOC, do inglês *start of combustion*), com as gasolinas premium tendo um SOC mais cedo, aproveitando melhor o ponto de maior torque.

Em relação a eficiência de combustão, todas as gasolinas apresentaram eficiência elevada com destaque para gasolina R. As gasolinas premium P1, P2 e P3 apresentaram eficiência ligeiramente menor com relação à R, devido à presença de aromáticos que se decompõem mais lentamente.

Com relação às emissões, a gasolina regular R, com maior teor de etanol (27,5%), apresentou as menores emissões de NOx, CO e HC. Esse resultado é atribuído ao efeito de resfriamento da carga provocado pelo etanol e ao menor teor de compostos aromáticos na composição. Em contrapartida, a gasolina P2, com maior concentração de aromáticos, apresentou os maiores níveis de emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC).

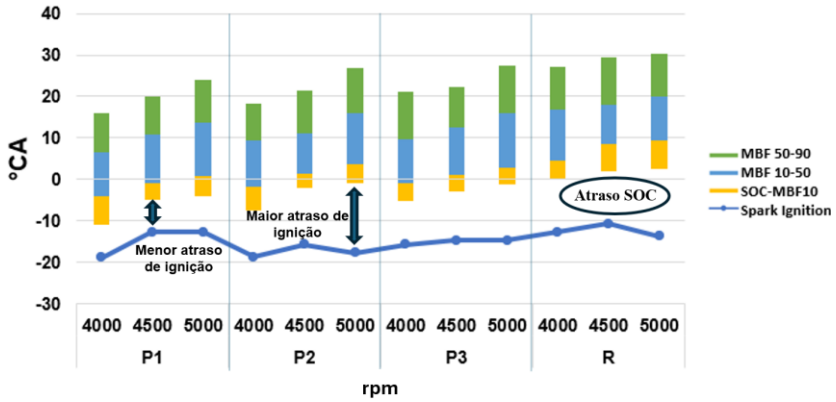
Amaral, *et al*. (2021) conclui o estudo fazendo uma análise econômica das amostras. O custo específico de combustível (SFC) da gasolina regular (R) foi, em média, 23% menor do que o das gasolinas premium, mesmo com seu desempenho inferior em altas rotações. Esse resultado reflete o menor custo por litro da gasolina regular e o efeito positivo do etanol na composição. Apesar de apresentarem melhor desempenho, as gasolinas premium mostraram um custo-benefício energético menos favorável.

Em conclusão, o estudo demonstra que, embora gasolinas premium apresentem vantagens de desempenho em condições extremas, a gasolina regular brasileira, com alto teor de etanol, oferece uma alternativa mais econômica e ambientalmente benéfica.

Tabela 13. Principais características do desempenho do motor

Amostra de gasolina	**P1**			**P2**			**P3**			**R**		
RPM	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**
ISFC (g/kWh)	247	245	249	249	255	260	247	247	248	245	254	253
Eficiência de combustão (%)	78	81	81	77	80	80	79	81	83	84	83	84
Atraso de ignição (° CA)	11.9	12.8	12.8	13.2	13.7	17.0	11.3	11.7	13.5	12.7	12.7	16.2
SOC (° CA)	-7.0	-4.0	-4.0	-5.5	-2.0	-0.8	-4.5	-3.0	-1.3	0	2.0	2.5
MBF10-50 (° CA)	10.6	11.6	12.9	11.2	9.9	12.3	10.6	11.6	13.3	12.2	11.6	13.0
MBF50-90 (° CA)	9.5	9.3	10.4	9.1	10.2	10.7	11.2	9.6	11.4	10.5	11.4	10.4
MBF10-90 (° CA)	20.1	20.9	23.3	20.3	20.1	23	21.8	21.2	24.7	22.7	23.0	23.4
Q_{at} **(J)**	982	1008	1031	979	1030	1035	997	1015	1049	1019	1043	1057
m_{comb} **(Kg/h)**	4.1	4.6	5.2	4.1	4.8	5.3	4.1	4.6	5.2	4.0	4.6	5.1

Figura 52. Duração da combustão das amostras de gasolina para cada rotação do motor (11,0 bar de MEP e λ=1,0).



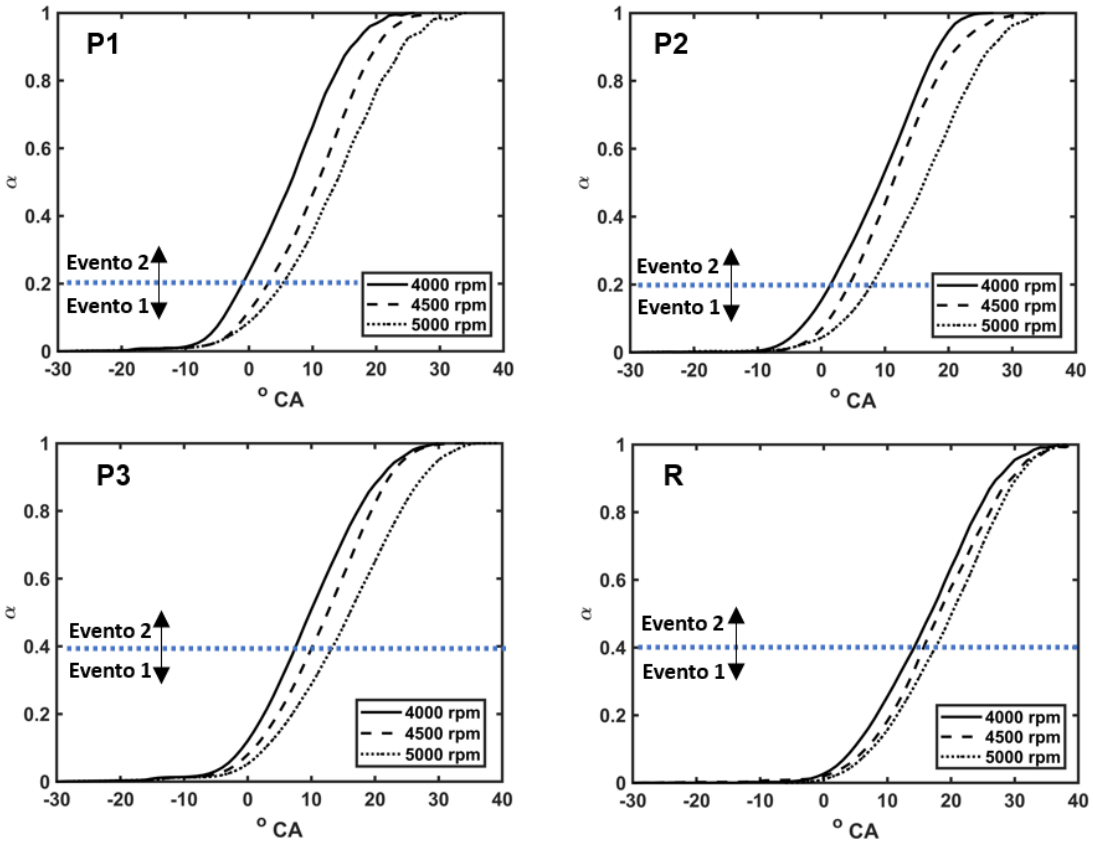
Fonte: (ARAUJO *et al.*, 2025)

4.4.1-Estudo comparativo entre a cinética de combustão de gasolinas Regular e Premium com dados de MBF: traçando a linha de base para entender o processo de combustão em motores de combustão interna

Estudo cinético para formulações comerciais de gasolina a 11,0 bar de MEP

Este trabalho destacará o desempenho da combustão com base na análise cinética de amostras de gasolina (P1, P2, P3 e R) em carga equivalente de 11,0 bar de MEP, $\lambda = 1{,}00$ e 4000, 4500 e 5000 rpm. Para o ajuste multiobjetivo, foram utilizadas três curvas não sobrepostas no intervalo de posição angular do virabrequim de -30 a $40°CA$. A velocidade do motor monocilíndrico foi de $4000, 4500$ e 5000 rpm. A Figura 53 apresenta o MBF normalizado representado por α para cada amostra de gasolina. Após o estudo cinético, foi possível observar que o processo de combustão em todas as amostras pode ser dividido em dois eventos com diferentes mecanismos de reação. A Figura 53 também mostra onde ocorre a divisão dos eventos, e mais explicações sobre a análise cinética serão discutidas posteriormente na Figura 54.

