

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MÍRIAM SUÉLY KLIPPEL

**TAXAS FINITAS DE DECOMPOSIÇÃO: UMA NOVA ABORDAGEM NA
ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE *ARRHENIUS* VALENDO-SE DOS
ALGORITMOS DE PARTÍCULAS SIR E ASIR**

VITÓRIA

2016

MÍRIAM SUÉLY KLIPPEL

**TAXAS FINITAS DE DECOMPOSIÇÃO: UMA NOVA ABORDAGEM NA
ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE *ARRHENIUS* VALENDO-SE DOS
ALGORITMOS DE PARTÍCULAS SIR E ASIR**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadores:

Prof. Dr. Wellington Betencurte da Silva

Prof. Dr. Márcio Ferreira Martins.

VITÓRIA

2016

AGRADECIMENTOS

Finalmente, essa etapa está sendo concluída. Uma etapa com muitos desafios, porém, com a abundante misericórdia de Deus sempre presente e demonstrada através das pessoas que me ajudaram a prosseguir.

Obrigada meu Deus! A Sua criação me encanta! Estudar mecânica dos fluidos, notação indicial, computação científica, combustão e cinética química só me mostram o quanto tudo é perfeito e maravilhoso. Obrigada pelo dom da vida e por me dar a oportunidade de estudar! “Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas”.

À minha família. Mãe, obrigada por ter me ensinado o gosto doce de estudar. Pai, obrigada pelo importante incentivo. Mana, obrigada pelo amor e paciência nos momentos de turbulência. Meu amor, obrigada por estar sempre comigo e por orar por mim. Bia, obrigada por compartilhar que o JP viria antes de uma aula de estatística, rs. Amo vocês!

Aos meus queridos orientadores, sem os quais este trabalho não seria possível. Wellington, obrigada por nos encontrar (Aline e eu), pelos “kkkk”, pela amizade e por me ensinar filtros. Márcio Martins, obrigada por ser amigo e conselheiro paciente. Você me ensinou muito, muito mesmo! Obrigada pelas discussões sobre a cinética química da combustão e por demonstrar a paixão pela pesquisa.

À minha querida amiga Aline Cristina. Obrigada pela força e por viver isso comigo. Antes engenheiras, agora, mestras.

À Fabienne. Obrigada por ter feito a viagem à Argentina mais linda e por ter me ajudado a treinar o inglês para a apresentação. Foram poucas as pessoas que cuidaram tanto assim de mim. Obrigada Márcio e Fabi!

À banca, pela paciência e disposição para ler e avaliar este trabalho.

À CAPES, pelo importante apoio financeiro.

*“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus!”
Romanos 11:33*

RESUMO

A conversão termoquímica desempenha um papel importante na geração de energia. Os combustíveis possuem uma diversidade de propriedades termoquímicas oriundas da sua origem que impõe uma complexidade na determinação de padrões na estrutura térmica e química dos processos de conversão. Entender a termoquímica e, conseqüentemente, a cinética química envolvida na formação de espécies químicas no processo de conversão de sólidos, é um fator importante para na modelagem numérica de processos de pirólise e combustão. Pois, pode-se, em seguida, quantificar os produtos que causam impacto ambiental nesses processos. Este trabalho tem como objetivo aplicar os filtros de partículas *Sampling Importance Resampling* (SIR) e *Auxiliar Sampling Importance Resampling* (ASIR) à estimativa de parâmetros cinéticos do modelo de Arrhenius. Para tanto, são discutidos os vários métodos de estimativa de parâmetros cinéticos de Arrhenius. Em seguida, os algoritmos dos filtros de partículas são adaptados para estimativa de parâmetros cinéticos, que a posteriori são implementados em um código computacional que recebe os dados termogravimétricos e o sistema de EDO. Um primeiro teste foi realizado num caso simples da celulose submetido a pirólise em um único passo de reação. Os resultados foram satisfatórios. Finalmente, uma nova abordagem de estimativa de parâmetros cinéticos foi proposta e chamada de Taxa Finita de Decomposição. Os melhores resultados para essa abordagem foram usando a verossimilhança pela TG que ajusta bem a curva da perda de massa. A imprecisão do método é atenuada com o aumento gradativo do número de partículas ou a diminuição do tempo de integração para cada passo de tempo.

Palavras-chaves: Filtro Partículas SIR e ASIR. Cinética química. Taxa finita de decomposição. Modelo de Arrhenius.

ABSTRACT

The thermochemical conversion plays an important role in power generation. The fuels have a variety of thermochemical properties derived from their source which requires a complexity in determining patterns in the thermal structure and chemical conversion processes. Understanding the thermochemical and the consequent chemical kinetics involved in the chemical species formation during the solid fuel conversion process is an important factor for numerical modeling of pyrolysis and combustion processes. For these reasons, the present work is aimed to deal with the application of particle filters in the Arrhenius parameters estimation. Sampling Importance Resampling (SIR) and Auxiliary Sampling Importance Resampling (ASIR) were then used. The methodology consists on to make a wide discussion about the various methods of Arrhenius parameters estimation. Then, the particle filter algorithms are adapted to estimate the kinetic parameters, which are subsequently implemented in a computer code that receives ThermoGravimetric data and the reaction model system. A first test was carried out in a single reaction step for pyrolysis of cellulose. The results were satisfactory. Finally, a new approach to estimate kinetic parameters was proposed and called Finite Rate of Decomposition. The best results for this approach were using the likelihood based on TG data that fitted very well the weight loss curve. The inaccuracies of the new method are attenuated with a gradual increase in the particles number or by decrease the integration time for each time step.

Keywords: Particle filters SIR, ASIR. Kinetics Chemical. Finite Rate of Decomposition. Arrhenius Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Exemplos de termogravimetria (a) isotérmica e (b) dinâmica.	11
Figura 2.2 - Grupo de métodos desenvolvidos para o estudo da cinética química da fase sólida.	14
Figura 3.1 -Gráfico da função densidade de probabilidade normal mostrando a média μ e o desvio padrão σ	31
Figura 3.2 - Passos de previsão e atualização para filtros Bayesianos.....	36
Figura 3.3 - Soma acumulativa utilizada na reamostragem.	39
Figura 3.4 - Reamostragem.....	42
Figura 4.1 - Taxa de perda de massa da celulose em atmosfera não oxidante com taxa de aquecimento de $5^{\circ}min - 1$ (a) Adaptado de Rein et al. (2006) (b) Solução numérica.....	46
Figura 4.2 – Fabricação das medidas. (a) Solução do problema direto, (b) Medidas simuladas com erros randômicos.....	47
Figura 4.3 - Fluxograma genético para o problema de estimativa.....	48
Figura 4.4 - Fluxograma do esquema do Filtro ASIR para o problema de estimação.	49
Figura 4.5 – Candidatos gerados para cada passo de tempo.....	52
Figura 4.6 - Solução imaginária problema direto usando um solver específico.	53
Figura 4.7 - Reamostragem.....	53
Figura 4.8 - Comportamento das taxas de perda de massa para os pontos estimados da TG em cada passo de tempo do Filtro SIR.	55
Figura 4.9 - Fluxograma do esquema do Filtro ASIR para o problema de estimação.	56
Figura 4.10 - Análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos e estequiométricos para a pirólise da celulose.....	58
Figura 4.11 - Teste numérico SIR e ASIR	60
Figura 5.1 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa do xisto betuminoso em atmosfera não oxidante nitrogênio a taxa de aquecimento de $3K/min$ e $10K/min$	63
Figura 5.2 - Zona de Pirólise com a função de verossimilhança com (a) DTG e (b)TG.	67

Figura 5.3 - Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a zona de pirólise: (a) usando DTG, (b) TG na função de verossimilhança.....	67
Figura 5.4 – Estimativa com função de verossimilhança baseada na TG para o Filtro SIR com (a) $N_{parti} = 50$ e $dv = 0.3$, (b) $N_{parti} = 100$ e $dv = 0.3$ e (c) $N_{parti} = 50$ e $dv = 0.4$	68
Figura 5.5 – Estimativa com função de verossimilhança baseada na TG ativando a reação de descarbonatação para o Filtro SIR com (a) $dvp = 0.3$ e $dvd = 0.1$ (b), $dvp = 0.3$ e $dvd = 0.2$ e (c) $dvp = 0.3$ e $dvd = 0.3$	69
Figura 5.6 – Avaliação da energia de ativação da reação de pirólise.	70
Figura 5.7 - Estimativa dos parâmetros cinéticos de <i>Arrhenius</i> para a zona de pirólise usando o filtro SIR com 50, 100 e 200 partículas.....	72
Figura 5.8 - Avaliação do filtro de partícula SIR: (a) desvio padrão do modelo, (b) e (c) distribuição a priori.	74
Figura 5.9 - Estimativa por Taxas Finitas de Decomposição.....	75
Figura 5.10 - Energia de ativação usando a verossimilhança com a TG e DTG.....	76
Figura 5.11 - Filtro SIR com verossimilhança TG.....	77
Figura 5.12 - Comparação do número de partícula para o Filtro SIR, na estimativa usando a DTG na função verossimilhança.....	78
Figura 5.13 - Estimativa da curva de DTG com o Filtro SIR ASIR.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Expressões de taxa de reação para o estado sólido de diferentes modelos.....	13
Tabela 2.2 - Parâmetros cinéticos de Arrhenius do xisto betuminoso.....	25
Tabela 3.1 - Filtro de partícula SIS.....	38
Tabela 3.2 - Filtro de partícula SIR.....	40
Tabela 3.3 - Filtro de partícula ASIR.	43
Tabela 4.1 – Algoritmo rampa de aquecimento.....	46
Tabela 4.2 - Desvio padrão dos erros das medidas e do modelo de evolução	49
Tabela 4.3 - Parâmetros numéricos utilizados para ilustrar o passo a passo do Filtro SIR.	50
Tabela 4.4 - Geração da nuvem de partículas	51
Tabela .4.5 - Filtro ASIR: Geração de novas partículas após reamostragem.....	56
Tabela .4.6 - Filtro ASIR - Evolução	57
Tabela 4.7 – Chute inicial da informação a priori para os parâmetros cinéticos e estequiométricos para o processo de estimativa.....	58
Tabela 4.8 – Parâmetros numéricos para o estudo comparativo do Filtro SIR e ASIR	59
Tabela 4.9 - Parâmetros cinéticos e estequiométricos para a pirólise da celulose usando o Filtro SIR e ASIR	60
Tabela 4.10 - RMS e tempo de simulação Filtro SIR e ASIR	61
Tabela 5.1 - Condições iniciais para simulação do ambiente termogravimétrico.	65
Tabela 5.2 - Parâmetros cinéticos de Arrhenius usando a função de verossimilhança baseada na TG e DTG.	70
Tabela 5.3 - Tempo de simulação	72
Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos estimados para a zona de pirólise para o filtro SIR.	73
Tabela 5.5 - Avaliação do desvio padrão do modelo para o Filtro SIR com 50 partículas.....	73
Tabela 5.6 - Avaliação da distribuição a priori para o Filtro SIR.....	74
Tabela 5.7 - Comparativo do Filtro SIR e ASIR.....	79
Tabela 5.8 - Parâmetros de <i>Arrhenius</i> para a pirólise do xisto betuminoso.	81

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial de <i>Arrhenius</i>
A	Evento
B	Evento
C	Concentração
dt	Intervalo de tempo
E	Energia de ativação
E	Esperança matemática
f	Função de probabilidade de estado
f	Função diferencial da conversão
f_1	Função que relaciona a componente da temperatura da velocidade de reação
f_2	Função que relaciona a componente da concentração da velocidade de reação
$ftdv$	Fator de redução do desvio padrão
g	Função integral de conversão
h	Função do modelo de observação
H	Entalpia
<i>i. i. d</i>	Variáveis aleatórias e identicamente distribuídas

k	Coeficiente de velocidade de reação
k	Índice de discretização no tempo
K	Constante de equilíbrio
m	Massa da amostra
M	Quantidades de observações realizadas para calcular o erro RMS
n	Ordem da reação
n	Ruído das medidas
N	Número de uma variável. Ex.: amostra, partículas.
N	Dimensão espaço vetorial
\mathcal{N}	Distribuição normal
P	Pressão
p	Função probabilidade
\mathbf{p}	Função integral da temperatura
r	Velocidade de reação
R	Constante dos gases ideais
R_1, R_2	Reagente de uma reação
S	Soma

t	Tempo
T	Temperatura
\mathbf{T}	Vetor tempo
\mathbf{u}	Variável de entrada
V	Variável de interesse
$Var(.)$	Variância
w	Peso por importância
\hat{w}	Peso por importância normalizado
x	Vetor do parâmetro de interesse na estimação
X	Variável aleatória
y	Fração residual da massa, variável de interesse
z	Vetor das medidas
α	Conversão da massa normalizada
β	Taxa de aquecimento
γ	Coefficiente estequiométrico
δ	Delta de Dirac
ε	Energia de ativação dependente da cobertura da superfície

θ	Coeficiente estequiométrico
Θ	Função da cobertura de superfície
λ	Função dos mínimos quadrados para o modelo de <i>Chebyshev</i>
μ	Média
ν	Coeficiente estequiométrico
\mathbf{v}	Ruído do modelo
σ^2	Variância
σ	Desvio padrão
τ	Ordem do expoente
φ	Variável randômica com distribuição normal
ϕ	Polinômio de <i>Chebyshev</i>
Ω	Espaço amostral

Subscritos

0	Inicial ou condições ambientais
cel	Espécie sólida celulose
c	Espécie sólida do carbono fixo
D	Difusivo

eff	Efetivo
est	Estimada
ex	Exata
i	Índice que varia o número de espécies químicas de uma reação ou número de partículas
M	Média
m	Modificada
max	Máxima
p	Pirólise
parti	Partícula
S	Superfície da reação
sim	Simulada
tg	Termogravimetria

LISTA DE SIGLAS

ASIR	Filtro de partículas com reamostragem por importância auxiliar (<i>Auxiliar Sampling Importance Resampling</i>)
CFD	Fluidodinâmica computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CSW	Soma acumulativa dos pesos (<i>Cumulative sum of weight</i>)
DSC	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential thermal analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivativa (<i>Derivative thermogravimetry</i>)
DEAM	Modelo de Energia de Ativação Distribuída (<i>Distributed Activation Energy Model</i>)
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
MCCM	Método Monte Carlo via Cadeias de <i>Markov</i>
OpenFOAM [®]	Software para Operação e manipulação em ambiente aberto (<i>Open Field Operation And Manipulation</i>)
RMS	Erro quadrático médio (<i>Root mean square</i>)
SIR	Filtro de partícula com reamostragem por importância (<i>Sampling Importance Resampling</i>)
SIS	Filtro de partícula com amostragem por importância sequencial (<i>Sequential Imporance Sampling</i>)
TG	Termogravimetria (<i>Thermogravimetry</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	CINÉTICA QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS	5
2.1	MODELO CINÉTICO PARA A VELOCIDADE DE REAÇÃO	5
2.1.1	O coeficiente de velocidade segundo o modelo de <i>Arrhenius</i>	6
2.1.2	O coeficiente de velocidade segundo o modelo de <i>Chebyshev</i>	8
2.2	ESTUDO CINÉTICO COM DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	9
2.2.1	Modelo cinético de Arrhenius em função da conversão da massa	10
2.2.2	Métodos analíticos	15
2.2.3	Métodos de otimização para modelos reacionais	20
2.3	ANÁLISE COMPARATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE UM COMBUSTÍVEL SÓLIDO.....	22
3	INFERÊNCIA BAYESIANA NA ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS ..	26
3.1	CONCEITOS IMPORTANTES.....	27
3.1.1	Probabilidade	27
3.1.2	Probabilidade Bayesiana	28
3.1.3	Distribuição de Probabilidade	29
3.1.4	Distribuição Normal.....	30
3.2	PROCESSOS ESTOCÁSTICOS	31
3.2.1	Monte Carlo via Cadeias de <i>Markov</i>	31
3.2.2	Inferência Bayesiana	32
3.2.3	Integração de Monte Carlo.....	33
3.3	FILTRO DE PARTÍCULAS	34
3.3.1	Filtro de partícula SIR (<i>Sampling Importance Resampling</i>).....	37
3.3.2	Filtro de partículas ASIR (<i>Auxiliar Sampling Importance Resampling</i>).....	42

4 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE <i>ARRHENIUS</i> COM ANÁLISE TG E OS FILTROS SIR E ASIR	45
4.1 TESTE DA METODOLOGIA	45
4.1.1 Filtro SIR	49
4.1.2 Filtro ASIR	55
4.1.3 Teste numérico	57
5 UMA NOVA ABORDAGEM NA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE <i>ARRHENIUS</i>	62
5.1 FUNÇÃO DA VEROSSIMILHANÇA BASEADA NA TG OU DTG	62
5.1.1 Interpretação de zonas de reação pela TG/DTG	62
5.1.2 O impacto da escolha da função verossimilhança na estimativa ...	66
5.1.3 Teste de eficiência do processo de estimativa	71
5.2 ESTIMATIVA POR TAXAS FINITAS DE DECOMPOSIÇÃO	74
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
7 REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE A	93

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia é um relevante indicador do desenvolvimento econômico de uma sociedade. A Agência Internacional de Energia estimou em 2013 que a demanda global de energia per capita passará de 1,9 toneladas equivalentes de petróleo (tep) em 2011 para 2,0 tep em 2035, sendo que os países industrializados da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) apresentarão uma demanda média de energia duas vezes e meia maior que os demais países (IEA, 2013). Além disso, a eficiência energética desempenha papel crítico em delimitar a crescente demanda mundial de energia para um terço até 2040 (IEA, 2015).