Figura 53. MBF em função da posição angular do virabrequim (°CA) para cada amostra de gasolina para cada rotação do motor (11,0 bar de MEP e λ=1,0).

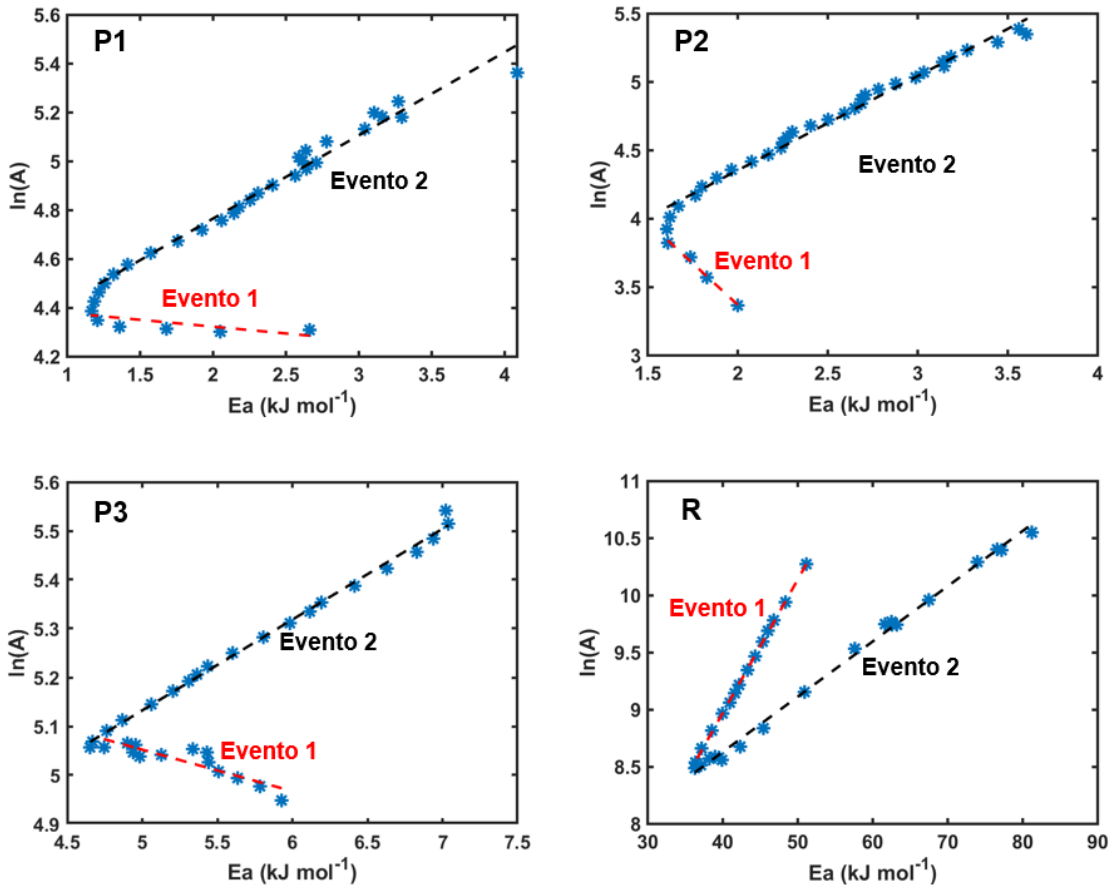


Fonte: Elaborada pela autora

A energia de ativação, E_a, e o fator pré-exponencial, A, a partir dos dados do MBF foram calculados a partir da metodologia em 4.3.1. Os resultados são dados na Figura 54 pelo gráfico de $\ln A \times E_a$. É possível verificar o efeito de compensação cinética: o gráfico segue duas linhas retas, o que indica que ocorre uma mudança significativa no mecanismo na propagação da chama. Para P1 e P2, a mudança ocorre em MBF20 ou *α=0,2*; para P3 e R, a mudança ocorre em MBF40 ou α=0,4. A inclinação no Evento 2 mostra comportamento semelhante em todas as amostras, o que não acontece no Evento 1. Esse fenômeno possivelmente indica que a diferença entre a composição das misturas tem maior influência nos estágios iniciais do processo de combustão.

Observa-se pela Figura 50, que a mudança de mecanismo provavelmente está associada a posição do pico de pressão. As amostras P3 e R que apresentaram uma mudança de mecanismo mais atrasado (MBF40 ou α=0,4), também tiveram o pico mais deslocado nas rotações estudadas.

Figura 54. Uma quebra na linearidade no gráfico $ln\,A \times E_a$ se correlaciona com o efeito de compensação cinética (*) e indica dois eventos distintos no processo de combustão global (--). O evento 1 (vermelho) e o evento 2 (preto) são destacados para cada amostra de gasolina para cada rotação do motor (11,0 bar de MEP e λ = 1,0).



Fonte: Elaborada pela autora

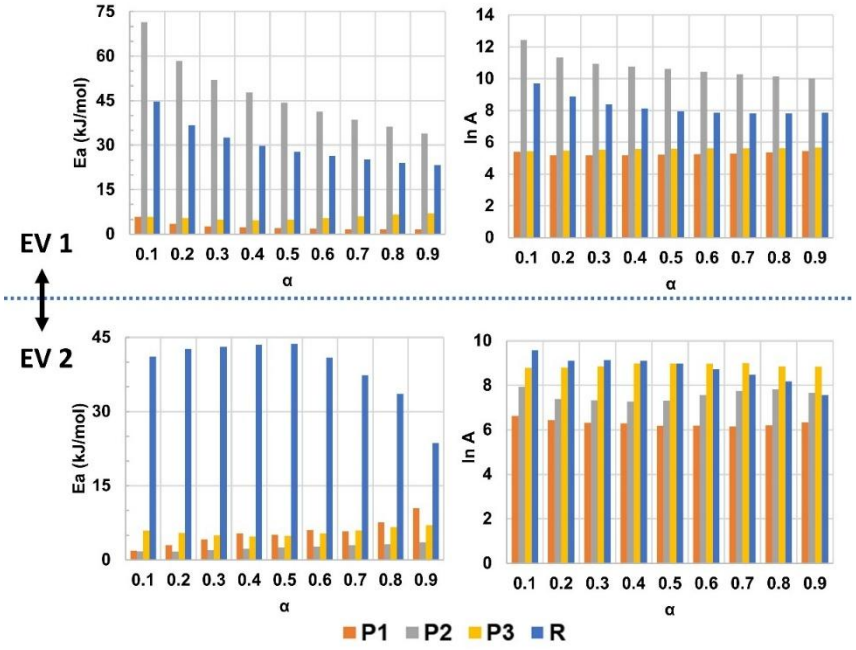
Considerando esses dois eventos, o MBF normalizado, α, foi recalculado e os dados separados foram usados para determinar a cinética de combustão para ambos os eventos. A Figura 55 mostra cada resultado para E_a e $\ln A$.

Para o Evento 1, os maiores valores de E_a e $\ln A$ foram para as amostras P2 seguidas de R. Essas também foram as amostras que apresentaram os maiores valores de retardo de ignição. O aumento do retardo de ignição pode causar uma diminuição no pico de pressão e na energia liberada pela combustão (CANCINO *et al.*, 2011, 2020). A gasolina P1 apresentou os menores valores de E_a, $\ln A$ e retardo de ignição, reforçando a relação entre esses parâmetros cinéticos e os resultados do retardo de ignição. Esta metodologia cinética permite acompanhar a combustão ao longo do processo e recuperar os valores de E_a e $\ln A$.

Utilizando os modelos cinéticos da Tabela 1, é possível descrever o mecanismo macroscópico de combustão global sem definir o conjunto de reações.

A porcentagem da diferença entre o máximo e o mínimo com o valor médio da energia de ativação, $100 \times \left(E_{a_{max}} - E_{a_{min}}\right) / E_{a_{média}}$, foi calculada para cada amostra. Os valores para P1, P2, P3 e R são, respectivamente, 71%, 170%, 80% e 40%, o que sugere que a decomposição térmica não pode ser considerada como um mecanismo único para descrever diferentes tipos de dados de acordo com as propriedades físicas de uma cinética térmica, conforme descrito na Tabela 1. (ARAUJO *et al.*, 2022; VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020a)

Figura 55. E_a *e* $ln\,A$ em função do MBF normalizado, α. Considerando dados a 4000, 4500 e 5000 rpm e 11,0 bar de MEP para cada amostra de gasolina no Evento 1 (EV 1) e Evento 2 (EV 2)

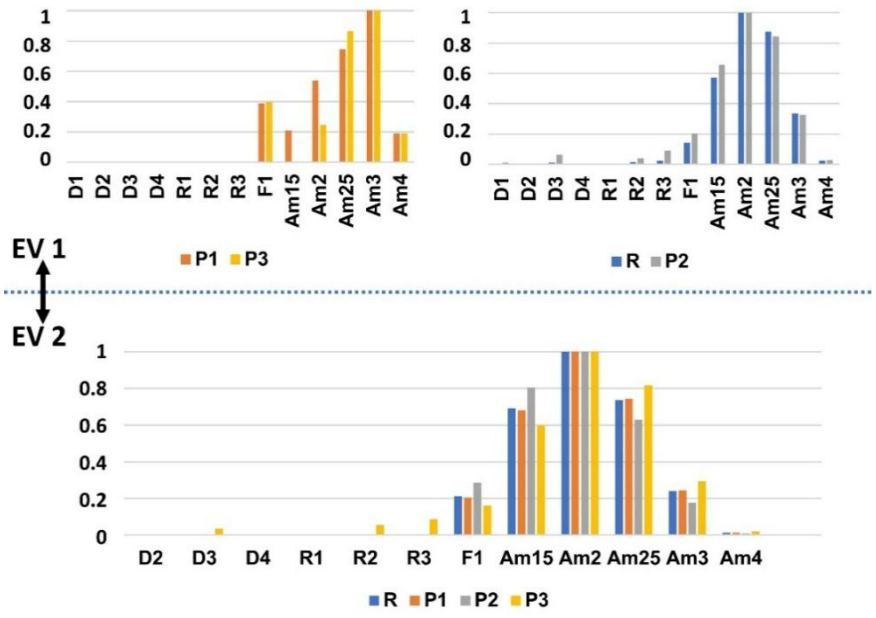


Fonte: Elaborada pela autora

Usando a metodologia de Rede Neural MLP descrita em 4.3.2, foram determinadas as contribuições de cada modelo para ajustar os dados experimentais do MBF nos Eventos 1 e 2. A Figura 56 apresenta a contribuição de cada modelo cinético. Como pode ser visto, os mecanismos tiveram maior contribuição dos modelos de Avrami-Erofeev (Am) e o fenômeno físico representado é uma reação iniciada por nucleação seguida de difusão. No primeiro evento, P1 e P3 têm um perfil de contribuição semelhante com maior

contribuição do Am com ordem n=3 e foram a amostra com os menores valores de atraso de ignição. Para as amostras P2 e R, a maior contribuição foi Am2, e a redução da ordem de reação parece aumentar o atraso de ignição da amostra, além disso, estas foram as amostras com maior ISFC. Quanto ao segundo evento, todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, com maior contribuição de Am2. O perfil de queima das formulações comerciais de gasolina é significativamente dependente do movimento e composição da mistura nas proximidades da vela de ignição no momento da descarga da faísca, uma vez que estes governam os estágios iniciais do desenvolvimento da chama. Com base nos diferentes perfis dos modelos de contribuição, a composição das amostras tem uma influência mais significativa no início da combustão. No segundo evento, a composição do combustível parece ter uma influência suavizada, uma vez que todos os perfis de amostra são semelhantes, indicando que outros parâmetros, como a geometria do motor, têm mais impacto no mecanismo de queima. (HEYWOOD, 2018)

Figura 53. Modelo cinético de contribuição (barras) otimizado pela rede neural MLP para cada amostra no Evento 1 e no Evento 2 do processo de combustão para cada amostra de combustível P1, P2, P3 e R (11,0 bar de MEP e λ=1,0).

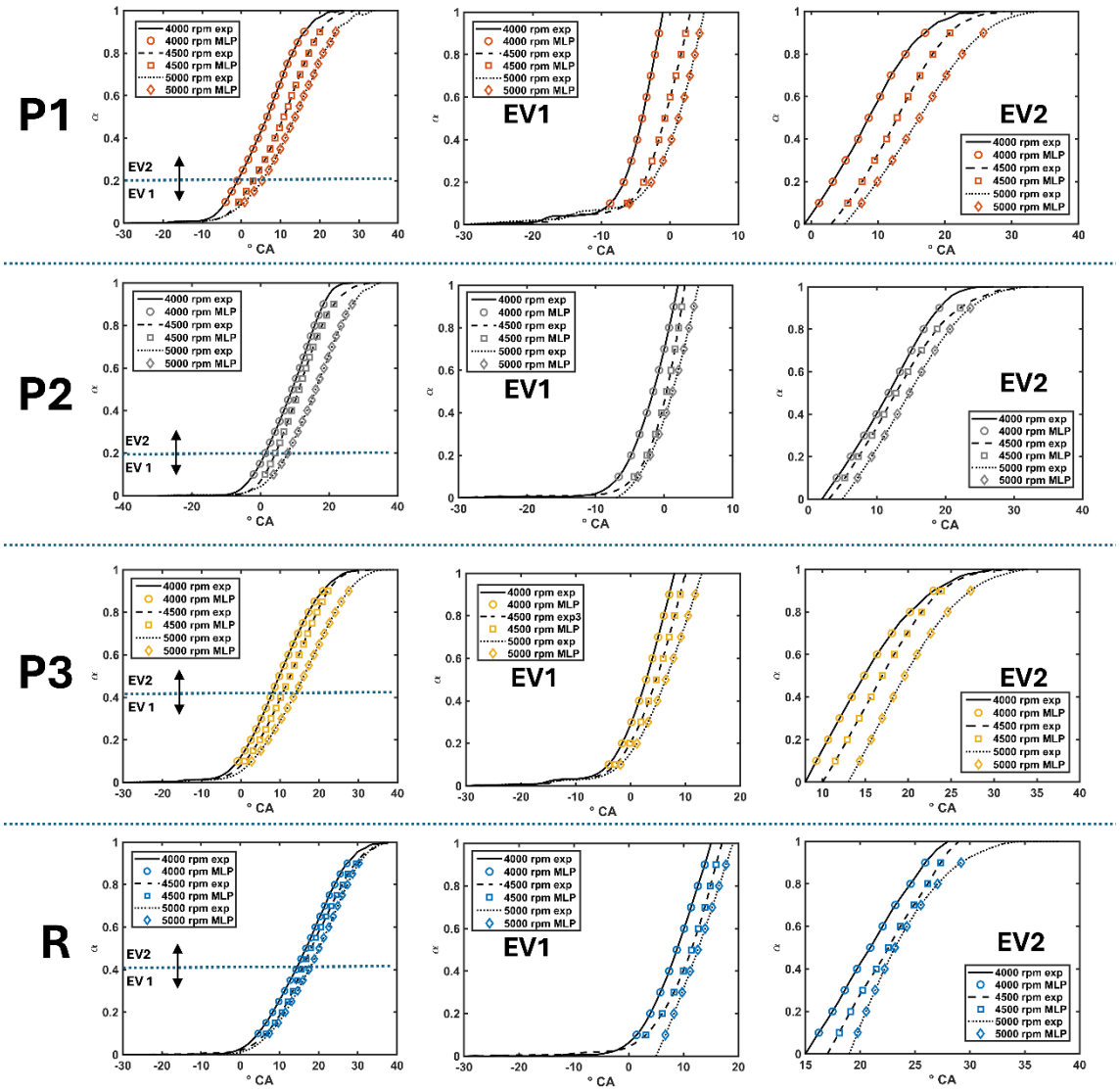


Fonte: Elaborada pela autora

O ajuste dos dados experimentais pela Rede Neural MultiLayer Perceptron pode ser visto na Figura 57. A Tabela 14 apresenta o ajuste para os modelos cinéticos