Conseqüentemente, nos últimos anos, no Brasil, observa-se um aumento no consumo de energia oriundo de diferentes fontes. Esse aumento leva a uma crescente busca por novas fontes de geração de energia como as renováveis (biomassa, energia solar, eólica, nuclear e hidroelétrica, etc.) ou as não renováveis; além das não renováveis não convencionais como o óleo e gás de xisto, algas, resíduos sólidos urbanos, etc.. Além disso, busca-se aumentar a eficiência energética nos atuais sistemas onde os combustíveis fósseis convencionais (carvão, gás natural, etc.) são empregados.

Contudo, o processo de combustão - tanto de combustíveis de origem fóssil convencional ou não, quanto de materiais que podem ser usados como combustíveis a exemplo dos resíduos plásticos, rejeitos de produção, resíduos sólidos municipais, algas, lodo de estação de tratamento, fezes de animais e humanas, dentre outras - ainda se apresenta polêmico do ponto de vista ambiental devido à emissão de poluentes. À vista disso, existe, ainda, a necessidade do entendimento detalhado dos mecanismos de reação que regem os processos de conversão termoquímica, utilizados há muitos, como a pirólise e a combustão.

A conversão termoquímica desempenha um papel importante na geração de energia. Os combustíveis sólidos como biomassa e carvão, podem ter diferentes propriedades físicas e químicas dependendo do local de crescimento e do local de mineração, respectivamente. Portanto, existe uma diversidade de propriedades termoquímicas associadas à origem do combustível que, conseqüentemente, impõe

uma complexidade na determinação de padrões na estrutura térmica e química dos processos de conversão. Portanto, cada sistema de conversão possui suas especificidades, tornando cada estudo particular. Em suma, a composição química dos combustíveis desencadeia uma série de dificuldades. Primeiro, na caracterização química da matéria do combustível, ou seja, sua estrutura molecular; em seguida, na qualificação e quantificação de espécies químicas produzidas em determinado sistema de conversão. Por sua vez, as dificuldades trazem a necessidade de hipóteses simplificadoras que devem ser avaliadas antes de extrapoladas para outros processos de conversão.

Por exemplo, no processo de pirólise, a degradação termoquímica ocorre quando se aplica calor a uma substância ou material na ausência de um agente oxidante. Sendo assim, a pirólise é um processo endotérmico que precisa de uma fonte externa de energia (calor) para seu desenvolvimento. Nas reações de pirólise os produtos formados se encontram nos três estados da matéria - sólido, líquido e gasoso - e em constante mudança de fase de acordo com temperatura e pressão. Entretanto, é comum simplificar esse complexo caminho reacional. Adota-se para tanto um único passo de reação, ou seja, a molécula de origem do combustível será convertida numa quantidade limitada de espécies químicas, negligenciando-se, portanto, reações intermediárias.

Claramente, o uso de uma reação global é necessário como primeira estimativa de uma energia de ativação aparente e, em seguida, da ordem de grandeza da cinética química. Também facilita aos interessados em estabelecer um simples balanço de massa e energia, tal como é feito em estudos fundamentais de combustão. Todavia, isso não é adequado em sistemas que exigem maior detalhamento dos produtos oriundos da conversão como no caso da combustão em foguetes e turbinas de avião.

Uma vez definido o mecanismo com uma ou mais reações globais, especificamente para combustíveis líquidos, estáveis à temperatura e pressão ambiente, e sólidos são necessárias técnicas experimentais termoanalíticas associadas a modelos cinéticos que descrevam de maneira plausível a taxa de reação de produção e destruição das espécies químicas envolvidas.

Dentre os métodos experimentais analíticos de interesse para o estudo cinético estão os termogravimétricos nos quais é medida a variação de massa em função da temperatura. O modelo cinético escolhido deve representar a curva de perda de massa obtida com erro relativo pequeno.

São poucos os modelos disponíveis para representar a taxa de reação, sendo que o modelo de *Arrhenius* é o mais difundido e pode ser aplicado em reações homogêneas e heterogêneas, nestas, controverso sua aplicação. Esse modelo possui como parâmetros o fator pré-exponencial e a energia de ativação.

Na literatura, os parâmetros cinéticos são usualmente estimados por meio de aproximações gráficas (técnicas analíticas) e métodos de otimização. Estes utilizados quando um mecanismo de reação comporta mais de uma reação em que se deve estimar um par de parâmetros de *Arrhenius* por reação.

Além das ferramentas tradicionais para estimativa de parâmetros cinéticos, é importante o desenvolvimento de novos métodos que devem ser robustos, flexibilizando o tempo de estimativa e o custo computacional, uma vez que o interesse é o detalhamento de várias reações.

Dentre os métodos de otimização destaca-se os algoritmos genéticos, porém, eles se mostram custosos computacionalmente. Outro método comumente utilizado é o de *Levenberg-Marquardt*, no entanto, para muitas reações onde o sistema correspondente de equações diferenciais ordinárias possui fortes não linearidades, este método é lento e encontra dificuldade de convergência.

Levando em conta as dificuldades supracitadas, torna-se interessante o desenvolvimento ou aplicação de métodos que estimam os parâmetros de modo transiente e estocásticos. Trabalhos recentes têm combinado o conceito de estimativa de variáveis de estado à inferência *Bayesiana* em problemas de transferência de calor. Os filtros de partículas, sendo os mais usuais, o filtro SIR e ASIR, já estão em pleno uso em problemas de transferência de calor para a estimativa do campo de temperatura, fluxo de calor e propriedades termofísicas.

Baseado nas discussões mencionadas acima, são listados para este trabalho os seguintes objetivos:

- Geral:
 - i. Aplicar os filtros de partículas *Sampling Importance Resampling* (SIR) e *Auxiliar Sampling Importance Resampling* (ASIR) à estimativa de parâmetros cinéticos do modelo de *Arrhenius*.
- Específicos:
 - i. Escrever um estado da arte dos métodos de estimativa de parâmetros cinéticos de Arrhenius;
 - ii. Adaptar os algoritmos dos filtros de partículas SIR e ASIR na estimativa de parâmetros cinéticos;
 - iii. Implementar rotinas no código computacional: - para receber os dados termogravimétricos; - resolver o sistema de EDO;
 - iv. Teste de estimativa de parâmetros;
 - v. Apresentar uma nova abordagem na estimativa de parâmetros cinéticos utilizando os filtros de partículas.

Essa dissertação foi organizada da seguinte forma: no capítulo 2 está apresentada a revisão bibliográfica sobre a estimativa de parâmetros cinéticos de reações. No capítulo 3 estão descritos os conceitos teóricos importantes sobre os filtros de partícula, no contexto da inferência Bayesiana. No capítulo 4 está a metodologia e os resultados do filtro de partícula SIR e ASIR na estimativa de parâmetros cinéticos de um mecanismo de reação simples. No capítulo 5 estão mostrados os resultados de uma nova abordagem da estimativa de parâmetros cinéticos via utilização dos mesmos filtros. Finalmente, no capítulo 6 encontram-se as conclusões obtidas mediante o desenvolvimento deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 CINÉTICA QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS

A cinética de reações tem sido intensivamente estudada com o intuito de conhecer a conversão termoquímica de processos como a gaseificação, pirólise e combustão. A cinética que envolve cada uma das reações intrínsecas a esses processos são muitas vezes incorporados em um coeficiente de velocidade constante para uma dada reação, ou seja, estima-se o coeficiente de velocidade de uma determinada reação. Existem, portanto, modelos como o de *Chebyshev* que modelam o coeficiente de velocidade por meio de polinômios dependentes da temperatura e pressão. Por outro lado, o coeficiente pode ser estimado a partir de parâmetros que resultam no seu valor. É o caso do modelo de *Arrhenius*, onde são estimados os parâmetros cinéticos do modelo para calcular a posteriori o valor do coeficiente. Ou seja, utilizando-se *Arrhenius*, o coeficiente de velocidade carrega o sentido físico que exprimi o efeito da variação de temperatura e pressão em determinada reação que, acoplada com uma função que descreva o modelo reacional, expressa a velocidade de reação.

A seguir está apresentado o modelo cinético para a velocidade de reação mais usual encontrado na literatura e dois modelos para o coeficiente da velocidade de reação: *Arrhenius* e *Chebyshev*.

2.1 MODELO CINÉTICO PARA A VELOCIDADE DE REAÇÃO

A maneira mais simples de se determinar a velocidade de reação é baseada em funções que relacionam a dependência da temperatura junto à concentração da espécie envolvida (TURÁNYI e TOMLIN, 2014). Para uma reação do tipo elementar e irreversível:



A velocidade de reação, definida como r , é dada por:

$$r = f_1(T)f_2(C_{R_1}, C_{R_2}) \quad (2.2)$$

Assim, as funções $f_1(T)$ e $f_2(C_{R_1}, C_{R_2})$ estabelecem a contribuição da temperatura e a contribuição das concentrações para a velocidade de reação, respectivamente.

Para que o modelo seja representativo, é preciso definir as funções f_1 e f_2 . Esta última é comumente usada como (WAAGE e GULDBERG, 1864; TURÁNYI e TOMLIN, 2014):

$$f_2 = C_{R_1}^{n_{R_1}} \cdot C_{R_2}^{n_{R_2}} \quad (2.3)$$

Onde n_{R_1} e n_{R_2} são definidos como pseudo-ordens ou ordens parciais da reação e C_{R_1} , C_{R_2} as concentrações, ambos em relação às espécies dos reagentes, R_1 e R_2 , respectivamente. É importante destacar que as definições acima são adequadas no contexto de espécies na fase líquida. Entretanto, essas funções podem ser expressas em termos de pressões parciais apropriadas para o caso de espécies gasosas e frações mássicas aos sólidos.

A função f_1 é definida como o coeficiente de velocidade de reação. Tradicionalmente, usa-se a letra k como símbolo, adotando-se a partir de então essa nomenclatura. Esse coeficiente pode ser constante (k) a uma dada condição de reação, ou seja, uma condição especificada de temperatura e pressão (MILLER et al., 2004; KURIBAYASHI et al., 2014). Ainda, pode ser uma função ($k(T, P, \dots)$) usada para calcular o valor do coeficiente transiente e dependente da temperatura, pressão e composição das espécies (KOVÁCS e TÓTH, 2007; PERINI, GALLIGANI, REITZ, 2012).

A função para o coeficiente de velocidade de reação mais usado na literatura é dada pelo modelo de *Arrhenius* que é dependente da temperatura. A seguir estão expostos conceitos importantes deste modelo, bem como algumas variações do mesmo.

2.1.1 O coeficiente de velocidade segundo o modelo de *Arrhenius*

A lei de *Arrhenius* mostra a relação de dependência do coeficiente de velocidade de uma reação química com a temperatura e energia de ativação. Foi proposto por *Savant Arrhenius* em 1889, logo depois de *Van't Hoff* formular a equação de *Van't Hoff*, Equação 2.4, que relaciona as temperaturas absolutas e a variação da constante de equilíbrio, mediante a variação da entalpia ΔH_T (DEB, 2014).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad (2.4)$$

A constante de equilíbrio K é a razão das constantes k_1 à temperatura absoluta T_1 e k_{-1} à temperatura absoluta T_2 tratando-se de reações reversíveis. Essas constantes podem ser definidas como segue a Equação 2.5:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.5)$$

Onde, o valor E pode depender da temperatura.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2.6)$$

A Equação 2.6 é conhecida como a equação de *Arrhenius*. O parâmetro A é uma constante interpretada como um fator de frequência (ou fator pré-exponencial), proporcional ao número de colisões das moléculas por unidade de concentração, ou seja, representa a fração de colisões entre as partículas com capacidade energética suficiente para se chocarem de forma orientada de maneira efetiva para reagir. T é a temperatura em *Kelvin*, R é constante dos gases ideais ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e E é a energia de ativação (DEB, 2014).

Em reações heterogêneas em meios porosos em processos de combustão *in situ*, o fator de *Arrhenius* torna-se uma função da área superficial da rocha (BURGER; SOURIEAU e COMBARNOUS, 1985 *apud* PEREIRA, 2008). Na cinética homogênea, o parâmetro E é chamado de energia de ativação e que de acordo com modelo de *Arrhenius* representa a energia absorvida no processo de transformação de moléculas inativas em ativas; uma constante que independe do caminho de reação (VAN'T HOFF, 1896).

Mais tarde, com a teoria das colisões (LEWIS, 1918 e HINSHELWOOD, 1940) e a teoria do complexo ativado (GLASSTONE et al., 1941), foi introduzida a ideia da energia mínima para que ocorra a reação entre os reagentes; uma barreira energética que deve ser vencida para desencadear as etapas requeridas de redistribuição das ligações químicas na conversão de reagentes em produtos (PEREIRA, 2008).

As considerações teóricas envolvidas formam o conceito de uma energia de ativação constante, a qual se mostra bastante razoável para sistemas gasosos onde

as transformações químicas ocorrem através de uma série de colisões binárias isoladas entre moléculas. Existe muita discussão sobre a aplicabilidade da equação de *Arrhenius* no estudo cinético de reações complexas e heterogêneas; no entanto, nenhuma alternativa claramente melhor está colocada e a expressão de *Arrhenius* mantém-se largamente utilizada (LEIVA, 2005).

Em altas temperaturas de sistemas da fase gasosa a dependência da temperatura no coeficiente da velocidade de reação é usualmente descrita pela equação de *Arrhenius* modificada (TURÁNYI e TOMLIN, 2014).

$$k = A_m T^{n_m} \exp(-E_m/RT) \quad (2.7)$$

Se o coeficiente de velocidade é dependente da temperatura dado a equação de *Arrhenius* modificada, a energia de ativação varia com a temperatura de maneira linear (LAIDLER, 1985), portanto, têm-se novas constantes n_m , A_m , E_m no modelo.

Em reações heterogêneas, a expressão de *Arrhenius* modificada pode conter novas correlações dependentes da superfície da partícula em termos difusivos (JANARDHANAN e DEUTSCHMANN, 2011), como é o caso da Equação 2.8.

$$k = A_m T^{n_m} \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_D^{\tau_{D(i)}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{D(i)} \Theta_{D(i)}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Onde N_s representa o número de espécies de superfície da reação i , Θ_D a cobertura da superfície, τ_D a ordem do expoente da dependência da temperatura, ε_i a energia de ativação dependente da cobertura.

2.1.2 O coeficiente de velocidade segundo o modelo de *Chebyshev*

O coeficiente de velocidade pode ser dependente da temperatura e pressão, ou seja, $k(T, P)$. É possível determinar esse coeficiente usando as aproximações de polinômios, como a de *Chebyshev*, para representar a dependência da temperatura e pressão. Venkatesh et al. (1997) estudou que a aproximação direta do coeficiente de velocidade por *Chebyshev* se mostrou precisa na cinética de combustão nos intervalos de temperatura e pressão de 300 – 3000K e 0.02 – 200 atm, respectivamente.

Segundo Naik et al. (2002), o polinômio de *Chebyshev* de grau $i - 1$ é dado por:

$$\phi(y) = \cos[(i - 1) \arccos(y)]; i = 1, 2, \dots, \quad (2.9)$$

Onde y é a variável de interesse, sendo restrita dentro do intervalo fechado de $[-1, +1]$. O coeficiente de velocidade pode ser representado pela Equação 2.10:

$$\log[k(T, P)] = \log[k(\bar{T}, \bar{P})] = \sum_{i=1}^{N_T} \sum_{j=1}^{N_P} \lambda_{ij} \phi_i(\bar{T}) \phi_j(\bar{P}) \quad (2.10)$$

Sendo que as duas novas variáveis, \bar{T} e \bar{P} , dadas pelas Equações 2.11 e 2.12, são transformadas de $1/T$ e $\log(P)$ no intervalo de $[-1, +1]$. N_T e N_P são coeficientes de expansão da temperatura e pressão necessários para o cálculo de λ_{ij} , que é um parâmetro do modelo de *Chebyshev*.

$$\bar{T} \leftarrow \frac{2T^{-1} - T_{min}^{-1} - T_{max}^{-1}}{T_{min}^{-1} - T_{max}^{-1}} \quad (2.11)$$

$$\bar{P} \leftarrow \frac{2\log P - \log P_{min} - \log P_{max}}{\log P_{max} - \log P_{min}} \quad (2.12)$$

Assim, usam-se os parâmetros de *Chebyshev* para a estimativa do coeficiente de velocidade usando o procedimento de ajuste pelo método dos mínimos quadrados (NAIK, CARSTENSEN, DEAN, 2002).

2.2 ESTUDO CINÉTICO COM DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

A determinação de parâmetros cinéticos, a partir da abordagem termogravimétrica, teve origem no estudo cinético de decomposição de polímeros (JORDAN *apud* PEREIRA, 2008). A partir das curvas que descrevem o comportamento térmico, é possível conduzir um estudo cinético através de tratamento matemático dos dados. Através das técnicas termoanalíticas é possível a obtenção de muitas informações importantes no que diz respeito ao comportamento termoquímico do sólido, identificação de parâmetros cinéticos, o calor da reação, caracterização química, etc.

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha a perda de massa de uma amostra em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada. Esta técnica fornece informação qualitativa e quantitativa sobre as diferentes reações que acontecem quando o sólido é aquecido e é amplamente utilizado para estudar a degradação térmica do sólido (BROWN, 1988).

A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais acessível, visualmente, mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (DANTAS, 2006). Através de suposições baseadas nas curvas de TG e DTG propõem-se mecanismos de reação, seja de maneira global ou de forma a abordar a especificidades do combustível quando atreladas a outras análises térmicas que relaciona a perda de massa com modelos de conversão.

2.2.1 Modelo cinético de *Arrhenius* em função da conversão da massa

Um modelo é uma descrição teórica e matemática do que ocorre experimentalmente. Em reações do estado sólido, um modelo pode descrever um tipo de reação particular e traduzir matematicamente em uma equação de velocidade. O princípio da avaliação cinética de um processo por termogravimetria é dado pela variação de massa em função da cinética do processo (BLAZEK, 1973; PATEL, PATEL, RAO, 2013):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.13)$$

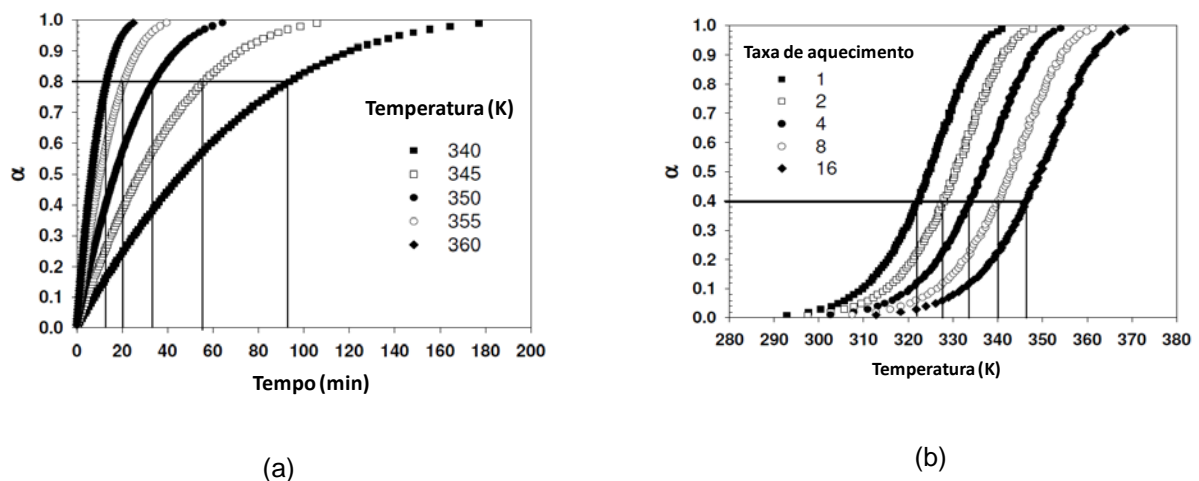
Onde m_0 e m_f correspondem à massa inicial e final da amostra, respectivamente, e m e a massa em determinado instante. A perda de massa é dada pela conversão α , que é a perda de massa normalizada.

As mudanças na massa da amostra podem ser avaliadas a temperatura constante, em função do tempo, também conhecido como método isotérmico (Figura 2.1a) ou a

uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento, como mostra a Figura 2.1b, conhecido como métodos dinâmicos (TIWARE, 2013).

No método dinâmico, a temperatura aumenta, geralmente, de forma linear, de acordo com um programa de aquecimento. Uma vez definida a conversão, em função da perda de massa, conclui-se que na termogravimetria, tanto no método dinâmico quanto no isotérmico, relaciona-se a conversão com a temperatura e o tempo. Portanto, é possível estabelecer um modelo cinético para descrever a degradação térmica do sistema.

Figura 2.1 - Exemplos de termogravimetria (a) isotérmica e (b) dinâmica.



Fonte: Adaptado de KHAWAM, 2007.

O coeficiente de velocidade de *Arrhenius* pode ser combinado com a função da conversão do sólido. Na Equação 2.14 $f(\alpha)$ depende do mecanismo de decomposição particular, chamada de modelo de reação, que pode apresentar diferentes formas dependendo do mecanismo reacional (Tabela 2.1) (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (2.14)$$

A Equação 2.14 pode ser convertida em uma expressão não isotérmica, Equação 2.15, que relaciona a velocidade de reação em função da temperatura a uma taxa de aquecimento constante (β) (FLYNN, 1983).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.15)$$

Combinando as Equações 2.14 e 2.15, obtém-se a seguinte expressão, onde a dependência explícita no tempo é eliminada.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (2.16)$$

Separando as variáveis e integrando entre uma temperatura inicial (T_o) e uma temperatura de pico (T), correspondendo a conversões α_o e α , respectivamente, obtém-se:

$$\int_{\alpha_o}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp(-E/RT) dT \quad (2.17)$$

Supondo que a temperatura inicial seja suficientemente baixa, onde a conversão inicial possa ser considerada nula, e considerando que não existe reação entre 0 e T_o , define-se uma função integral de conversão $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT \quad (2.18)$$

Se $X = \left(-\frac{E}{RT}\right)$, a Equação 2.18 pode ser rearranjada de acordo com a Equação 2.19, como segue:

$$g(\alpha) = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) \left\{ -\frac{e^X}{X} \int_0^{\infty} \left(\frac{e^X}{X}\right) dX \right\} = \left(\frac{AE}{\beta R}\right)^{p(X)} \quad (2.19)$$

Onde $p(X)$ é a temperatura integral. Essa integral não possui solução analítica exata, sendo necessários métodos aproximados para obter o seu valor (DOYLE, 1962).

Segundo Brown (1988) os métodos dinâmicos para estudo cinético se dividem em métodos diferenciais (FRIEDMAN, 1964; KISSINGER, 1957) e integrais (OZAWA, 1965; FLYNN e WALL, 1966). Os métodos diferenciais partem da Equação 2.16 e os integrais partem da sua forma integrada (Equação 2.18) (BROWN, 1988). Ozawa (1965) salienta que muitos métodos propõem a obtenção de parâmetros cinéticos, por meio de termogravimetria, e podem ser classificados em duas categorias e que em ambas, as taxas de decomposição seguem a seguinte expressão:

$$-\frac{dy}{dt} = A \exp(-E/RT) y^n \quad (2.20)$$

Sendo y a fração residual da massa da amostra e n a ordem de reação.

Na primeira categoria integram-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados termoanalíticos, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. Na segunda categoria, mais comum, transformam-se as equações de taxa global de reação para formas lineares, e então se obtêm os parâmetros cinéticos por regressão linear. Esses métodos são aplicáveis somente quando a decomposição for expressa pela Equação 2.20 (PEREIRA, 2008).

A literatura apresenta modelos para reações de pseudo primeira ordem e pseudo ordem n aplicando a equação de *Arrhenius* e similares, utilizando métodos diferenciais ou integrais como mostra a Tabela 2.1 (VYAZOVKIN e WIGHTHT, 1999; VYAZOVKIN, 2000). Vale ressaltar que ao contrário das leis de velocidade de reações homogêneas que normalmente dependem de maneira geral da ordem de reação, uma lei de velocidade para o estado sólido de uma reação elementar pode depender de fatores tais como a taxa de formação de núcleos, avanço de interface, difusão e/ou geometria das partículas sólidas (KHAWAN, 2007).

Tabela 2.1 - Expressões de taxa de reação para o estado sólido de diferentes modelos

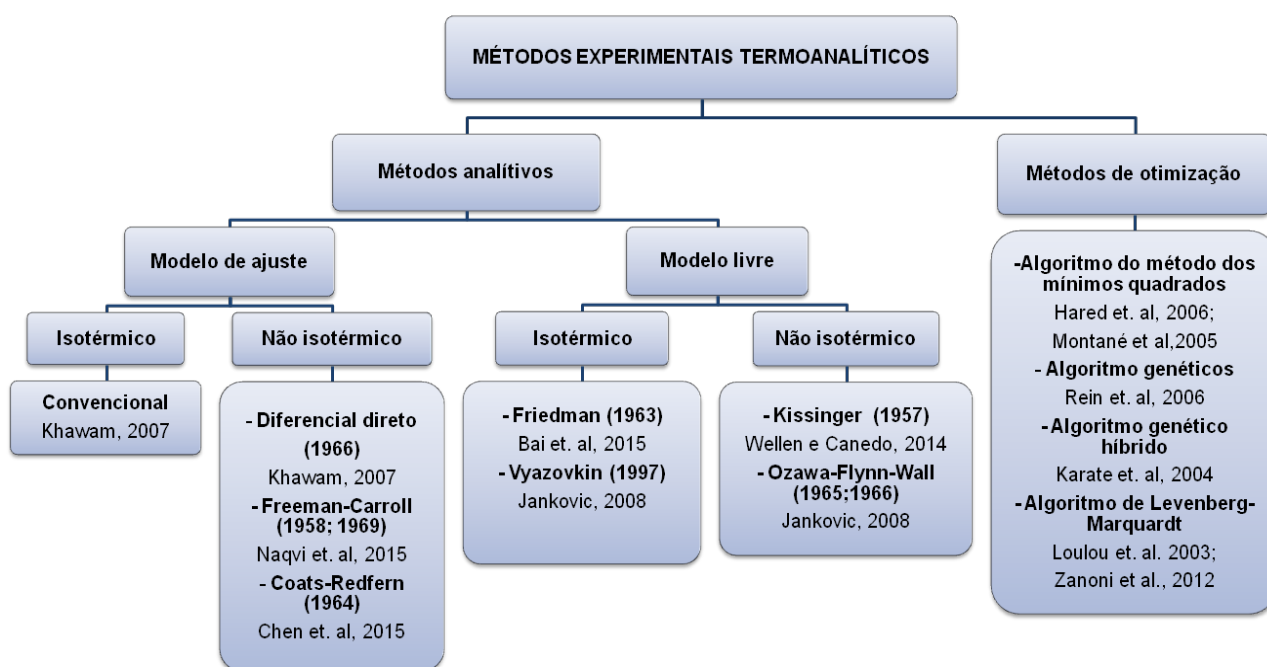
Modelos de reação	Forma diferencial: $f(\alpha)$	Forma integral: $g(\alpha)$
Modelo de nucleação		
<i>Power Law</i>	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
<i>Power Law</i>	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
<i>Power Law</i>	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
<i>Power Law</i>	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Difusão 1-D	$1/2 \alpha^{-1}$	α^2
<i>Mampel</i> (1ª ordem)	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
<i>Avrami-Erofeev</i>	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
<i>Avrami-Erofeev</i>	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
<i>Avrami-Erofeev</i>	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Modelo de difusão		

Modelos de reação	Forma diferencial: $f(\alpha)$	Forma integral: $g(\alpha)$
Difusão 3-D	$2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Modelo de contração geométrica		
<i>Contracting sphere</i>	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
<i>Contracting sphere</i>	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Modelos de ordem de reação		
2ª ordem	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$

Fonte: VYAZOVKIN e WIGTHT, 1999; VYAZOVKIN, 2000.

Existem muitos métodos matemáticos para estimar os parâmetros cinéticos de *Arrhenius* para reações do estado sólido. A Figura 2.2 mostra uma divisão dos principais métodos encontrados na literatura. Estes podem ser divididos em modelos analíticos - onde se enquadram os isoconvencionais (ou modelo-livre) e de ajuste - e os métodos de otimização, que a partir de uma função objetivo minimizam o erro entre a curva termogravimétrica experimental e a simulada.

Figura 2.2 - Grupo de métodos desenvolvidos para o estudo da cinética química da fase sólida.



Fonte: Adaptado de WITKOWSKI; STEC; HULL, 2012.

Os métodos isoconvencionais utilizam dados de uma série de curvas de TG obtidas a partir de diferentes taxas de aquecimento para calcular a energia de ativação, mas não fornecem informações sobre a função cinética do processo. Os métodos de ajuste (*fitting*) usam a solução de uma equação baseada em um dado modelo para permitir a determinação simultânea de E e $f(\alpha)$ (DAY; COONEY; MACKINNON, 1995).

A seguir, são abordadas algumas técnicas, de ajuste e de modelo livre, além de abordar de forma geral os principais métodos de otimização que são aplicados para determinação de parâmetros cinéticos a partir de curvas termogravimétricas para o caso não isotérmico.

2.2.2 Métodos analíticos

2.2.2.1 Métodos de ajuste

Método de Freeman-Carroll

O método de *Freeman-Carroll* é um método diferencial que foi originalmente desenvolvido assumindo um modelo de ordem de reação $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (FREEMAN e CARROL, 1958). Faz-se o logaritmo na forma natural da lei da velocidade não isotérmica (Equação 2.16):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} + \ln(f(\alpha)) \quad (2.21)$$

Se as diferenças incrementais da Equação 2.21 são tomadas, obtém-se:

$$\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \Delta\ln(f(\alpha)) - \frac{E}{RT} + \Delta\frac{1}{T} \quad (2.22)$$

A Equação 2.22 pode ser reorganizada da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta 1/T} = \frac{\Delta\ln f(\alpha)}{\Delta 1/T} - \frac{E}{R} \quad (2.23)$$

Ou,

$$\frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1 - \alpha)} - n = - \frac{E}{R} \frac{\Delta 1/T}{\Delta \ln(1 - \alpha)} \quad (2.24)$$

A energia de ativação pode ser obtida através da representação gráfica do lado esquerdo da Equação 2.23 versus $\frac{\Delta \ln f(\alpha)}{\Delta 1/T}$, como também pela Equação 2.24 avaliando seu coeficiente angular (KHAWAM, 2007). Liu e Fan (1999) fizeram considerações críticas a esse método devido a instabilidade de obter a ordem de reação (Equação 2.24) para a degradação térmica da avaliação global da perda de massa do polímero. Porém, a energia de ativação é bem estimada usando essa técnica.

Método Coats-Redfern

Coats e Redfern (1964) desenvolveram um método integral que pode ser aplicado aos dados termogravimétricos, assumindo-se várias ordens de reação. Os autores partem de uma expansão assintótica para resolver a equação obtida por Kissinger (1956), dada por:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E} n(1 - \alpha)^{n-1} \right] - \frac{E}{RT_{max}} \quad (2.25)$$

A temperatura T_{max} corresponde à temperatura em que ocorre a máxima liberação de energia ou degradação de massa. A equação integral correspondente se transforma na Equação 2.26:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \exp(-E/RT) \quad (2.26)$$

Tomando os logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\beta E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2.27)$$

A forma da equação utilizada em estudo é:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2.28)$$

Deste modo, construindo o gráfico $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ versus $\frac{1}{T}$ e determinando a ordem de reação que realiza o melhor ajuste de uma reta, obtêm-se os parâmetros cinéticos A e E . Considerando ordem unitária, o modelo assume a seguinte expressão:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2.29)$$

Ebrahimi-Kahrizsangi e Abbasi (2008) analisaram criticamente a confiabilidade dos parâmetros cinéticos estimados pelo método *Coats-Redfern* em análises termoanalíticas não isotérmicas com diferentes modelos cinéticos: difusivos, químicos e ambos os modelos juntos. De forma geral, os autores concluíram que geralmente a abordagem é inadequada ao se utilizar esse método. Já Chen et al. (2015) evidenciaram que os mecanismos de pirólise para o óleo vegetal mostraram-se mais adequados aos modelos de ordem de reação diferente de um.

2.2.2.2 Método de modelo livre

Método de Kissinger

Kissinger (1956) propôs um método de análise cinética baseado em tomar a derivada da Equação 2.16 gerando $d^2\alpha/dT^2$. De acordo com Kissinger (1956), a velocidade máxima de reação ocorre quando a segunda derivada é zero, de onde a Equação 2.31 pode ser obtida:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left(\frac{E\beta_{max}}{RT_{max}^2} + Af'(\alpha_{max})e^{\frac{-E}{RT_{max}}} \right) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{max} = 0 \quad (2.30)$$

Onde T_{max} é a temperatura da velocidade máxima, α_{max} é o valor de conversão à velocidade máxima e $\frac{d\alpha}{dt}$ é a máxima taxa de reação, enquanto β_{max} é o valor de $\frac{dT}{dt}$ em que a velocidade máxima de reação é atingida, ou seja, representa o pico (o ponto de inflexão) de uma curva de DTG. A partir da Equação 2.30:

$$\frac{E\beta_{max}}{RT_{max}^2} = -Af'(\alpha_{max})e^{\frac{-E}{RT_{max}}} \quad (2.31)$$

Tomando o logaritmo natural da Equação 2.31 e rearranjando, tem-se,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a} f'(\alpha_{max})\right) - \frac{E}{RT_{max}} \quad (2.32)$$

A energia de ativação E é obtida plotando-se o lado esquerdo da Equação 2.32 por $1/T_{max}$ para uma série de ensaios a diferentes taxas de aquecimento.