individuais e a rede MLP. Alguns modelos cinéticos, como o Avrami Erofeev (Am), têm uma função matemática semelhante à função de Wiebe. Conforme apresentado, o MSE do ajuste da curva experimental pela rede neural, que combina vários modelos, é muito menor do que o erro de ajuste promovido por qualquer modelo individual. Para os modelos individuais, o MSE mais baixo calculado foi em torno de $10E-5$; quanto à metodologia MLP, o MSE foi ainda menor, e o menor foi da ordem de $10E-15$.

Figura 54. Ajuste da rede neural MLP dos dados MBF normalizados, α, para gasolina regular (azul) e premium P1 (laranja), P2 (cinza) e P3 (amarelo). Primeiro, o ajuste para o processo de combustão completo, seguido pelo ajuste para cada evento separadamente

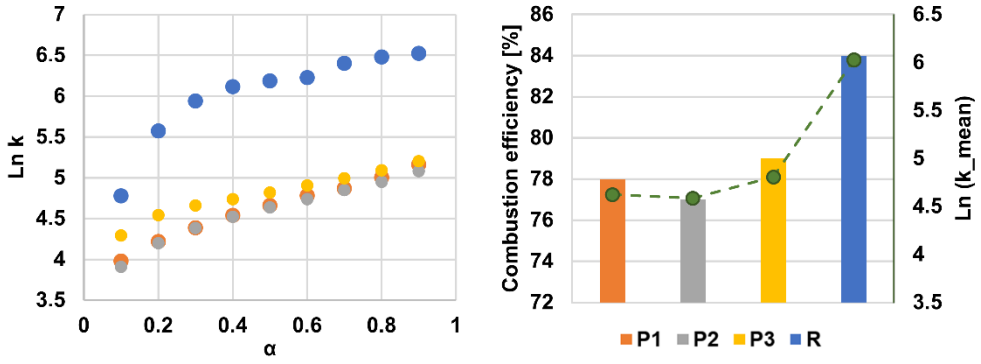


Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 14. Erros residuais para modelos cinéticos individuais e rede neural MLP para ajustar dados de gasolina regular e premium

	Regular (R)		Premium 1 (P1)		Premium 2 (P2)		Premium 3 (P3)	
Modelos cinéticos	MSE EV1	MSE EV2	MSE EV1	MSE EV2	MSE EV1	MSE EV2	MSE EV1	MSE EV2
D1	1.63E-3	2.54E-2	3.87E-4	3.93E-2	1.87E-1	8.67E-3	3.03E-4	9.77E-2
D2	1.96E-2	1.52E-2	7.35E-4	4.26E-2	9.36E-2	1.98E-2	6.77E-4	6.18E-2
D3	8.93E-4	8.11E-3	1.46E-4	1.12E-2	1.41E-1	5.53E-3	8.75E-5	2.63E-2
D4	1.52E-2	1.16E-2	2.00E-4	1.78E-2	1.50E-1	6.32E-3	1.32E-4	4.22E-2
R1	6.57E-3	9.24E-2	1.54E-3	1.45E-1	5.21E-1	3.75E-2	1.21E-3	3.34E-1
R2	4.07E-3	4.10E-2	7.09E-4	6.13E-2	4.07E-1	2.62E-2	4.58E-4	1.51E-1
R3	4.25E-3	3.22E-2	5.82E-4	4.62E-2	3.87E-1	2.38E-2	3.50E-4	1.13E-1
F1	2.83E-3	2.16E-2	4.21E-4	2.74E-2	3.53E-1	2.00E-2	2.20E-4	6.26E-2
Am 1.5	6.37E-3	4.77E-2	9.42E-4	6.39E-2	5.82E-1	4.82E-2	4.95E-4	1.53E-1
Am2	1.13E-2	8.34E-2	1.67E-3	1.17E-1	7.91E-1	9.19E-2	8.81E-4	2.87E-1
Am 2.5	1.77E-2	1.28E-1	2.59E-3	1.88E-1	9.79E-1	1.54E-1	1.38E-3	4.65E-1
Am3	2.54E-2	1.83E-1	3.71E-3	2.77E-1	1.14	2.38E-1	1.98E-3	6.79E-1
Am 4	4.49E-2	3.19E-1	6.52E-3	5.09E-1	1.43	4.87E-1	3.53E-3	1.19
MLP NN	1.16E-11	1.63E-11	1.72E-12	1.74E-12	4.07E-8	3.35E-12	6.92E-15	8.67E-10

Figura 55. **(A)** Constante de velocidade para cada amostra ao longo do processo de combustão para 4000 rpm **(B)** Eficiência de combustão (barra) e constante de velocidade média (ponto verde) para 4000 rpm (11,0 bar de MEP e λ=1,0).



Fonte: Elaborada pela autora

A partir do cálculo do tripleto cinético, é possível calcular a constante de velocidade da reação de combustão global. A Figura 58(A) mostra a constante de velocidade ao longo da conversão; como pode ser visto, a gasolina R apresentou os maiores valores, e a gasolina premium apresentou perfis semelhantes. De acordo com a Tabela 13, a duração total da combustão da gasolina (MBF 10-90) é semelhante para todas as amostras. Portanto, um valor constante de velocidade mais alto indicará o consumo dos reagentes nas

mesmas condições experimentais. Este resultado é coerente com a eficiência de combustão, $\eta_c = 100\, Q_{at}/PCI\; m_{comb_{ciclo}}$, Equação 43. A Figura 58(B) mostra que a constante de velocidade média segue a mesma tendência que o parâmetro de eficiência. O mesmo perfil foi observado em todas as rotações do motor (4000, 4500 e 5000 rpm). Entre os parâmetros utilizados para calcular a eficiência de combustão, a diferença no calor aparente liberado em cada amostra foi o mais significativo neste caso. Em trabalhos futuros, será estudado em outras condições experimentais e amostrais se o PCI e $m_{comb_{ciclo}}$ será mais significativo para a eficiência da combustão.

4.4.2- Comparação dos resultados com o modelo de Wiebe

Seguindo o trabalho de Yeliana et.al (2008), o ajuste do modelo de Wiebe é obtido ao se obter os parâmetros $a, m, \theta_0, \Delta\theta$. Ao manter os 4 parâmetros livres os autores mostram que há uma redução no erro de ajuste, mas o modelo não prevê corretamente os valores de início da combustão, θ_0, e da duração da combustão, $\Delta\theta$. O início da combustão é considerado como o ângulo de virabrequim em que ocorre a ignição da amostra no motor e o fim seria 100% da queima, $MBF = 1$. Dessa forma, o melhor ajuste, considerando erro e coerência experimental, ocorre quando θ_0 é fixo e definido avaliando a curva experimental. Os resultados para as 4 gasolinas comerciais serão apresentados considerando:

- Método 1 – Todos os parâmetros $a, m, \theta_0, \Delta\theta$ são variáveis
- Método 2 – Os parâmetros a, m e $\Delta\theta$ são variáveis. θ_0 é fixo e definido experimentalmente.

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados da otimização seguindo o método 1 e 2, respectivamente. O ajuste foi realizado através de uma função otimização de mínimos quadrados do programa MATLab®. Como condição inicial foram definidos $a = 5, m = 2$ seguindo a indicação de HEYWOOD (2018) como valores mais prováveis. Os demais parâmetros foram definidos como $\theta_0 = -10$ e $\Delta\theta = 30$, que são valores típicos para o motor.

Observa-se que na maioria dos casos, o Método 2 fixando o valor de θ_0 obteve um melhor valor para o erro de ajuste do que o Método 1. A Figura 58 apresenta o ajuste para o Método 2 para as curvas experimentais de MBF. Os valores de

erro de ajuste para o modelo de Wiebe variaram na ordem de 10^{-2} a 10^{-4}, já a rede neural MLP a variação foi na ordem de de 10^{-8} a 10^{-12}.

O melhor ajuste da rede se dá principalmente por esta considerar a complexidade do que ocorre durante um processo de combustão. O valor de a é constante para Wiebe, mas no caso da metodologia proposta anteriormente os valores dos parâmetros variam em função de ângulo, θ. Durante a análise do tripleto cinético para cada amostra, os valores de $E_{a_{max}} - E_{a_{min}} = x\%\, E_{a_{média}}$ para P1, P2, P3 e R foram, respectivamente, 71%, 170%, 80% e 40%, o que sugere que tratar o parâmetro de ajuste constante não é coerente com a complexidade da reação de combustão.

A constante a de Wiebe, se aproxima matematicamente da constante de velocidade. Isto pode ser mostrado trabalhando a equação de Avrami-Erofeev de forma a isolar α,

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} = kt + k_0 \; (Modelo\; Am_n) \tag{59}$$

As Equações 60 e 61 mostram a obtenção do dado experimental por Avrami-Erofeev e por Wiebe, respectivamente,

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt + k_0)^n] \tag{60}$$

$$MBF = 1 - \exp\left[-\left(\frac{a}{\Delta\theta}\theta - \frac{a\theta_0}{\Delta\theta}\right)^{m+1}\right] \tag{61}$$

Pela Figura 58(A) observamos que a constante de velocidade não se manteve constante ao longo do ângulo. Além disso, a interpretação do parâmetro a de Wiebe como constante de velocidade, traz informações físico-químicas sobre o processo de combustão. A rede MLP, ao calcular a contribuição de modelos cinéticos, apontou a predominância dos modelos cinéticos de Avrami-Erofeev. A rede, portanto, calcula múltiplas funções próximas a de Wiebe, mas com os parâmetros variáveis. Isto mostra que esta pode ser uma ferramenta adequada para o cálculo de MBF, além de ser multiobjetiva e poder ser utilizada em caráter preditivo de outras velocidades de rotações, β.

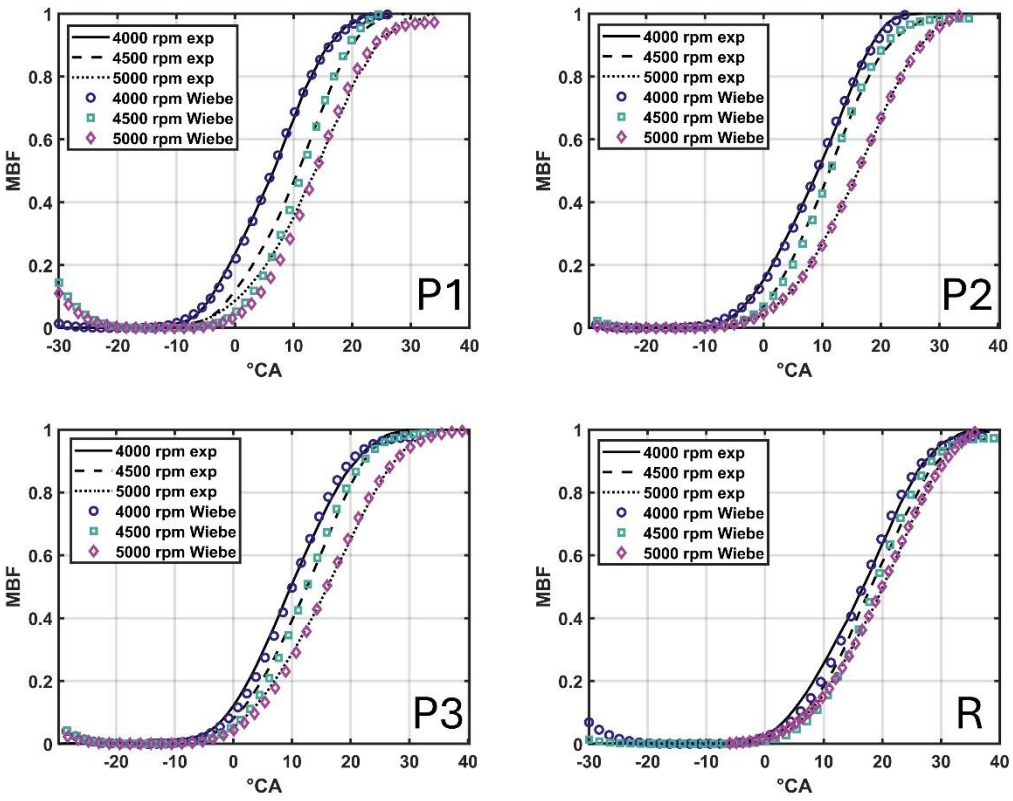
Tabela 15. Ajuste de Wiebe para Método 1, que corresponde aos parâmetros $a, m, \theta_0, \Delta\theta$ como variáveis

Combustível	**R**			**P1**		
rpm	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**
a	3.53	5.34	4.05	6.62	4.92	5.29
m	3.51	3.32	2.99	2.50	3.54	2.49
θ_0	-8.83	-15.91	-13.27	-18.84	-12.80	-14.30
$\Delta\theta$	38.52	54.99	52.39	48.19	36.06	48.12
MSE	0.018608	0.005426	0.007205	0.000023	0.02543	0.000013
Combustível	**P2**			**P3**		
rpm	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**
a	3.52	5.34	4.04	6.62	4.92	5.29
m	3.51	3.32	2.99	2.50	3.54	2.49
θ_0	-8.83	-15.91	-13.27	-18.83	-12.80	-14.30
$\Delta\theta$	38.52	54.99	52.39	48.18	36.06	48.12
MSE	0.018608	0.005426	0.0072	0.018608	0.005426	0.007205

Tabela 16. Ajuste de Wiebe para Método 2, que corresponde aos parâmetros $a, m, \Delta\theta$ como variáveis. Os valores fixos de θ_0 foram retirados dos dados experimentais do motor.

Combustível	**R**			**P1**		
rpm	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**
a	3.92	3.49	1.19	3.87	3.57	4.18
m	3.14	3.47	3.04	2.62	3.12	3.06
θ_0	-12.7	-10.7	-13.7	-18.9	-12.8	-12.8
$\Delta\theta$	44.29	41.82	38.92	40.60	36.39	41.02
MSE	0.008387	0.016514	0.000454	0.001637	0.03706	0.02001
Combustível	**P2**			**P3**		
rpm	**4000**	**4500**	**5000**	**4000**	**4500**	**5000**
a	4.68	4.11	2.66	4.72	4.46	4.11
m	2.75	3.20	3.15	2.90	3.04	2.75
θ_0	-18.7	-15.7	-17.7	-15.8	-14.7	-14.7
$\Delta\theta$	46.74	41.14	46.96	41.94	42.95	49.18
MSE	0.001139	0.002936	0.000195	0.006125	0.006172	0.00368

Figura 56. Ajuste para o Método 2 de Wiebe dos dados de MBF para gasolina premium P1, P2 e P3 e gasolina regular R.