Vale a pena notar que o método de Kissinger (1956) é um método de modelo livre, uma vez que não requer quaisquer suposições modelísticas para calcular E . Entretanto, esse não é um método isoconversional, pois não calcula os valores de E para valores de α progressivos, mas assume E constante, como mostrado por Wellen e Canedo (2014).

Ozawa-Flynn-Wall

Essa técnica é baseada na forma integral da equação de *Arrhenius* através da aproximação feita por Doyle (1962) (FLYNN e WALL, 1966).

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) \cong -2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (2.33)$$

Na Equação 2.33 A e R são constantes e para uma conversão particular, $g(\alpha)$ também se torna constante. Então, o valor de E pode ser computado usando o método de Ozawa (1965) para qualquer valor de conversão, sendo determinada a partir da dependência linear de $\ln\beta$ versus $1/T$ em diferentes taxas de aquecimento sem suposições para a ordem de reação. Jankovic (2008) usou alguns métodos isoconversionais, inclusive o de *Ozawa-Flynn-Wall*, para determinar os parâmetros cinéticos de *Arrhenius* para um processo de degradação térmica. Este relatou que para determinar o mecanismo real do processo para um combustível qualquer, tal como seus parâmetros cinéticos, são necessários, além de análises termogravimétricas tradicionais, observações microscópicas adicionais.

2.2.2.3 Métodos que usam a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) / Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou absorvida pela amostra, em relação a um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e

a referência são submetidas a uma mesma programação de temperatura. Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica da amostra, durante o evento térmico (OLIVEIRA, 2010). Já a Análise Térmica Diferencial (DTA) mede a diferença da temperatura, ΔT , entre a amostra e um material de referência enquanto ambos estão sujeitos ao mesmo programa de aquecimento (BROWN, 1988). Como aplicações do DSC, pode-se citar: determinação de calor específico, transição vítrea, pureza, polimorfismo, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização; identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos; determinação quantitativa de substâncias; estabilidade térmica e oxidativa de derivados do petróleo, sendo utilizada nas áreas de polímeros, petroquímica, metalurgia, geologia, cerâmica, alimentos e fármacos (OLIVEIRA, 2010).

O princípio da avaliação cinética de um processo por calorimetria é que a variação de entalpia seja uma função da cinética do processo. As técnicas de DSC e DTA apresentam o mesmo princípio, no entanto, a calorimetria exploratória se mostra mais prática e precisa na avaliação quantitativa da entalpia (PEROSEVIC e RASKOVIC, 2000). Uma grande vantagem da utilização da técnica de DSC é que, através dela, são obtidos tanto parâmetros termodinâmicos (entalpia de reação) como parâmetros cinéticos e que, ao contrário da TG, pode sempre ser utilizada nos estudos de reação, uma vez que todas as reações absorvem ou liberam energia.

Na literatura, segundo Pereira (2008), existem alguns métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos aparentes exclusivamente a partir de dados de DSC. No entanto, os métodos utilizados com os dados de termogravimetria são também aplicáveis aos dados de calorimetria, alterando-se apenas a variação da massa pela variação de entalpia (KISSINGER, 1957; FREEMAN e CARROL, 1958).

Para realizar um estudo cinético utilizando dados de calorimetria, é definida a chamada conversão entálpica (α) ao longo do tempo, dada pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{H}{\Delta H} \quad (2.34)$$

Onde H é a entalpia liberada até um determinado momento e ΔH representa a energia total envolvida em todo o intervalo, como mostra a Equação 2.35:

$$\Delta H = \int \frac{dH}{dt} dt \quad (2.35)$$

A taxa de energia é diretamente proporcional à taxa de conversão, conforme apresentado na Equação 2.36:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \left(\frac{dH}{dt} \right) \quad (2.36)$$

2.2.3 Métodos de otimização para modelos reacionais

Para mecanismos de reação envolvendo várias reações químicas que acontecem simultaneamente, como é o caso de combustíveis como: polietileno, biomassa, xisto, coque, areias petrolíferas, óleo, a cinética química pode ser formulada através de um problema de otimização, ou seja, uma função objetivo é minimizada/maximizada através de vários métodos.

A função objetiva mais usada é a de mínimos quadrados (MADSEN, NIELSEN, TINGLEFF, 2004; VAN DE GEER, 2005, SCHWAAB, 2007). Por exemplo, Hared et al. (2006) utilizaram o método dos mínimos quadrados para estimar parâmetros cinéticos de *Arrhenius* para um modelo de pirólise da madeira impregnada para a produção de carvão ativado. O modelo matemático da cinética química do processo foi proposto e validado mediante dados de termogravimetria (TG), além de avaliar o efeito da temperatura e do tempo de pirólise por meio de experimentos de bancada. Os resultados numéricos ficaram em concordância com os experimentais sendo possível observar a evolução no tempo das diferentes espécies químicas durante a pirólise. Montané et al. (2005) também utilizaram o método dos mínimos quadrado para estimar os parâmetros cinéticos da lignina *Kraft* com ácido fosfórico a partir de curvas da TG e DTG. Estes também reformularam o mecanismo cinético, aderindo novas reações para o modelo. Foram estimados doze parâmetros cinéticos e estequiométricos ajustando-os com a curva de TG. O modelo com os parâmetros estimados proporcionou uma boa representação do ambiente termogravimétrico simulado. Tanto Hared et al. (2006) como Montané et al. (2005) usaram a reação de

pseudo primeira ordem para simular o comportamento cinético de *Arrhenius* das reações propostas.

Rein et al. (2006) propuseram um mecanismo de cinco reações para a degradação térmica e oxidativa da espuma do poliuretano em combustão *smoldering*. Usou-se o modelo de *Arrhenius* para determinar o coeficiente de velocidade junto com a lei da ação das massas para quantificar a velocidade de cada espécie química formada (REIN, 2005). Os autores utilizaram o algoritmo genético (GOLDBERG, 1989; FOSTER, 2001) para estimar os dezesseis parâmetros cinéticos e estequiométricos para prever a degradação térmica do poliuretano. As previsões foram comparadas com os dados experimentais da TG com a finalidade de proporcionar o melhor ajuste usando o algoritmo genético. O modelo da evolução das espécies concordou com a curva da TG experimental. Esse trabalho foi pioneiro para descrever modelos de propagação de frente de combustão em *smoldering* para o combustível mencionado. Outros trabalhos aplicaram o algoritmo genético para avaliar os parâmetros cinéticos de um combustível, como, por exemplo: Morais et al. (2007) e Lapene et al. (2015); porém, estes não usaram a curva da TG para fazer o ajuste dos parâmetros cinéticos de *Arrhenius*.

Zanoni et al. (2011) propuseram a estimativa dos parâmetros cinéticos de *Arrhenius* de um mecanismo de reação com três reações globais para a pirólise do xisto betuminoso. Foi utilizado o método de otimização de *Levenberg-Marquardt* (ÖZISIK e ORLANDE, 2000) comparando os dados simulados com a curva de TG em atmosfera não oxidativa. Mostrou-se a viabilidade de procedimento de estimativa através do estudo dos coeficientes de sensibilidade e da maximização do determinante da matriz de sensibilidade. Estimaram-se os parâmetros cinéticos de *Arrhenius* (fator pré-exponencial, energia de ativação, ordem da reação) para as três reações sendo que o erro máximo calculado foi de 2.6 %.

Já em Zanoni et al. (2012) foi apresentado um mecanismo de quatro passos de reação para a combustão do xisto betuminoso e de três, para o semi-coque. Os parâmetros cinéticos do modelo de *Arrhenius* também foram estimados utilizando o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* para minimizar o erro entre a curva de TG simulada com a TG experimental que afetam as reações de secagem, pirólise, oxidação e descarbonatação. O erro máximo foi de 85.53 % para o fator pré-

exponencial de *Arrhenius* na zona de secagem do semi-coque. A partir da análise de sensibilidade foi possível confirmar erros maiores na estimativa do fator pré-exponencial, caso contrário foi observado para as energias de ativação, ordens de reação e coeficientes estequiométricos. Dirion, Reverte e Cabassud (2008) utilizaram o mesmo método para determinar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica de um sólido com a termogravimetria. Pode-se verificar que na maioria dos trabalhos mencionados, a curva de TG foi utilizada para estimar os parâmetros cinéticos de *Arrhenius*.

2.3 ANÁLISE COMPARATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE UM COMBUSTÍVEL SÓLIDO

A Tabela 2.2 mostra os parâmetros cinéticos de *Arrhenius* para um combustível específico, o xisto betuminoso. Essa tabela descreve uma análise comparativa dos parâmetros cinéticos obtidos usando técnicas analíticas e de otimização com seus respectivos autores. Para tanto, a Tabela 2.2 foi organizada da seguinte forma: na primeira coluna da esquerda para direita encontra-se os autores estudados e na última coluna da esquerda para a direita a técnica analítica e o método de otimização. Tratando-se de uma grande quantidade de informações foram separados os dados cinéticos para o processo de craqueamento térmico e combustão. Sendo que estes foram divididos em zonas, ou seja, no processo de craqueamento: secagem, pirólise e descarbonatação e no processo de combustão: secagem, pirólise, oxidação e descarbonatação. É importante destacar que essa subdivisão só foi realmente alcançada por Zaroni et al. (2012) para o combustível analisado. A maioria dos autores relacionam os parâmetros cinéticos com base nos picos da DTG ou DSC, ou seja, estes escolhem a zona de conversão a partir no ponto em que começa e termina o pico. Para o combustível estudado, no processo de craqueamento há dois picos que podem ser definidos e para a combustão também acontece o mesmo, porém, neste caso, encontra-se dificuldade em separar as zonas de pirólise e oxidação que fazem parte no mesmo pico. Em muitos casos, devido à abordagem de aproximações gráficas, nas técnicas analíticas, os parâmetros cinéticos das reações de pirólise e oxidação são estimados para um único intervalo de conversão, desconsiderando a transição das mesmas.

Na Tabela 2.2 pode-se observar como é difícil uma padronização dos métodos e valores dos parâmetros cinéticos. Bai et al. (2015) usaram quatro métodos analíticos para determinar a energia de ativação do craqueamento e combustão do xisto betuminoso. Vale ressaltar que os valores obtidos para o valor mínimo do intervalo são para a mesma amostra. Nesse estudo, nota-se uma diferença no valor da energia de ativação do método de *Friedman* em relação aos de *Starink*, DEAM e *Ozawa*, isso vale tanto para o craqueamento como para a combustão.

Li e Yue (2003) determinaram a energia de ativação e o fator pré-exponencial de *Arrhenius* para o processo de craqueamento. No método integral e derivativo, os autores usaram um intervalo de conversão de 0.03 a 0.94 para interpretar graficamente o coeficiente angular e linear da aproximação linear e determinou-se um único valor para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial para o intervalo proposto. Diferentemente do método da Taxa Máxima que determinou de maneira pontual os parâmetros cinéticos de *Arrhenius* onde aconteceram os pontos de inflexão da curva de DTG. Já para o método de *Friedman* foi calculado uma energia de ativação e um fator pré-exponencial para cada valor de conversão. Observou-se que a menor energia de ativação foi encontrada para o método analítico diferencial.

Uma enorme variação é encontrada em relação ao fator pré-exponencial para a região de pirólise, como observado em Han, Jiang e Cui (2006) e Li e Yue (2003).

Os valores estimados pelo método de *Friedman* forma comparados para os autores: Li e Yiu (2003), Tiware (2013) e Bai et al. (2015). Observou-se que há divergência no valor da energia de ativação. Fato que pode ser explicado pela diferença da composição e origem da amostra do xisto betuminoso.

Han, Jiang e Cui (2006) usaram o método de *Friedman-Carrol* para determinar a ordem de reação que variou em relação a conversão do sólido, n oscilou entre o intervalo de 0.680 – 3.620. Já em Zanoni et al. (2011) fez-se a estimativa de um único valor para a ordem de reação em sua respectiva zona reacional, onde n foi igual a 1.29. Este encontra-se no intervalo estimado pelos autores aqui comparados.

Programas de simulação como o CFD e o OpenFOAM[®] modelam a cinética química a partir do modelo de *Arrhenius* e suas variações, ou seja, utilizam os parâmetros A e E de *Arrhenius* para determinar o coeficiente de velocidade. Para os casos em que o modelo cinético é detalhado encontra-se a dificuldade de determinar os parâmetros de interesse para o modelo proposto devido o grande número de parâmetros estimados e suas variações. Ou ainda, para determinar os parâmetros para dada espécie química acha-se na literatura somente a energia de ativação estimada e não o fator pré-exponencial, como é o caso de Bai et al. (2015).

Tabela 2.2 - Parâmetros cinéticos de Arrhenius do xisto betuminoso.

Ref.	Craqueamento térmico												Combustão						Método				
	Secagem			Pirólise				Decarbonatação				Oxidação			Decarbonatação								
	E(kJ/mol)	A(1/s)	n(-)	E(kJ/mol)	A(1/s)	n(-)		E(kJ/mol)	A(1/s)	n(-)		E(kJ/mol)	A(1/s)	n(-)		E(kJ/mol)	A(1/s)	n(-)					
			Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
Kök e Pamir (2000)	-	-	-	30.70	57.50	-	-	1.00	-	-	-	-	51.90	101.60	-	1.00	15.60	146.90	-	1.00	-	-	Arrhenius
	-	-	-	24.30	53.10	-	-	1.00	-	-	-	-	57.40	127.60	-	1.00	5.90	64.40	-	1.00	-	-	Coats e Redfern
	-	-	-	21.80	48.60	-	-	1.00	-	-	-	-	23.60	119.00	-	1.00	14.80	82.70	-	1.00	-	-	Horowitz e Metzger
	-	-	-	27.60	50.80	-	-	1.00	-	-	-	-	40.90	93.20	-	1.00	8.90	87.10	-	1.00	-	-	Ingraham e Marrier
	-	-	-	33.40	64.90	-	-	1.00	-	-	-	-	12.20	113.90	-	1.00	20.50	722.40	-	1.00	-	-	Taxa máxima
Williams e Ahmad (2000)	-	-	-	26.00	36.00	212.00	812.00	1.00	93.00	100.00	1.80E+06	9.80E+06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Arrhenius
	-	-	-	24.00	27.00	-	-	1.00	56.00	74.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Coats e Redfern
Li e Yue (2003)	-	-	-	169.10	-	4.07E+09	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Integral
	-	-	-	154.80	-	3.41E+08	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Diferencial
	-	-	-	167.70	288.60	3.30E+09	1.43E+17	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Friedman
	-	-	-	230.60	-	2.36E+14	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Taxa máxima
Jiang et al. (2006)	-	-	-	52.21	226.87	0.01	0.13	1.66	3.70	20.87	189.70	0.03	11.12	0.68	3.62	-	-	-	-	-	-	-	Freedman-Carrol
Martins (2008)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52.40	9.10	1.00	135.10	446.67	1.00	-	-	-	Friedman
Zanoni (2011)	43.63	5.88E+04	1.58	86.05	9.73E+03	1.30	251.20	2.14E+10	1.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pt: Levenberg-Marquardt
Zanoni (2012)*	67.80	1.09E+10	2.29	65.38	2.64E+02	1.28	-	-	-	-	-	-	102.51	7.41E+06	1.32	162.41	2.67E+06	1.07	-	-	-	-	Pt: Levenberg-Marquardt
Tiware (2013)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	62.56	65.46	1.26E+02	9.35E+02	65.19	101.60	3.68E+02	5.00E+05	-	-	Diferencial
	-	-	-	89.02	189.39	3.41E+04	5.08E+11	1.00	-	-	-	-	84.05	93.54	3.33E+04	1.67E+05	53.30	86.08	4.07E+01	1.50E+04	-	-	Integral
	-	-	-	106.14	225.32	2.17E+06	8.48E+13	1.00	-	-	-	-	120.1	161.77	4.17E+06	1.18E+10	-	-	-	-	-	-	Friedman
	-	-	-	204.22	-	5.57E+12	-	1.00	-	-	-	-	182.47	-	5.85E+14	-	142.84	-	5.38E+08	-	1.00	-	Kissinger - Taxa máxima
Bai et al. (2015)	-	-	-	247.06	281.89	-	-	1.00	318.55	388.70	-	-	1.00	95.78	160.75	-	1.00	248.83	261.48	-	1.00	-	Friedman
	-	-	-	236.86	253.77	-	-	1.00	302.69	372.16	-	-	1.00	84.98	149.25	-	1.00	235.55	245.46	-	1.00	-	Starink
	-	-	-	236.57	267.93	-	-	1.00	302.27	371.78	-	-	1.00	84.61	148.88	-	1.00	235.11	244.99	-	1.00	-	DEAM
	-	-	-	236.84	267.93	-	-	1.00	302.67	372.12	-	-	1.00	85.17	149.31	-	1.00	235.56	245.47	-	1.00	-	Iterativo Ozawa

* Todos os parâmetros cinéticos determinados por Zanoni et al. (2012) se referem ao processo de combustão.