Fonte: Elaborada pela autora

4.5- Conclusões

Modelos simplificados (como a função Wiebe) para aproximar a fração de massa queimada durante a combustão têm sido amplamente utilizados para o desenvolvimento de motores. No entanto, devido à complexidade do sistema dentro da câmara de combustão, neste capítulo foi proposto o uso de uma rede MLP para calcular a contribuição de modelos cinéticos para descrever a fração de massa queimada.

A adaptação da metodologia baseada em redes neurais MLP para a análise da combustão em motores de combustão interna demonstrou resultados promissores. A determinação do tripleto cinético global permitiu substituir mecanismos detalhados de combustão, compostos por centenas de reações, por uma descrição simplificada, porém representativa, da dinâmica da queima. Esta simplificação implica em:

- Redução significativa no custo computacional de simulações em motores,
- Maior viabilidade de integração em ferramentas de projeto automotivo,

- Potencial para otimização de combustíveis comerciais.

O modelo cinético de combustão foi estudado com base no perfil de MBF normalizado, α. A metodologia permite a explicação da cinética de combustão em um motor de combustão interna. Também tem a vantagem de seguir o caminho da reação através dos valores de E_a e $\ln A$ em função de α sem recorrer a mecanismos que descrevem cada reação individualmente; em vez disso, representa a contribuição global dos modelos físicos. A não linearidade do gráfico $E_a \times \ln A$, e a alta dispersão da energia de ativação: 71%, 170%, 80% e 40% para P1, P2, P3 e R, respectivamente, sugerem que um processo complexo (com mais de um evento paralelo) ocorre durante a combustão.

O estudo cinético mostrou uma mudança significativa na evolução da chama e, consequentemente, no modelo de reação para as amostras. O tripleto cinético foi utilizado para explorar as características de combustão de diferentes formulações de gasolina a 11,0 bar de MEP e relação estequiométrica ar/combustível (*λ=1,00*). As amostras com maiores valores de E_a também apresentaram maior atraso de ignição, conforme previsto na equação 58. O mecanismo foi dividido em dois eventos físicos diferentes. Para o Evento 1, as amostras com maior atraso de ignição tiveram uma alta contribuição de Am2, e as amostras com menor atraso de ignição seguiram o modelo Am3. Para o Evento 2, todas as amostras apresentam mecanismos físicos semelhantes com maior contribuição de Am2, sugerindo que a formulação do combustível tem maior significância nos estágios iniciais da combustão, uma vez que para o evento 1 houve mudanças na contribuição de mecanismos. Depois disso, outros parâmetros, como a geometria do motor, possivelmente têm mais influência no mecanismo de combustão, uma vez que a contribuição de modelos fica semelhante para todas as amostras. A constante de velocidade está relacionada ao consumo dos reagentes, ISFC e Eficiência de Combustão durante a combustão. Para os ensaios experimentais, foi possível correlacionar uma maior taxa com uma maior eficiência de combustão para as amostras.

Em conclusão, a presente metodologia permite a caracterização do processo de combustão em diferentes estágios através da posição angular do virabrequim (°CA), e os parâmetros cinéticos ajudam a explicar parâmetros significativos utilizados para avaliar o desempenho do motor, como o retardo de ignição.

A determinação do tripleto cinético é um estudo inicial, mas fornecerá informações e evidências que podem ser usadas para controlar a combustão. Posteriormente, os fabricantes de automóveis e motores e institutos de pesquisa podem aplicar esse conhecimento para otimizar os parâmetros geométricos do motor para maximizar os parâmetros de desempenho e eficiência. No entanto, este seria mais um passo fora do escopo desta tese.

5- Considerações finais

5.1- Conclusões gerais

Esta tese apresentou o desenvolvimento e a aplicação de uma metodologia inovadora baseada em redes neurais artificiais do tipo MultiLayer Perceptron (MLP) para a resolução de problemas inversos em cinética química, com foco em dois domínios experimentais distintos: a análise térmica de materiais por termogravimetria não isotérmica e a determinação da cinética de combustão em motores de combustão interna.

O treinamento da rede com dados simulados permitiu a identificação da contribuição de modelos cinéticos, mesmo na presença de ruído adicionado. A aplicação da metodologia em dados reais — envolvendo biopolímeros, antioxidantes, fármacos antivirais e compostos luminescentes — resultou em descrições cinéticas mais completas e robustas em comparação aos métodos tradicionais baseados na seleção de um único modelo de reação.

No contexto da combustão em motores, a adaptação da metodologia permitiu a determinação do tripleto cinético global diretamente a partir de dados experimentais de fração de massa queimada (MBF), reduzindo a necessidade de mecanismos extremamente detalhados e, consequentemente, o custo computacional das simulações.

De maneira geral, os resultados obtidos demonstram que a abordagem proposta é:

- Robusta frente a ruídos experimentais,
- Capaz de lidar com processos multietapa complexos,
- Eficiente na preservação do significado físico dos parâmetros cinéticos,
- Versátil para diferentes domínios experimentais.

Assim, esta tese contribui significativamente para o avanço das metodologias de resolução de problemas inversos em cinética química e para o fortalecimento do uso consciente de inteligência artificial em aplicações científicas e tecnológicas.

5.2- Principais contribuições

Este trabalho representa um passo sólido rumo à incorporação da inteligência artificial como ferramenta complementar no entendimento e no controle de

fenômenos físico-químicos complexos. As principais contribuições deste trabalho podem ser destacadas como:

- Desenvolvimento de uma rede MLP capaz de decompor curvas experimentais de TG e MBF em contribuições de múltiplos modelos cinéticos, preservando a interpretação físico-química dos processos.
- Validação da metodologia com dados simulados e aplicação em materiais e sistemas de alta relevância científica e tecnológica.
- Redução da necessidade de modelagem detalhada para sistemas de combustão, diminuindo o custo computacional associado a simulações de motores de combustão interna.
- Publicação dos resultados em periódicos internacionais indexados, evidenciando a relevância científica e a aceitação da metodologia pela comunidade acadêmica.

5.3- Perspectivas futuras

Com base nos resultados e avanços alcançados nesta tese, são sugeridas as seguintes direções para trabalhos futuros:

- A aplicação da metodologia em outros tipos de sistemas e processos térmicos;
- Submissão de um artigo com a rede MLP para MCI utilizando como sistema o etanol;
- Escrita do artigo de comparação da rede MLP para MCI com os modelos de Wiebe;
- Adaptar a metodologia da rede MLP a novos problemas inversos;
- Desenvolvimento de interfaces computacionais amigáveis para facilitar a adoção prática da metodologia em ambientes industriais e laboratórios de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALIRAMEZANI, Masoud; KOCH, Charles Robert; SHAHBAKHTI, Mahdi. Modeling, diagnostics, optimization, and control of internal combustion engines via modern machine learning techniques: A review and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 88, p. 100967, 2022.

AL-YAARI, Mohammed; DUBDUB, Ibrahim. Application of Artificial Neural Networks to Predict the Catalytic Pyrolysis of HDPE Using Non-Isothermal TGA Data. *Polymers*, v. 12, n. 8, p. 1813, 12 ago. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1813>.

AMARAL, Lucimar Venancio. Desempenho de formulações experimentais de gasolina em motormonocilíndrico de ignição por centelha com injeção direta. 2019.

AMARAL, Lucimar Venâncio *et al.* Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110196, jan. 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403212030486X>.

ARAUJO, Natalia R.S. *et al.* Kinetic study of the combustion process in internal combustion engines: A new methodological approach employing an artificial neural network. *Fuel*, v. 382, p. 133739, 15 fev. 2025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236124028886>. Acesso em: 26 jan. 2025.