3 INFERÊNCIA BAYESIANA NA ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Durante a formulação de um modelo matemático que representa um fenômeno qualquer, surgem variáveis que não podem ser medidas, como por exemplo, os parâmetros cinéticos de *Arrhenius* do coeficiente de velocidade ou a constante de transferência de calor. O valor destas variáveis deve ser inferido a partir de informações a priori que através de um modelo de previsão compara os dados reais com os dados simulados permitindo a avaliação e o aperfeiçoamento do modelo.

Em processos termoquímicos, de pirólise e combustão, após a preposição de um mecanismo cinético, escolhe-se um modelo cinético que quantifica as espécies químicas desse modelo. O modelo de *Arrhenius* é o mais utilizado, como discutido na seção anterior. Sendo assim, quanto maior é o número de passos de reações do mecanismo, maior é a dificuldade quanto à solução numérica que engloba as velocidades de reação, já que o modelo de *Arrhenius* impõe a não linearidade do sistema de equacionamento dessas velocidades, dificultando a otimização da função objetivo.

Os métodos Bayesianos de Inferência Estatística podem ser uma alternativa de minimizar as dificuldades encontradas na estimativa de parâmetros cinéticos. A inferência Bayesiana trata os parâmetros desconhecidos como variáveis aleatórias com uma densidade de probabilidade associada. Sendo assim, valendo-se do teorema de Bayes, a partir de uma informação a priori, ou seja, as informações disponíveis dos possíveis valores dos parâmetros, pode-se inferir uma nova distribuição desses parâmetros, denominada de distribuição a posteriori, sendo que a função de verossimilhança (GODSILL e RAYNER, 1998) tem a tarefa de corrigir a informação a priori.

Os Filtros de Partículas usam simulação de Monte Carlo para gerar trajetórias em um espaço de estados e então incorporar a informação da medição utilizando inferência Bayesiana. Sabe-se que esses filtros são muitos usados em problemas de transferências de calor (ORLANDE et al., 2012; NAVEIRA-COTTA et al., 2010; FUDYM et al., 2008).

Com a finalidade de estudar a aplicação dos Filtros de Partículas em problema de estimativa de parâmetros cinéticos, conceitos estatísticos importantes serão

discutidos do decorrer deste capítulo para embasar os filtros que foram utilizados neste trabalho, sendo estes, o Filtro de partícula com reamostragem por importância (SIR) e o Filtro de partículas com reamostragem por importância auxiliar (ASIR).

3.1 CONCEITOS IMPORTANTES

3.1.1 Probabilidade

Probabilidade é a base matemática sob a qual a estatística é construída, fornecendo métodos para quantificar a incerteza existente em fenômenos aleatórios (FARIAS; SOARES; CÉSAR, 2003).

De acordo com a definição *clássica* (MORETTIN, 1999) pode-se definir probabilidade de ocorrência de um evento de interesse A resultante de um experimento aleatório com espaço amostral definido por um conjunto Ω como sendo a relação entre o número de casos positivos ou favoráveis a ocorrência desse evento com o número total de casos, ou seja, com o número de casos do espaço amostral como mostrado na Equação 3.1:

$$p(A) = \frac{\text{número de casos favoráveis ao evento } A}{\text{número de casos do espaço amostral } \Omega} \quad (3.1)$$

Essa definição clássica de probabilidade é válida apenas para os casos em que os eventos do espaço amostral são equiprováveis. Para os outros casos é necessário utilizar uma abordagem *frequentista* para definir a probabilidade. Segundo essa abordagem, podemos redefinir a probabilidade (Equação 3.2) como sendo:

$$p(A) = \frac{\text{número de vezes que o evento } A \text{ ocorreu}}{\text{número total de repetições do experimento}} \quad (3.2)$$

Onde o número de repetições do experimento deve ser grande. Se o número de experimentos tenderem ao infinito, e considerando os eventos equiprováveis, a probabilidade frequentista tende à probabilidade clássica (PINHEIRO et al., 2000).

Embora as definições clássicas e frequentistas sejam bastante úteis, define-se a probabilidade através de três axiomas (MONTGOMERY; RUNGER, 2013). Considera-se um espaço amostral Ω com um evento (subconjunto) A .

- Axioma (1): A probabilidade de A deve ser um valor entre zero e um.

$$0 \leq p(A) \leq 1 \quad (3.3)$$

- Axioma (2): A probabilidade de ocorrência do espaço amostral é igual a um.

$$p(\Omega) = 1 \quad (3.4)$$

- Axioma (3): Para qualquer sequência de eventos independentes A_i e A_j , ou seja, para $A_i \cap A_j = \emptyset$ com $i \neq j$ temos:

$$p\left(\bigcup_k^{i=1} A_i\right) = \sum_k^{i=1} p(A_i) \quad (3.5)$$

Outras definições pertinentes (BISHOP, 2006; GODSILL e RAYNER, 1998) ao entendimento das seções posteriores são:

- Probabilidade conjunta

Probabilidade de ocorrência simultânea de dois ou mais eventos. Considerando os eventos A e B , a probabilidade conjunta desses eventos será escrita como $p(A, B)$. Se os eventos A e B são independentes nós podemos escrever a probabilidade conjunta como $p(A, B) = p(A)p(B)$.

- Probabilidade condicional

É a probabilidade de um dado evento ocorrer uma vez que um segundo evento tenha ocorrido, ou seja, $p(A|B)$ é a probabilidade de que o evento A ocorra dado que o evento B tenha ocorrido.

3.1.2 Probabilidade Bayesiana

A probabilidade Bayesiana foi desenvolvida por *Thomas Bayes* (1701-1761) um clérigo, cientista e matemático inglês no século XVIII. Segundo *Bayes*, a probabilidade fornece uma quantificação para a ocorrência de um evento (BISHOP, 2006). Supondo que não seja possível realizar medidas de probabilidade em termos clássicos ou frequentistas do evento A (ou seja, o evento possui uma frequência de

ocorrência extremamente baixa, ou não é possível observá-lo diretamente), segundo a probabilidade Bayesiana, é possível definir uma probabilidade condicional entre os eventos A e B como apresentado na Equação 3.6:

$$p(A|B) = \frac{p(B|A)p(A)}{p(B)} \quad (3.6)$$

Onde $p(A|B)$ é a probabilidade *a posteriori*, $p(B|A)$ é a probabilidade de verossimilhança, isto é, o valor estimado por A é aquele que maximiza a função verossimilhança e $p(A)$ e $p(B)$ são probabilidades *a priori* dos eventos A e B respectivamente. A Equação 3.6 é denominada Teorema de Bayes (GODSILL e RAYNER, 1998). O conhecimento sobre o evento B diminui a incerteza na quantificação da ocorrência do evento A , já que estes estão relacionados pelo Teorema de Bayes (OLIVEIRA, 2008).

3.1.3 Distribuição de Probabilidade

A intenção é definir o conceito de variável aleatória para quantificar numericamente a ocorrência dos eventos. Considerando o espaço amostral Ω associado a um experimento aleatório, uma variável aleatória é definida como uma função numérica $X: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ (OLIVEIRA, 2008). O mapeamento entre o espaço dos números reais e o espaço de probabilidade $p: \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$ é denominado de função de densidade de probabilidade (fdp) que irá apresentar diferentes distribuições de acordo com o comportamento das variáveis aleatórias.

Uma distribuição de probabilidade deve respeitar as condições de normalização, e não assumir valores negativos, ou seja:

$$p(x_i) \geq 0 \quad i = 1 \dots N, \quad (3.7)$$

$$\sum_{i=1}^N p(x_i) = 1. \quad (3.8)$$

Por questões de simplificação da notação, utiliza-se $p(x_i)$ no lugar de onde seria $p(X_i = x_i)$. Para o caso onde as variáveis aleatórias são contínuas, o somatório é substituído pela integral e a Equação 3.8 fica:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1 \quad (3.9)$$

O valor esperado ou esperança matemática $E[.]$ de uma sequência de variáveis aleatórias x_i com $i = 1, 2, \dots, N$ que possui uma função densidade de probabilidade $p(x_i)$ pode ser calculado no caso discreto como mostra a Equação 3.10:

$$E[x] = \sum_{i=1}^N x_i p(x_i) \quad (3.10)$$

Ou no caso das variáveis aleatórias serem contínuas, tem-se:

$$E[x] = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx \quad (3.11)$$

Pode-se ainda generalizar a definição de valor esperado para quando a sequência de variáveis aleatórias é determinada por uma função qualquer $f(x_i)$, sendo o valor esperado calculado pela Equação 3.12:

$$E[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)p(x)dx \quad (3.12)$$

O raciocínio pode ser estendido de forma análoga para o caso discreto (MONTGOMERY; RUNGER, 2013).

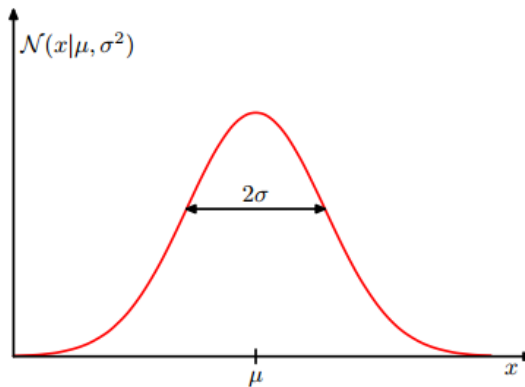
3.1.4 Distribuição Normal

Segundo Brishop (2008) a fdp normal possui dois graus de liberdade, e é parametrizada pelos seus valores de média μ e variância σ^2 . Para o caso de uma única variável x de valor real, sua função de densidade de probabilidade é definida como exibido na Equação 3.13:

$$\mathcal{N}(x|\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\mu)^2} \quad (3.13)$$

A Figura 3.1 mostra o comportamento de uma distribuição normal. Em muitos casos a informação a priori é dada através de números aleatórios que são gerados partindo de uma suposição Gaussiana.

Figura 3.1 -Gráfico da função densidade de probabilidade normal mostrando a média μ e o desvio padrão σ .



Fonte: BISHOP, 2006.

3.2 PROCESSOS ESTOCÁSTICOS

A noção de processo estocástico é uma extensão do conceito de variável aleatória em função do tempo. Segundo Ynoguti (2011) para especificar uma variável aleatória X , repete-se um experimento várias vezes e a partir dos resultados, determina-se a sua fdp $f_X(x)$. De maneira similar, para especificar um processo estocástico $X(t)$, torna-se necessário fazer a mesma coisa para cada valor de t .

Classificam-se os processos estocásticos em “termos dos valores que podem assumir assim como dos instantes de tempo em que podem sofrer mudanças” (YNOGUTI, 2011), ou seja, estes são classificados em processos de valor discreto e contínuo, e processos de tempo discreto e tempo contínuo.

3.2.1 Monte Carlo via Cadeias de *Markov*

Como já apresentado na Seção 3.1.3 o valor esperado de uma variável aleatória $X(t)$ que segue uma distribuição de probabilidade $p(X(t))$ é definido como:

$$E[X(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)p(x(t))dx \quad (3.14)$$

Entretanto quando não é possível determinar $p(x)$ diretamente, pode-se estimar o valor esperado ou também a esperança através de uma *amostra* de distribuição de probabilidade formada pelo conjunto discreto de L variáveis aleatórias

independentes $x_t^{(1)}, x_t^{(2)}, \dots, x_t^{(L)}$, e assim aproximar o valor estimado, $E[\hat{\cdot}]$, como apresentado na Equação 3.15:

$$E[\widehat{X}_t] = \sum_{l=1}^L x_t^{(l)} p(x_t^{(l)}) \quad (3.15)$$

Essa aproximação é feita utilizando o método de Monte Carlo via Cadeias de *Markov* (MCCM) uma vez que a distribuição de probabilidade de $p(x_t)$ não pode ser calculada diretamente, quer seja pelo elevado custo computacional necessário para efetuar os cálculos em todo o domínio da distribuição, quer seja pela falta de conhecimento prévio de sua parametrização.

O método de Monte Carlo é um procedimento numérico que se utiliza de números aleatórios para computar quantidades não necessariamente aleatórias, com base na Lei dos Grandes Números e no Teorema no Limite Central (YNOGUTI, 2011). Estima-se o valor esperado de uma variável aleatória x_t ou função de variável aleatória $f(x_t)$ através de uma amostra da distribuição da probabilidade de $p(x_t)$. Esse conjunto amostral da distribuição de probabilidade é gerado iterativamente através de um processo estocástico Markoviano discreto, ou uma cadeia de Markov. Este é um processo aleatório discreto que estabelece que o estado atual da cadeia dependa apenas do estado imediatamente anterior (GAMERMAN e LOPES, 2006).

No MCCM a geração do conjunto de variáveis aleatórias é realizada iterativamente através de uma cadeia de *Markov*, ou seja, considerando $x_t^{(l)}$ como sendo o estado atual de uma das variáveis do conjunto amostral, um novo estado $x_{t+1}^{(l)}$ será gerado utilizando uma distribuição de probabilidade proposta q tal que:

$$x_{t+1}^{(l)} \sim q(x_{t+1}^{(l)} | x_t^{(l)}) \quad (3.16)$$

3.2.2 Inferência Bayesiana

A inferência Bayesiana não faz distinção entre variáveis aleatórias e os parâmetros de um modelo, no sentido de que todos são considerados aleatórios (SILVA, 2012). Sejam z o vetor de observação e x o vetor de parâmetros (SILVA, 2012). Deseja-se

fazer inferência sobre x dado z e para isso usa-se o teorema de *Bayes* como regra de atualização para quantificar o aumento de informação de x após observar as informações disponíveis de z . De agora em diante π representará a densidade de probabilidade. Dessa maneira, a Equação 3.17 fornece a distribuição a posteriori do vetor de parâmetros $\pi(x|z)$:

$$\pi_{posteriori}(x) = \pi(x|z) = \frac{\pi(z|x)\pi(x)}{\int \pi(z|x)\pi(x)dx} \quad (3.17)$$

A distribuição a priori é representada por $\pi(x)$, a qual representa o grau de conhecimento ou a crença acerca do vetor de parâmetros. $\pi(z|x)$ é chamada de função de verossimilhança do modelo, e fornece a distribuição de probabilidade dos dados dado o valor do vetor x . Uma vez que os dados z contem informação acerca de x , pode-se usar z para atualizar a informação de x determinando-se a distribuição condicional de x dado z .

Entretanto, na maioria das aplicações, a integral do denominador na Equação 3.17 não possui forma analítica fechada e sua avaliação usando métodos numéricos é impraticável em grandes dimensões (ABANTO-VALLE, 2005). Assim, usa-se a integração de Monte Carlo para que o denominador da Equação 3.17 não dependa de x , o que leva a:

$$\pi(x|z) \propto \pi(z|x)\pi(x) \quad (3.18)$$

A distribuição de probabilidade a priori $\pi(x)$, como mencionado, reflete o conhecimento prévio sobre os parâmetros, anterior à observação dos dados. Vale notar que em algumas situações, o pesquisador pode avaliar qual é a melhor distribuição que responde ao problema de estimativa dada um ponto de partida inicial.

3.2.3 Integração de Monte Carlo

O método de integração de Monte Carlo é utilizado para aproximar as integrais estatísticas que são difíceis ou impossíveis de serem calculadas analiticamente. Suponha que o interesse esteja na esperança da distribuição a posteriori de uma função $f(x)$, isto é:

$$\mathbf{E}(f(x)|z) = \int_x f(x)\pi(x|z)dx \quad (3.19)$$

Esta integral pode ser aproximada gerando amostras $x^{(i)}, i = 1, \dots, L$ da distribuição $\pi(x|z)$ e calculando a média da distribuição a posteriori, conforme segue:

$$\bar{f}_M = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L f(x^{(i)}) \quad (3.20)$$

Onde \bar{f}_M converge quase certamente para $\mathbf{E}(f(x)|z)$ pela Lei Forte dos Grandes Números (YNOGUTI, 2011; BREIMAN *apud* SILVA, 2012).

3.3 FILTRO DE PARTÍCULAS

Nos problemas de estimativa de estado, os dados disponíveis são usados junto ao conhecimento prévio sobre os fenômenos físicos e os dispositivos de medição, para produzir estimativas sequenciais das variáveis de estado que são alteradas ao longo do tempo (KAPIO e SOMERSALO, 2004).

O método do filtro de partículas é um método de Monte Carlo sequencial, cujo objetivo é usar as medições disponíveis e o conhecimento do fenômeno (dados a priori) para estimar as variáveis de estado do problema que são alteradas ao longo do tempo, ou seja, representar a função de densidade posteriori por um conjunto de amostras aleatórias com pesos associados e calcular as estimativas com base nessas amostras e pesos (ARULAMPALAM et al., 2002).

Para fazer inferência sobre sistemas de evolução de estado (dinâmicos), faz-se uso de dois modelos: um destes descreve a evolução da variável do estado no decorrer do tempo e o outro é relacionado com as medidas. Considere o modelo de evolução da variável de estado, dado pelo vetor x de acordo com a Equação 3.21:

$$x_k = f_{k-1}(x_{k-1}, u_{k-1}, v_{k-1}) \quad (3.21)$$

Onde o subscrito k representa o instante do tempo t_k , que varia de um tempo inicial até um tempo final no sistema dinâmico. O vetor $x \in \mathbb{R}^N$ é chamado de vetor de estado, onde N é a dimensão deste que contém as variáveis que serão estimadas. Esse vetor avança de acordo com a evolução do estado dado pela Equação 3.21,

onde f é considerada nos casos mais gerais uma função não linear das variáveis de estado, da variável de entrada u e do vetor $v \in \mathbb{R}^N$, o qual caracteriza a incerteza do modelo de evolução.

A partir do modelo dinâmico e das medições $z \in \mathbb{R}^N$, o filtro estima x_k ; o modelo das observações dado na seguinte forma:

$$z_k = h_k(x_k, \mathbf{n}_k) \quad (3.22)$$

Onde h_k é a função do modelo de observação (medidas), possivelmente não linear e $\mathbf{n}_k \in \mathbb{R}^N$ representa o ruído dos dados medidos.

O problema de estimativa de estado tem como objetivo obter as informações sobre o vetor x_k baseado nos modelos de evolução (Equação 3.21) e nas medidas $z_{1:k} = [z_1, z_2, \dots, z_k]$ a partir do modelo de observação (Equação 3.22). Os modelos de evolução e de observação representados pelas Equações 3.21 e 3.22 são baseados nas seguintes suposições (ORLANDE et al., 2011; RISTIC et al., 2004):

- i) A sequência x_k para $k = 1, 2, \dots$, é um processo Markoviano, isto é,

$$\pi_k = (x_k | x_0, x_1, \dots, x_{k-1}) = \pi(x_k | x_{k-1}) \quad (3.23a)$$

- ii) A sequência z_k para $k = 1, 2, \dots$, é um processo Markoviano em relação a respectiva história de x_k , isto é,

$$\pi_k = (z_k | x_0, x_1, \dots, x_{k-1}) = \pi(z_k | x_k) \quad (3.23b)$$

- iii) A sequência x_k depende das medidas passadas através da sua própria história, isto é,

$$\pi(x_k | x_{k-1}, z_{1:k-1}) = \pi(x_k | x_{k-1}) \quad (3.23c)$$

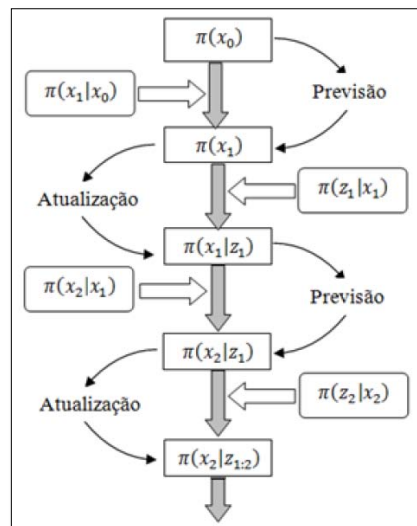
Além disso, para o modelo de evolução e observação, presume-se que os vetores de ruído v_i e v_j , assim como \mathbf{n}_i e \mathbf{n}_j , são mutuamente independentes entre si, para $i \neq j$ e são também mutuamente independentes do estado inicial x_0 . O ruído dos vetores v_i e \mathbf{n}_j são também mutuamente independente para todo os valores de i e j (KAPIO e SOMERSALO, 2004).

Diferentes problemas podem ser considerados como os modelos de observação e evolução (KAPIO e SOMERSALO, 2004):

- i) O problema de previsão de estado cujo objetivo é estimar $\pi(x_k | z_{1:k-1})$;
- ii) O problema de filtro de estado cujo objetivo é estimar $\pi(x_k | z_{1:k})$;
- iii) O problema de suavização com retardo fixo (*fixed-lag domain smoothing problem*) de estado cujo objetivo é estimar $\pi(x_k | z_{1:k+e})$, onde $e \geq 1$ é o retardo fixo;
- iv) O problema de suavização de domínio inteiro (*whole-domain smoothing problem*) de estado cujo objetivo é estimar $\pi(x_k | z_{1:t})$, onde $\{z_k, k = 1, \dots, t\}$ é toda sequência de medidas.

Esses problemas de estimativa de estado são comumente resolvidos da seguinte forma: Assumindo que $\pi(x_0 | z_0) = \pi(x_0)$ em seu estado inicial é conhecida, calcula-se a melhor estimativa de \hat{x} para o estado atual baseado na sequência de medidas, ou seja, a distribuição a posteriori $\pi(x_k | z_{1:k})$ é o objetivo do problema de filtro. Esta distribuição pode ser obtida por meio dos filtros Bayesianos através de duas etapas (KAPIO e SOMERSALO, 2004): previsão e atualização, como mostrado na Figura 3.2 que ilustra o processo.

Figura 3.2 - Passos de previsão e atualização para filtros Bayesianos.



Fonte: Adaptado de KAPIPIO e SOMERSALO, 2004.

3.3.1 Filtro de partícula SIR (*Sampling Importance Resampling*)

A base dos filtros de partículas é o filtro SIS (*Sequential Imporance Sampling*) que usa a abordagem de amostragem por importância sequencial (DOUCET; FREITAS; GORDON, 2001), na qual a ideia chave é representar a função densidade posteriori por um conjunto de amostras randômicas (as partículas), associadas aos seus respectivos pesos. Supondo que $\{x_k^i | w_k^i\}_{i=1}^{N_{parti}}$ seja uma medida randômica que representa $\pi(x_k | z_k)$, onde $\{x_k^i, i = 1, \dots, N_{parti}\}$ são as partículas com seus pesos associados $\{w_k^i, i = 1, \dots, N_{parti}\}$ (RISTIC et al., 2004). N_{parti} é o número de partículas e $\{x_{0:k}, k = 1, \dots, t_f\}$ é o conjunto de estados até ao instante final, ou seja, t_f . Os pesos são normalizados fazendo $\sum_i w_k^i = 1$, onde a distribuição a posteriori no instante k pode ser aproximada por:

$$\pi(x_k | z_k) = \sum_{i=1}^{N_{parti}} w_k^i \delta(x_k - x_k^i) \quad (3.24)$$

Onde o operador $\delta(\cdot)$ representa a função delta de Dirac e os pesos foram definidos segundo a Equação 3.25.

$$w_k^i = \frac{\pi(x_k | z_k)}{q(x_k | z_k)} \quad (3.25)$$

A função de *densidade de importância* $q(x_k | z_k)$ é escolhida de forma que se possam extrair amostras a partir dela (ARULAMPALAM et al., 2002). Utilizando o teorema de Bayes, junto com a simulação recursiva, Doucet et al. (2001) apresentaram a atualização dos pesos:

$$w_k^i = w_{k-1}^i \frac{\pi(z_k | x_k^i) \pi(z_k | x_{k-1}^i)}{q(x_k | x_{k-1}^i, z_k)} \quad (3.26)$$

Na Tabela 3.1 pode-se ver o algoritmo em pseudocódigo do filtro de partícula SIS.

Tabela 3.1 - Filtro de partícula SIS.

----- Filtro SIS -----

$$\left[\{x_k^i, w_k^i\}_{i=1}^{N_{parti}} \right] = SIS \left[\{x_{k-1}^i\}_{i=1}^{N_{parti}}, z_k \right]$$

{AVANÇA PARTÍCULAS}

for $i = 1$ **to** N_{parti} **do**

$x_k^i \sim q(x_k | x_{k-1}^i, z_k)$ {Gera novas partículas a partir da densidade a priori}

$\hat{w}_k^i \leftarrow \pi(z_k | x_{k-1}^i)$ {Calcula os pesos e normalizam-se}

end for

{ASSOCIA PARTÍCULAS AOS SEUS PESOS}

for $i = 1$ **to** N_{parti} **do**

$\{x_k^i, w_k^i\} \leftarrow x_k^i, w_k^i$

end for

Fonte: RISTIC; ARULAMPALAM; GORDON, 2004.

Filtragem via SIS consiste em programação recursiva dos pesos por importância w_k^i de acordo como pontos de medição x_k^i recebidos sequencialmente. Conforme descrito em RISTIC et al. (2004), um problema comum com o filtro de partículas é o fenômeno de *degeneração* que significa que após um certo número de passos recursivos, todas partículas exceto uma terão pesos desprezíveis. A degeneração implica em um grande esforço computacional dedicado a partículas com densidade de probabilidade posterior praticamente nula. Para evitar a *degeneração* é recomendada uma técnica de reamostragem (*resampling*).

A ideia da reamostragem é eliminar as partículas com pequenos pesos normalizados. Desta forma, ocorre uma seleção pelas partículas de maior peso ou de maior importância. Uma medida para o grau de degeneração é o tamanho efetivo da amostra (N_{eff}) (KONG et al., 1994), definido como:

$$N_{eff} = \frac{N_{parti}}{1 + Var(w_k^{i*})} \quad (3.27)$$

Onde o operador $Var(.)$ indica a variância e w_t^{i*} ao *peso verdadeiro* que é dado por:

$$w_k^{i*} = \frac{\pi(x_k^i | z_{1:k})}{q(x_k^i | x_{k-1}^i, z_k)} \quad (3.28)$$

O peso verdadeiro não pode ser calculado diretamente (RISTIC; ARULAMPALAM; GORDON, 2004), então é obtida uma estimativa no tamanho efetivo da amostra:

$$\hat{N}_{eff} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_{parti}} (\hat{w}_k^i)^2} \quad (3.29)$$

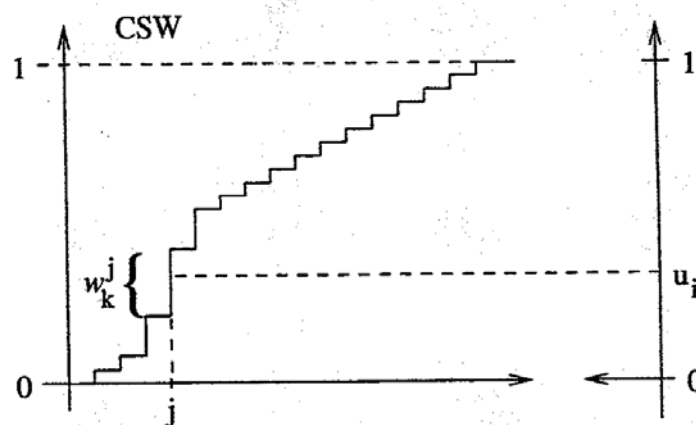
Onde \hat{w}_k^i é o peso normalizado. Com isso nota-se que $\hat{N}_{eff} \leq N_{parti}$, e valores pequenos para N_{eff} representam uma degeneração severa. A degeneração, portanto, é um efeito indesejável e o método de “força bruta” pode ser utilizado para reduzir esse efeito, fazendo N_{parti} , o número de amostras muito grande.

- Reamostragem

Conforme demonstrado por Ristic et al. (2004), a reamostragem elimina amostras com pesos baixos e aumenta o número de amostra com pesos altos. Isso resolve um mapeamento de medidas aleatórias $\{x_k^i, w_k^i\}$ em medidas aleatórias $\{x_k^i, 1/N_{parti}\}$ com pesos uniformes, onde N_{parti} é o número de partículas. É gerado então um novo conjunto de amostras aleatórias $\{x_k^{i*}\}_{i=1}^{N_{parti}}$ pela reamostragem, através de uma distribuição discreta da densidade de probabilidade $p(x_k | \mathbf{Z}_k)$ dada por:

$$p(x_k | \mathbf{Z}_k) \approx \sum_{i=0}^{N_{parti}} w_k^i \delta(x_k - x_k^i) \quad (3.30)$$

Figura 3.3 - Soma acumulativa utilizada na reamostragem.



Fonte: RISTIC et al., 2004.

A amostra resultante é a seleção das partículas de densidade discreta mostrada na Equação 3.30. A seleção $x_k^{i*} = x_k^j$ é mostrada na Figura 3.3, onde CSW é a soma

acumulativa dos pesos e u_i é uma variável aleatória uniformemente distribuída no intervalo $[0,1]$.

O algoritmo que aplica a reamostragem a cada passo de tempo t_k é conhecido como SIR (*Sampling Importance Resampling*), mostrado no pseudocódigo na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Filtro de partícula SIR.

----- Filtro SIR -----

$$\left[\{x_k^i\}_{i=1}^{N_{part}} \right] = SIR \left[\{x_{k-1}^i\}_{i=1}^{N_{part}}, z_k \right]$$

for $k = 1$ **to** $k_{final} + 1$ **do** {Laço temporal}

Passo 1 {AVANÇA PARTÍCULAS}

for $i = 1$ **to** N_{part} **do**

$x_k^i \sim \pi(x_k | x_{k-1}^i)$ {Gera novas partículas a partir da densidade *a priori*}

$w_k^i \leftarrow \pi(z_k | x_{k-1}^i)$ {Calcula os pesos}

end for

Passo 2 {NORMALIZA}

$S_w \leftarrow \sum_{i=1}^{N_{part}} w_k^i$ {Calcula o peso total}

for $i = 1$ **to** N_{part} **do**

$\hat{w}_k^i \leftarrow S_w^{-1} w_k^i$ {Normaliza os pesos}

end for

Passo 3 {REAMOSTRAGEM}

{Constrói soma acumulativa dos pesos}

$c_1 \leftarrow \hat{w}_k^1$

for $i = 2$ **to** N_{part} **do**

$c_i \leftarrow c_{i-1} + \hat{w}_k^i$

end for

$i \leftarrow 1$

$u_1 \sim U[0, 1/N_{part}]$ {Gera um ponto de partida u_1 a partir da distribuição uniforme}

for $j = 1$ **to** N_{part} **do**

$u_j \leftarrow u_1 + N_{part}^{-1}(j - 1)$ {Caminha ao longo da soma acumulativa}

while $u_j > c_i$ **do**

$i \leftarrow i + 1$

end while

$x_k^j \leftarrow x_k^i$ {Associa amostras}

$\hat{w}_k^j \leftarrow \frac{1}{N_{part}}$ {Associa pesos}

end for

Passo 4 {EVOLUÇÃO}

----- Filtro SIR -----

```

for  $i = 1$  to  $N_{part}$  do
   $x_k = \sum_{i=1}^{N_{part}} x_k(i) \cdot \hat{w}_k^{(j)}$  {Calcular a média a posteriori}
end for

for  $i = 1$  to  $N_{part}$  do
   $x_k^i = \pi(x_k | x_{k-1}^i)$  {Atualiza a função de estado}
end for
{Retorne ao Passo 2}

end for {Laço temporal}

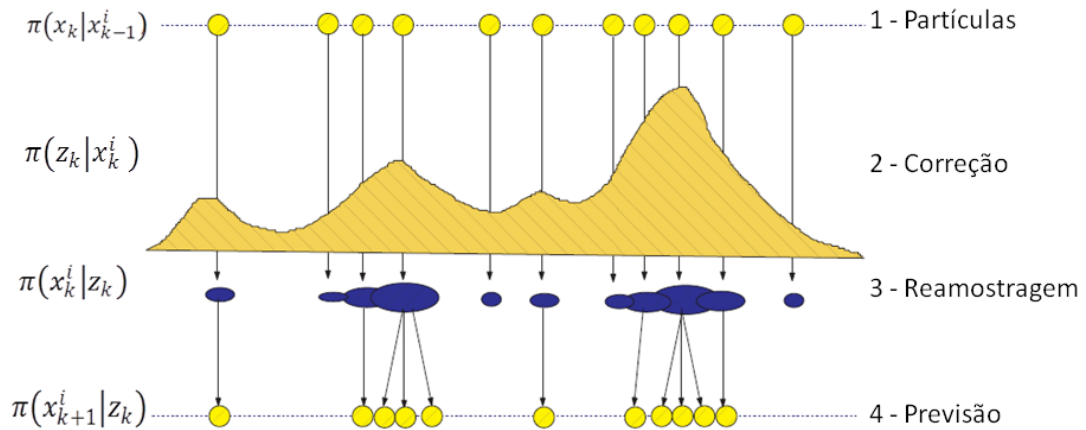
```

Fonte: Adaptado RISTIC; ARULAMPALAM; GORDON, 2004.

O modelo dinâmico de evolução f_{k-1} e o modelo de medição h_k são conhecidos. Na Tabela 3.2, o algoritmo começa no laço de tempo e no 1º passo é calculado o estado x_k^i através de f_{k-1} que deve fornecer o resultado em $\pi(x_k | x_{k-1}^i)$. Em seguida são calculados os pesos de cada partícula w_k^i através da verossimilhança $\pi(z_k | x_{k-1}^i)$. No 2º passo, os pesos são normalizados para \hat{w}_k^i , tal que a soma destes é igual a um. No 3º passo é feita então a reamostragem de acordo com o acumulativo de pesos. E por fim, tem-se no 4º passo a etapa de evolução, que a partir da equação de transição $\pi(x_k | x_{k-1}^i)$, geram-se as partículas candidatas a representar a distribuição posterior no instante k . Repete-se o procedimento, e prossegue-se até o tempo final.