ARAUJO, Natalia R.S. *et al.* Multilayer perceptron neural network applied to TG dynamic data of biopolymer chitosan – A robust tool to study the kinetics of solid thermal decomposition. *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 36, p. 101490, dez. 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451904922002967>.

AUCAMP, Marique; MILNE, Marnus. The physical stability of drugs linked to quality-by-design (QbD) and in-process technology (PAT) perspectives. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, p. 105057, 2019.

AVL. *AVL IndiCom User's Guide*. . Graz, Austria: [s.n.]. , 2012

BELHADI, Drifa *et al.* A brief review of antiviral drugs evaluated in registered clinical trials for COVID-19. *MedRxiv*, 2020.

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.

BRAGA, João P *et al.* ILL-POSED INVERSE PROBLEMS IN CHEMISTRY. *Química Nova*, v. 39, p. 886–891, 2016. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20160104>.

BROWN, Michael E; GALLAGHER, Patrick K. Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications. 2011.

BURGAZ, Engin *et al.* Prediction of thermal stability, crystallinity and thermomechanical properties of poly(ethylene oxide)/clay nanocomposites with artificial neural networks. *Thermochimica Acta*, v. 575, p. 159–166, jan. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603113005443>.

BURNHAM, Alan K. *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels*. [S.l: s.n.], 2017.

BURRA, Kiran Raj Goud; GUPTA, Ashwani K. *Modeling of biomass pyrolysis kinetics using sequential multi-step reaction model*. *Fuel*. [S.l: s.n.]. , 2019

CANCINO, L R *et al.* A six-compound, high performance gasoline surrogate for internal combustion engines: Experimental and numerical study of autoignition using high-pressure shock tubes. *Fuel*, v. 261, p. 116439, 2020.

CANCINO, L R *et al.* Ignition delay times of ethanol-containing multi-component gasoline surrogates: Shock-tube experiments and detailed modeling. *Fuel*, v. 90, n. 3, p. 1238–1244, 2011.

CASTRESANA, Joseba *et al.* Comparative performance and emissions assessments of a single-cylinder diesel engine using artificial neural network and thermodynamic simulation. *Applied Thermal Engineering*, v. 185, p. 116343, 2021.

ÇEPELIOĞULLAR, Özge *et al.* A study to predict pyrolytic behaviors of refuse-derived fuel (RDF): Artificial neural network application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 122, p. 84–94, nov. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237016300985>.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, v. 201, n. 4914, p. 68–69, jan. 1964. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/201068a0>.

CONESA, J.A.; CABALLERO, J.A.; REYES-LABARTA, J.A. Artificial neural network for modelling thermal decompositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 1, p. 343–352, mar. 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237003000937>.

COSTA, Michela; SORGE, Ugo; ALLOCCA, L. CFD optimization for GDI spray model tuning and enhancement of engine performance. *Advances in Engineering Software*, v. 49, p. 43–53, 2012.

DE BRITTO, Douglas; CAMPANA-FILHO, Sergio Paulo. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. *Thermochimica Acta*, v. 465, n. 1–2, p. 73–82, dez. 2007.

DE FREITAS-MARQUES, Maria Betânia *et al.* Antiviral drugs preformulation: thermal energy effects by multilayer perceptron network approach and Hirshfeld surface properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 149, n. 14, p. 7329–7344, 25 jul. 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s10973-024-13275-5>.

DE L. FERREIRA, Bárbara 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, ago. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603118301503>.

ENGL, Heinz W. Inverse problems and their regularization. *Computational Mathematics Driven by Industrial Problems: Lectures given at the 1st Session of the Centro Internazionale Matematico Estivo (CIME) held in Martina Franca, Italy, June 21–27, 1999*, p. 127–150, 2007.

FERREIRA, Bárbara 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>.

FRANÇA, Camila S *et al.* Characterization and thermal decomposition kinetic study of promising antioxidante nitroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 147, n. 23, p. 13395–13403, 3 dez. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s10973-022-11701-0>.

FRIEDMAN, Henry L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, v. 7, n. 1, p. 41–46, jan. 1969. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1969.110070109>.

GALVÁN, I.M. *et al.* The use of neural networks for fitting complex kinetic data. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, n. 12, p. 1451–1465, jan. 1996. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0098135495002316>.

GATOWSKI, Jan A.; HEYWOOD, John B.; DELEPLACE, Christian. Flame photographs in a spark-ignition engine. *Combustion and Flame*, v. 56, n. 1, p. 71–81, abr. 1984.

HAYKIN, Simon. *Neural networks: a comprehensive foundation*. 3rd ed. ed. [S.l.]: Prentice-Hall, Inc., 2007.

HEDAYAT, A; WALLIS, Walter Dennis. Hadamard matrices and their applications. *The annals of statistics*, p. 1184–1238, 1978.

HEYWOOD, John B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. Second ed. [S.l: s.n.], 2018.

HOPFIELD, John J; TANK, David W. “Neural” computation of decisions in optimization problems. *Biological Cybernetics*, v. 52, n. 3, p. 141–152, jul. 1985. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/BF00339943>.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION – ICH. *No Title*.

IONASHIRO, Massao; CAIRES, Flávio J; GOMES, Danilo J C. Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. *São Paulo: Giz*, v. 1, p. 80, 2005.

IONASHIRO, Massao; GIOLITO, Ivo. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v. 26, n. 121, p. 17–24, 1980.

IRDMOUSA, Behrouz K *et al.* Data-driven modeling and predictive control of combustion phasing for RCCI engines. 2019, [S.l.]: IEEE, 2019. p. 1617–1622.

JAIN, Ankit A; MEHRA, Anurag; RANADE, Vivek 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, Guodong; WEI, Liping. Analysis of Pyrolysis Kinetic Model for Processing of Thermogravimetric Analysis Data. *Phase Change Materials and Their Applications*. [S.l.]: InTech, 2018. v. i. p. 143–163.

JORDAN, M. I.; MITCHELL, T. M. Machine learning: Trends, perspectives, and prospects. *Science*, v. 349, n. 6245, p. 255–260, 17 jul. 2015. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaa8415>.

KAUSAR, Shamaila *et al.* A review: Mechanism of action of antiviral drugs. *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, v. 35, p. 20587384211002620, 2021.

KHAWAM, Ammar; FLANAGAN, Douglas R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006.

KOGA, Nobuyoshi *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochimica Acta*, v. 719, p. 179384, jan. 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603122002374>.

KOGA, Nobuyoshi. Physico-Geometric Approach to the Kinetics of Overlapping Solid-State Reactions. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. [S.l.]: Elsevier, 2018. v. 6. p. 213–251. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640628000127>.

KOGA, Nobuyoshi; TANAKA, Haruhiko. A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids. *Thermochimica Acta*, v. 388, n. 1–2, p. 41–61, jun. 2002.

LIU, Jinlong; DUMITRESCU, Cosmin Emil. Improved thermodynamic model for lean natural gas spark ignition in a diesel engine using a triple Wiebe function. *Journal of Energy Resources Technology*, v. 142, n. 6, p. 062303, 2020.

MALIK, Shiza; MUHAMMAD, Khalid; WAHEED, Yasir. Artificial intelligence and industrial applications-A revolution in modern industries. *Ain Shams Engineering Journal*, v. 15, n. 9, p. 102886, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2090447924002612>.

MARQUES, Lippy F. *et al.* New photo/electroluminescent europium(III) β-diketonate complex containing a p,p′-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. *Inorganica Chimica Acta*, v. 458, p. 28–38, mar. 2017.

MCCULLOCH, Warren S.; PITTS, Walter. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The Bulletin of Mathematical Biophysics*, v. 5, n. 4, p. 115–133, dez. 1943. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02478259>.