A Figura 3.4 apresenta o processo de seleção das partículas através da reamostragem, onde: (1) são as partículas com peso uniforme no momento $t = t_k$; (2) são os pesos das partículas atualizados após as medições; (3) reamostragem. Embora a quantidade total de partículas seja a mesma, aquelas com menor peso são descartadas e aquelas com maior peso dão origem a novas partículas próximas às regiões de maior probabilidade e (4) são as partículas com pesos uniformes no momento t_{k+1} .

Figura 3.4 - Reamostragem.



Fonte: Adaptado, ZHE, 2003.

Este procedimento foi inicialmente proposto por Gordon et al. (1993), denominado filtro de partículas *bootstrap* (FPB). Ao amostrar proporcionalmente a verossimilhança, o filtro de partículas focaliza nas regiões da distribuição onde a verossimilhança é maior, ou seja, onde as boas aproximações significam maior importância.

3.3.2 Filtro de partículas ASIR (*Auxiliar Sampling Importance Resampling*)

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

Para tentar resolver este problema, Pitt e Shephard (1999), apresentaram o *Filtro Auxiliar de Partículas* (ASIR). Esse filtro é uma variação do Filtro SIR que tem como objetivo aumentar o número de partículas efetivas, de acordo com as regiões de maior importância dadas pela função de verossimilhança $\pi(x_k^i | z_{1:k})$ da amostra

$\{x_k^j, i^j, j = 1, \dots, N_{part_i}\}$, onde i^j é o índice da partícula no instante de tempo anterior $(k - 1)$, como está descrito na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Filtro de partícula ASIR.

----- Filtro ASIR -----

$$\left[\{x_k^i, w_k^i\}_{i=1}^{N_{part_i}} \right] = ASIR \left[\{x_{k-1}^i, w_{k-1}^i\}_{i=1}^{N_{part_i}}, z_k \right]$$

for $k = 1$ **to** $k_{final} + 1$ **do** {Laço temporal}

Passo 1 {AVANÇA PARTÍCULAS}

for $i = 1$ **to** N_{part_i} **do**

$x_k^i \sim \pi(x_k | x_{k-1}^i)$ {Gera novas partículas a partir da densidade *a priori*}

$w_k^i \leftarrow \pi(z_k | x_{k-1}^i)$ {Calcula os pesos}

end for

Passo 2 {NORMALIZA}

$S_w \leftarrow \sum_{i=1}^{N_{part_i}} w_k^i$ {Calcula o peso total}

for $i = 1$ **to** N **do**

$\hat{w}_k^i \leftarrow S_w^{-1} w_k^i$ {Normaliza os pesos}

end for

Passo 3 {REAMOSTRAGEM}

{Constrói soma acumulativa dos pesos}

$c_1 \leftarrow w_k^1$

for $i = 2$ **to** N_{part_i} **do**

$c_1 \leftarrow c_{i-1} + \hat{w}_k^i$

end for

$i \leftarrow 1$

$u_1 \sim U[0, 1/N_{part_i}]$ {Gera um ponto de partida u_1 a partir da distribuição uniforme}

for $j = 1$ **to** N_{part_i} **do**

$u_j \leftarrow u_1 + N_{part_i}^{-1}(j - 1)$ {Caminha ao longo da soma acumulativa}

while $u_j > c_i$ **do**

$i \leftarrow i + 1$

$i^j = i$

end while

$x_k^j \leftarrow x_k^i$ {Associa amostras}

$\hat{w}_k^j \leftarrow \frac{1}{N_{part_i}}$ {Associa pesos}

end for

Passo 4 {ASIR}

for $i = 1$ **to** N_{part_i} **do**

$x_k^j \sim \pi(x_k | x_{k-1}^{i^j})$ {Gera novas partículas a partir da reamostragem}

$w_k^j \leftarrow \pi(z_k | x_{k-1}^j) / \pi(z_k | \mu_k^{i^j})$ {Calcula os novos pesos}

end for

----- Filtro ASIR -----

Passo 5 {NORMALIZA}

$S_w \leftarrow \sum_{i=1}^{N_{parti}} w_k^j$ {Calcula o peso total}

for $i = 1$ **to** N_{parti} **do**

$\hat{w}_k^j \leftarrow S_w^{-1} w_k^j$ {Normaliza os pesos}

end for

Passo 6 {EVOLUÇÃO}

for $i = 1$ **to** N_{parti} **do**

$x_k^i = x_k^i * \hat{w}_k^j$ {Calcula a média a posteriori}

end for

for $i = 1$ **to** N_{parti} **do**

$x_k^i = \pi(x_k | x_{k-1}^i)$ {Atualiza a função de estado}

end for

{Retorne ao Passo 2}

end for {Laço temporal}

Fonte: RISTIC; ARULAMPALAM; GORDON, 2004.

4 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE *ARRHENIUS* COM ANÁLISE TG E OS FILTROS SIR E ASIR

Com a finalidade de verificar a possibilidade de aplicação dos Filtros SIR e ASIR na estimativa de parâmetros de *Arrhenius* foi necessário à escolha de uma metodologia. Para tanto, optou-se pelo uso de uma metodologia tradicional cuja estimativa dos parâmetros cinéticos é feita comparando os dados simulados com a curva termogravimétrica (TG). No entanto, conforme sugerido por Rein et al. (2006), antes de se estimar os parâmetros cinéticos e estequiométricos de um mecanismo de reação relativamente robusto, deve-se testar o algoritmo pretendido na estimativa de parâmetros em um modelo simples. Assim, a inferência Bayesiana foi aplicada como método de otimização na estimativa de um modelo simples de pirólise da celulose, ou seja, um único passo de reação. A seguir, a metodologia foi descrita em detalhe e adaptada quando da particularidade existente e intrínseca aos Filtros SIR e ASIR.

4.1 TESTE DA METODOLOGIA

Antes de aplicar os filtros Bayesianos na estimativa dos parâmetros cinéticos do xisto betuminoso, testou-se sua aplicabilidade em um problema específico. A degradação térmica da celulose é então escolhida e um ambiente termogravimétrico é simulado a partir da solução do problema direto em uma linguagem de programação, ou seja, a partir do modelo e dos parâmetros estimados por Rein et al. (2006). A TG é simulada com taxa de aquecimento de 5°C/min supondo uma atmosfera não oxidativa. O modelo matemático da pirólise da celulose é descrito nas Equações 4.1 e 4.2 por um único passo, uma reação de pirólise de primeira ordem (REIN et al., 2006; GRØNLI et al., 1999).

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_{cel}}{dt} + \frac{dm_c}{dt} = (v - 1)r_p \quad (4.1)$$

$$r_p = A_p e^{-E_p/RT} m_{cel}^{n_p} \quad (4.2)$$

A perda de massa do craqueamento térmico da celulose é descrita pelos parâmetros cinéticos e estequiométricos do modelo da velocidade de reação: A_p , E_p , n_p , v , onde A_p o fator pré-exponencial de Arrhenius, E_p a energia de ativação, n_p a ordem de

reação e ν o coeficiente estequiométrico para a reação de pirólise p . Após a formulação do modelo, o mesmo foi implementado em uma linguagem de programação, sendo escolhido no ambiente programado um *solver* adequado para a resolução da equação diferencial de primeira ordem. Sabe-se que as equações da cinética química em processos de pirólise e combustão são EDO's complexas e rígidas (ARO, 1996; GILLESPIE, HELLANDER, PETZOLD, 2013). Portanto, a rotina de integração foi adequada ao problema proposto.

A Tabela 4.1 mostra o algoritmo para obter a rampa de aquecimento para reproduzir o ambiente termogravimétrico ($\beta = 5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e temperatura inicial $T_i = 30^{\circ}\text{C}$).

Tabela 4.1 – Algoritmo rampa de aquecimento

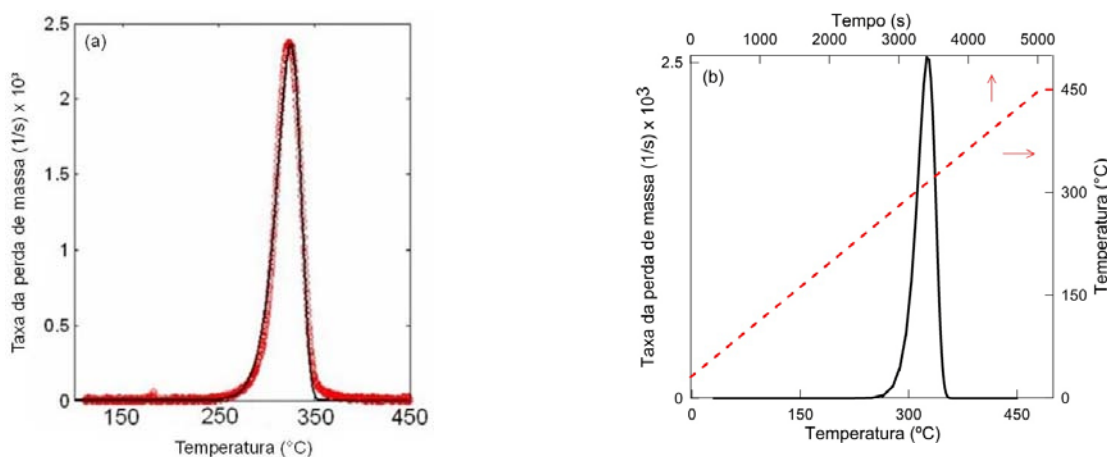
```

%Rampa de aquecimento
Ti=30; %°C
beta=5/60; % taxa de aquecimento
tspan=1:1:5200; % discretização do domínio
temperatura=zeros(length(tspan),1);
for i=1:5200
    temperatura(i)=beta*i+Ti;
    if temperatura(i)>450 %°C
        temperatura(i)=450;
    end
end
end

```

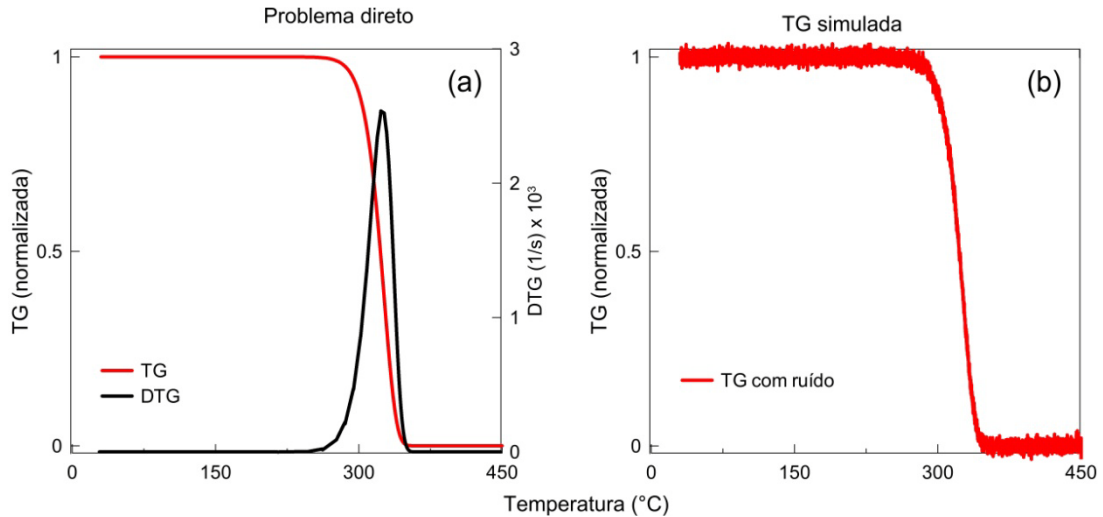
O resultado da solução numérica do problema está exposto na Figura 4.1b, o que mostra o comportamento similar aos dados experimentais mostrados na Figura 4.1a. Assim sendo foi possível reproduzir o modelo proposto.

Figura 4.1 - Taxa de perda de massa da celulose em atmosfera não oxidante com taxa de aquecimento de 5°min^{-1} (a) Adaptado de Rein et al. (2006) (b) Solução numérica.



A partir da solução do problema direto foram fabricadas as medidas como mostra a Figura 4.2.

Figura 4.2 – Fabricação das medidas. (a) Solução do problema direto, (b) Medidas simuladas com erros randômicos.



Gerou-se as medidas simuladas com um desvio padrão constante, caracterizando incertezas provenientes do sistema de medidas (ORLANDE et al., 2012; VIANNA, 2010), como mostra a Equação 4.3.

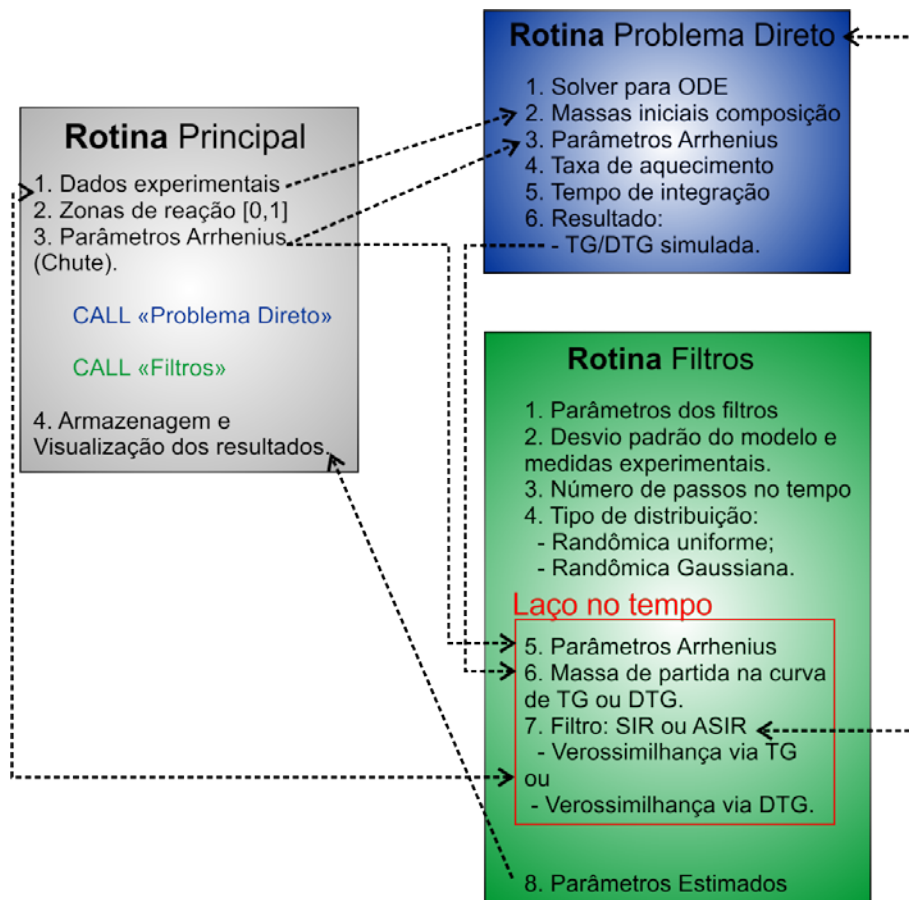
$$z_{sim}(t_i) = TG_{ex}(t_i) + \varphi\sigma \quad (4.3)$$

Onde $z_{sim}(t_i)$ representa as medidas simuladas contendo erros randômicos, caracterizando as incertezas de medidas para cada tempo simulado de acordo com a rampa de aquecimento. $TG_{ex}(t_i)$ representam as medidas exatas a partir do problema direto, φ é uma variável randômica com distribuição normal, média zero e desvio padrão unitário. Esta variável foi gerada a partir de uma função de geração de números randômicos Gaussianos e σ é o desvio padrão dos erros de medidas, que representa a incerteza da medida. Como é considerado que a solução do problema direto proporciona medidas exatas ("sem erro"), os valores das medidas simuladas, ou seja, da perda de massa normalizada, foram geradas por adicionar um termo "erro randômico" na medida exata como já mencionado. Neste caso, o desvio padrão foi 1 % da massa normalizada "vezes" o "erro randômico" em cada ponto da solução exata.

Para implementar os filtros de partículas seguiu-se a dinâmica do fluxograma da Figura 4.3. O algoritmo da rotina principal tem a função de importar medidas experimentais, ou seja, as curvas de TG e DTG, como também gerarem estas se necessário. Baseado nos dados experimentais, a rotina principal também objetiva determinar o perfil de temperatura, do mesmo modo que o domínio do tempo. Além de atribuir as condições iniciais dos componentes apoiado na análise imediata do combustível em estudo. A rotina principal chama duas rotinas auxiliares, isto é, a rotina que soluciona o problema direto e a rotina dos filtros.