MOUSSOUT, Hamou *et al.* Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 130, p. 1–9, 2016.

MURAVYEV, Nikita V. *et al.* Artificial Neural Networks for Pyrolysis, Thermal Analysis, and Thermokinetic Studies: The Status Quo. *Molecules*, v. 26, n. 12, p. 3727, 18 jun. 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/12/3727>.

MURAVYEV, Nikita V.; PIVKINA, Alla N. New concept of thermokinetic analysis with artificial neural networks. *Thermochimica Acta*, v. 637, p. 69–73, ago. 2016.

Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603116301393>.

PAPAGIANNAKIS, R.G. *et al.* Study of the performance and exhaust emissions of a spark-ignited engine operating on syngas fuel. *International Journal of Alternative Propulsion*, v. 1, n. 2/3, p. 190, 2007.

QU, X; WIRSÉN, A; ALBERTSSON, A-C. Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives. *Polymer*, v. 41, n. 13, p. 4841–4847, jun. 2000.

QUEIROZ, Eduarda C. *et al.* Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent studies of two Eu3+-betadiketonate containing the 5,5′-dimethyl-2,2′-bipyridine ancillary ligand: Preparation of two efficient OLEDs devices. *Optical Materials*, v. 154, p. 115672, ago. 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346724008553>.

RASSWEILER, Gerald M; WITHROW, Lloyd. Motion pictures of engine flames correlated with pressure cards. *SaE transactions*, p. 185–204, 1938.

REITZ, R D; RUTLAND, C J. Development and testing of diesel engine CFD models. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 21, n. 2, p. 173–196, 1995.

RUDIN, Cynthia. Stop explaining black box machine learning models for high stakes decisions and use interpretable models instead. *Nature Machine Intelligence*, v. 1, n. 5, p. 206–215, 13 maio 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s42256-019-0048-x>.

RUMELHART, David E *et al.* Backpropagation: The basic theory. *Backpropagation*. [S.l.]: Psychology Press, 2013. p. 1–34.

RUMELHART, David E.; HINTON, Geoffrey E.; WILLIAMS, Ronald J. Learning representations by back-propagating errors. *Nature*, v. 323, n. 6088, p. 533–536, out. 1986.

SACHER, Stephan *et al.* PAT implementation for advanced process control in solid dosage manufacturing–a practical guide. *International journal of pharmaceutics*, p. 121408, 2021.

SANTOS, Vanessa P *et al.* Seafood Waste as Attractive Source of Chitin and Chitosan Production and Their Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, n. 12, p. 4290, 16 jun. 2020.

SAPRA, Harsh *et al.* Hydrogen-natural gas combustion in a marine lean-burn SI engine: A comparitive analysis of Seiliger and double Wiebe function-based zero–

dimensional modelling. *Energy Conversion and Management*, v. 207, p. 112494, 2020.

SARGE, S *et al.* Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 49, n. 2, p. 1125–1134, 1997.

SBIRRAZZUOLI, N.; BRUNEL, D. Computational neural networks for mapping calorimetric data: Application of feed-forward neural networks to kinetic parameters determination and signals filtering. *Neural Computing & Applications*, v. 5, n. 1, p. 20–32, mar. 1997. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01414100>.

SCHICK, Christoph; VYAZOVKIN, Sergey; KOGA, Nobuyoshi. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. [S.l: s.n.], 2008. v. 5.

SEBASTIAO, R. C. O.; BRAGA, J. P.; YOSHIDA, M. I. Artificial neural network applied to solid state thermal decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 74, n. 3, p. 811–818, 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1023/B:JTAN.0000011013.80148.46>.

SEBASTIÃO, R.C.O; BRAGA, J.P; YOSHIDA, M.I. Competition between kinetic models in thermal decomposition: analysis by artificial neural network. *Thermochimica Acta*, v. 412, n. 1–2, p. 107–111, mar. 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603103004805>.

SILITONGA, Arridina Susan *et al.* Evaluation of the engine performance and exhaust emissions of biodiesel-bioethanol-diesel blends using kernel-based extreme learning machine. *Energy*, v. 159, p. 1075–1087, 2018.

STORPIRTIS, Sílvia *et al. Ciências Farmacêuticas Biofarmacotécnica*. Rio de Janeiro: Guanabara Kooger S.A., 2009.

SUMIT, Kumar *et al.* A quantitative approach for pharmaceutical quality by design patterns. *Inveti Rapid: Pharm Anal Qual Assur*, v. 2012, n. 4, p. 1–8, 2012.

TURKSON, Richard Fiifi *et al.* Artificial neural network applications in the calibration of spark-ignition engines: An overview. *Engineering science and technology, an international journal*, v. 19, n. 3, p. 1346–1359, 2016.

VAN BASSHUYSEN, Richard. Natural gas and renewable methane for powertrains. *Futur. Strateg. Clim. Mobil., 1st edn. Springer, Berlin*, p. 973–978, 2015.

VÁRHEGYI, Gábor *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.

VIEIRA, Sara S. *et al.* Use of neural network to analyze the kinetics of CO2 absorption in Li4SiO4/MgO composites from TG experimental data. *Thermochimica Acta*, v. 689, n. April, p. 178628, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178628>.

VYAZOVKIN, S. Advanced isoconversional method. *Journal of thermal analysis*, v. 49, n. 3, p. 1493–1499, ago. 1997. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01983708>.

VYAZOVKIN, S *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, v. 590, p. 1–23, ago. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603114002573>.

VYAZOVKIN, S. *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*. [S.l.]: Springer, 2015.

VYAZOVKIN, Sergey. Determining preexponential factor in model-free kinetic methods: How and why? *Molecules*, v. 26, n. 11, 2021.

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

VYAZOVKIN, Sergey *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochimica Acta*, v. 689, n. May, p. 178597, 2020b.

VYAZOVKIN, Sergey *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, Sergey. Isoconversional methods: The many uses of variable activation energy. *Thermochimica Acta*, p. 179701, 2024.

VYAZOVKIN, Sergey; DOLLIMORE, David. 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, 1996. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ci950062m>. Acesso em: 19 out. 2022.

VYAZOVKIN, Sergey; WIGHT, Charles A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 340–341, p. 53–68, dez. 1999.

WING, GM; ZAHRT, JD. *A primer on integral equations of the first kind: the problem of deconvolution and unfolding*. [S.l: s.n.], 1991.

WITZE, Peter 0. The effect of spark location on combustion in a variable-swirl engine. *SAE transactions*, p. 165–175, 1982.

WU, Yu-chen; FENG, Jun-wen. Development and Application of Artificial Neural Network. *Wireless Personal Communications*, v. 102, n. 2, p. 1645–1656, 30 set. 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11277-017-5224-x>.

WU, Yuh-Yih; WANG, James H; MIR, Faizan Mushtaq. Improving the thermal efficiency of the homogeneous charge compression ignition engine by using various combustion patterns. *Energies*, v. 11, n. 11, p. 3002, 2018.

YELIANA, Yeliana *et al.* Estimation of double-Wiebe function parameters using least square method for burn durations of ethanol-gasoline blends in spark ignition engine over variable compression ratios and EGR levels. *Applied thermal engineering*, v. 31, n. 14–15, p. 2213–2220, 2011.

YELIANA, Yeliana *et al.* Wiebe function parameter determination for mass fraction burn calculation in an ethanol-gasoline fuelled SI engine. *Journal of KONES*, v. 15, n. 3, p. 567–574, 2008.

YILDIZ, Melih; ÇEPER, Bilge Albayrak. Zero-dimensional single zone engine modeling of an SI engine fuelled with methane and methane-hydrogen blend using single and double Wiebe Function: A comparative study. *International journal of hydrogen energy*, v. 42, n. 40, p. 25756–25765, 2017.

YOUNES, Islem; RINAUDO, Marguerite. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, v. 13, n. 3, p. 1133–1174, 2 mar. 2015.