Veja que a rotina do problema direto é usada para avaliar o chute inicial para os parâmetros cinéticos encontrados na literatura sendo feita um comparativo com os dados experimentais. Essa rotina também é chamada no processo de estimativa usando os filtros. A rotina que descreve estes é denominada de Rotina Filtros, onde são imputados a partir do programa principal os parâmetros específicos para os algoritmos dos Filtros SIR e ASIR.

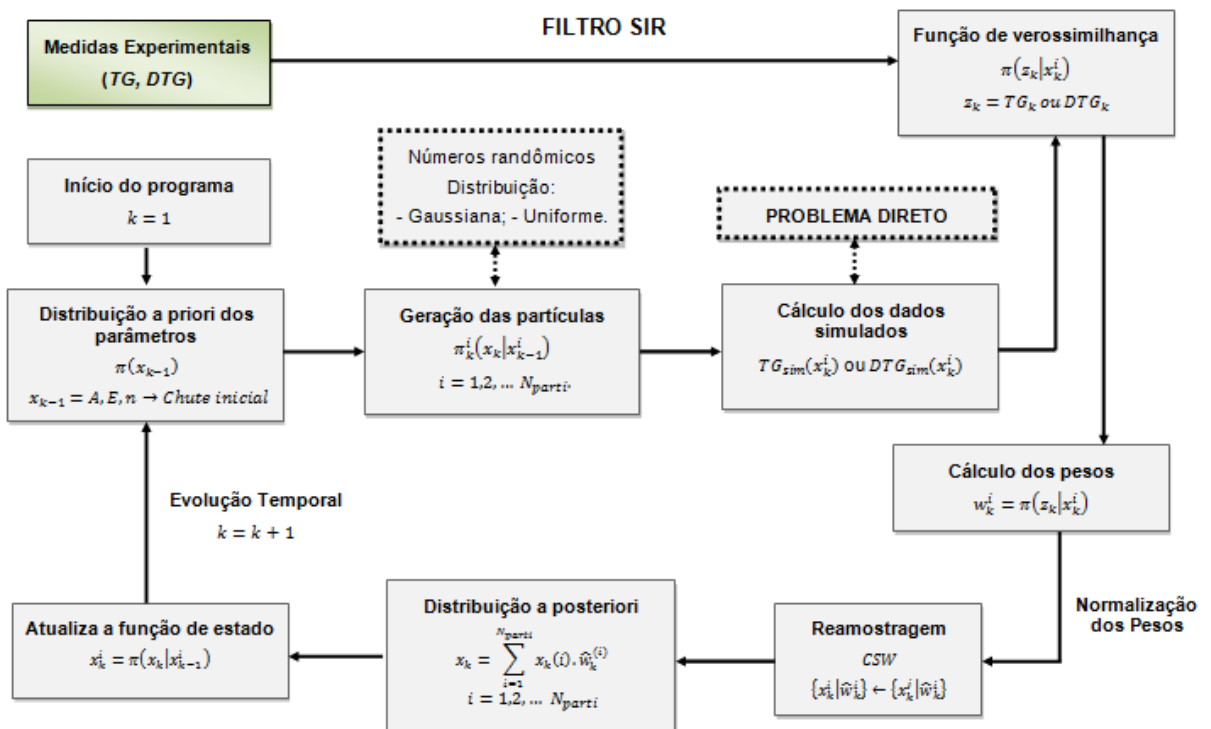
Figura 4.3 - Fluxograma genético para o problema de estimativa.



4.1.1 Filtro SIR

A metodologia do Filtro SIR foi implementada para avaliar os quatro parâmetros cinéticos e estequiométricos do modelo proposto. A Figura 4.4 representa o fluxograma do mesmo, no qual se pode acompanhar a sequência do processo de estimativa dos parâmetros.

Figura 4.4 - Fluxograma do esquema do Filtro ASIR para o problema de estimação.



O desvio padrão dos erros das medidas (simuladas) e do modelo de evolução seguem na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Desvio padrão dos erros das medidas e do modelo de evolução

Desvio Padrão do Erro das Medidas	Desvio Padrão do Erro do Modelo de Evolução
0.01 (-)	0.03 (-)

É importante destacar que a finalidade deste capítulo não é testar a robustez do filtro, mas sim sua aplicabilidade. Assim sendo, de maneira intuitiva escolheu-se um passo de tempo auxiliar constante, isto é, caminhou-se no domínio do tempo de 300

em 300 segundos, totalizando um número de 17 pontos do domínio do tempo estimados, ou seja, esse foi o número de passos de tempo. O chute inicial dos parâmetros cinéticos e estequiométricos para o ponto de partida da estimativa foram os estimados por Rein et al. (2006). Escolheu-se um número de partículas relativamente pequeno para efeitos de minimizar o tempo computacional. Na Tabela 4.4 encontram-se as informações para testar os algoritmos SIR e ASIR.

Tabela 4.3 - Parâmetros numéricos utilizados para ilustrar o passo a passo do Filtro SIR.

Descrição	Nomenclatura	Valores/Unidades
Número de partículas	N_{parti}	10 (-)
Passo de tempo	pt	300 (s)
Número de passos de tempo	N_{passos}	17(-)
Desvio medidas	$\sigma_{medidas}$	0.01(-)
Desvio modelo	σ_{modelo}	0.03(-)
Chute inicial		
Fator pré-exponencial	A_p	$2.51 \times 10^{18} (s^{-1})$
Energia de ativação	E_p	$236 (kJmol^{-1})$
Ordem da reação	n_p	1(-)
Coeficiente estequiométrico	ν	0.050(-)

A seguir está demonstrado como foi o passo a passo da implementação do algoritmo do Filtro SIR que também será a base para o Filtro ASIR.

- Inicialização – Avanço partículas

Dada a informação a priori, ou seja, os parâmetros cinéticos encontrados na literatura, nesse caso teste, os estimados por Rein et al. (2006), foi gerada uma nuvem de partículas para o primeiro passo de tempo e conseqüentemente, para uma respectiva temperatura. O ruído pode ser avaliado de duas maneiras: pela geração de números aleatórios entre $[1, -1]$ com distribuição Uniforme e com números aleatórios de distribuição Gaussiana. Neste caso, foi usado um desvio padrão multiplicado pelo parâmetro estimado vezes o ruído gaussiano como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.4 - Geração da nuvem de partículas

```

% Chute inicial
Stdmodel=0.03;
A(1)=10^18.4;E(1)=236;n(1)=1 ;v(1)=0.050;

stdmodelA=stdmodel*A(1);stdmodelE=stdmodel*E(1);
stdmodeln=stdmodel*n(1);stdmodelv=stdmodel*v(1);

for i=1:Nparti
Aold(i)=A(1)+randn*stdmodelA;Eold(i)=E(1)+randn*stdmodelE;
nold(i)=n(1)+randn*stdmodeln;vold(i)=v(1)+randn*stdmodelv;
end

```

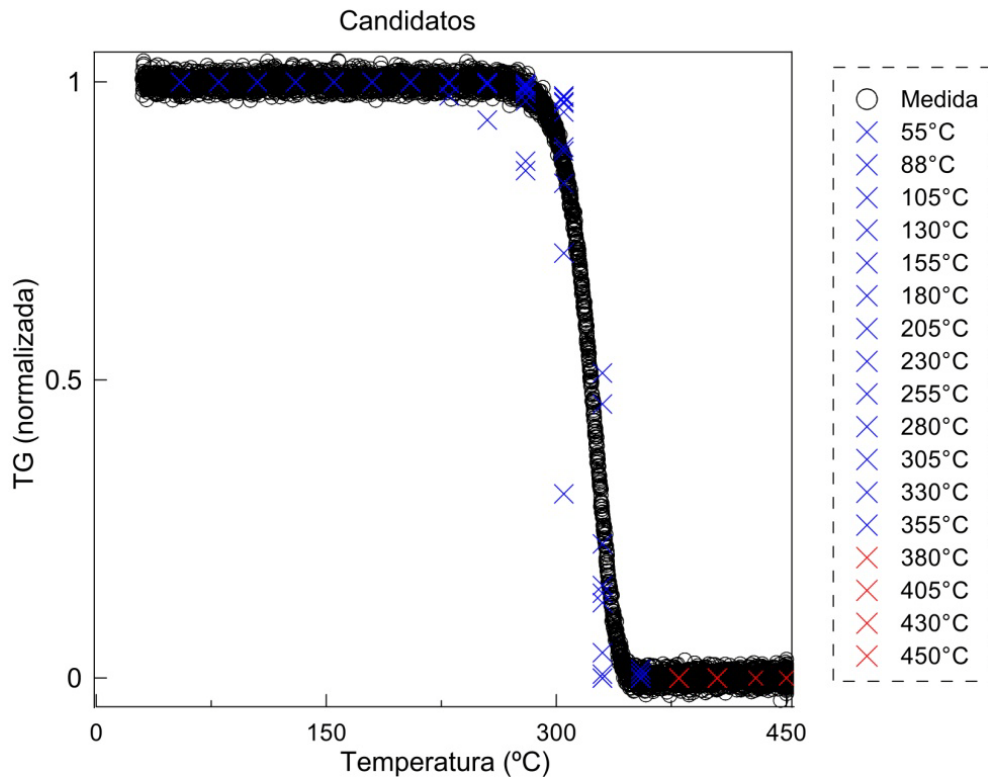
- Avaliação

Como descrito na etapa de inicialização amostrou-se N_{parti} conjuntos de partículas aleatoriamente da distribuição inicial $x_k^i = \pi(x_k | x_{k-1}^i)$. Esses conjuntos de partículas foram os candidatos dos parâmetros cinéticos e estequiométricos a gerar a perda de massa, denominadas as representantes da distribuição posterior no instante k denotando-as por x_k . A segunda etapa consistiu em avaliar estas partículas, ou seja, foi a etapa de avaliação. Para tal, foram calculadas as medidas simuladas conforme a Equação 4.3. Verificou-se o quão próximo este valor estava dos valores oriundos do modelo, isto é calculou-se a verossimilhança $\pi(z_k | x_i^k) = (2\pi)^{-1/2} |\sigma|^{-1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} [z_k - TG(x_i^k)]^2\right\}$. Com isso, o peso por importância pode ser calculado e este foi normalizado obtendo \hat{w}_k^i . As partículas de maior peso representam as regiões de maior importância da distribuição.

Na

Figura 4.5 são mostrados os candidatos da perda de massa para a pirólise da celulose para cada passo de tempo, representados pelo símbolo \times , sendo $N_{parti} = 10$, isto é, dez partículas foram geradas para cada passo de tempo a partir do conjunto de parâmetros cinéticos e estequiométricos oriundos da geração randômica dada uma informação a priori. Assim, obteve-se a perda de massa segundo a resposta do problema direto para um intervalo de integração no tempo a uma temperatura constante.

Figura 4.5 – Candidatos gerados para cada passo de tempo.



Para os casos estudados, observou-se que a solução do problema direto para os candidatos gerados em determinadas temperaturas é complexa, aqui evidenciado em vermelho. A Figura 4.5 mostra que o *plot* é feito com a parte real da solução, independente se esta seja complexa ou não. Às vezes, em cálculos numéricos, ocorrem perturbações devido ao ponto flutuante e podem ser encontrados números complexos na solução da equação diferencial. Porém, a parte imaginária da solução é muito pequena, como mostra a Figura 4.6, podendo ser eliminada, já que o comportamento do *solver* utilizado seguiu a mesma tendência de outros testados na linguagem de programação utilizada.

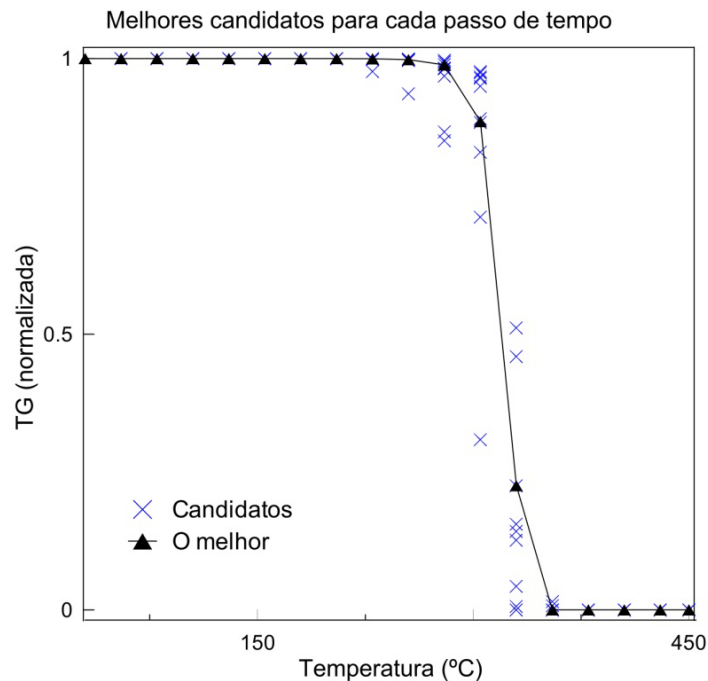
Figura 4.6 - Solução imaginária problema direto usando um solver específico.

	1
6	1.0000 + 0.0000i
7	1.0000 + 0.0000i
8	0.9999 + 0.0000i
9	0.9997 + 0.0000i
10	0.9981 + 0.0000i
11	0.9885 + 0.0000i
12	0.8857 + 0.0000i
13	0.2255 + 0.0000i
14	1.4570e-04 + 9.5576e-14i
15	4.5594e-14 + 1.4434e-17i

- Reamostragem

Nessa etapa, fez-se a reamostragem das N partículas de acordo com os seus pesos normalizados $\hat{w}_k^{(i)}$ usando a técnica da soma dos pesos acumulativos (CSW), descrita no capítulo anterior. Assim, em cada passo de tempo foi selecionado o melhor conjunto de parâmetros que geraram a perda de massa que mais se aproximou com as medidas da TG, representada pelo símbolo ▲ apresentado na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Reamostragem



- Evolução

A última etapa é a evolução. Obtiveram-se a partir da distribuição da verossimilhança as partículas candidatas a representar a distribuição posterior no instante t , denominando-as de x_k , repetindo o procedimento, e prosseguindo até t_{final} .

A metodologia do filtro de partícula SIR foi aplicada para a otimização dos quatro parâmetros cinéticos da pirólise da celulose. É importante destacar que para o caso estudado o chute inicial é considerado o ótimo, visto que foram os valores estimados por Rein et al. (2006), sendo estes usados para determinar a solução exata do problema direto.

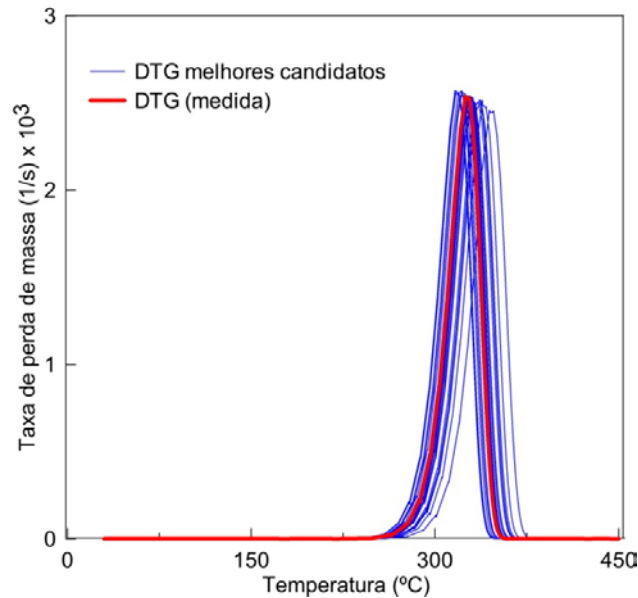
A forma tradicional dos métodos de otimização ao se estimar parâmetros cinéticos de *Arrhenius* para a degradação térmica do combustível é determinar um conjunto de parâmetros que representa: - ou a curva de perda de massa TG (ZANONI et al., 2012), - ou a taxa de perda de massa, também denominada de termogravimetria derivativa DTG a partir da curva de TG (Rein et al., 2006).

Nesta ocasião, utilizou-se o cálculo do erro quadrático médio (RMS) para analisar os resultados das curvas da DTG geradas a partir do conjunto dos melhores candidatos de parâmetros cinéticos para cada passo de tempo. O RMS é definido pela Equação 4.4, onde V_{est} representa a variável estimada pelo filtro de partículas, V_{ex} representa os valores exatos e M é o total de pontos estimados.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (V_{est} - V_{ex})^2} \quad (4.4)$$

A Figura 4.8 mostra o desempenho do conjunto dos melhores candidatos em cada passo de tempo durante a perda de massa em função da temperatura, sendo as curvas em azul as DTG's normalizadas simuladas e a curva em vermelho a DTG dada pela solução exata do problema. O melhor conjunto de parâmetros foi determinado analisando o menor erro quadrático médio (RMS) da curva comparando a DTG simulada com a DTG exata, aqui, definida como medida.

Figura 4.8 - Comportamento das taxas de perda de massa para os pontos estimados da TG em cada passo de tempo do Filtro SIR.



4.1.2 Filtro ASIR

A ideia do Filtro ASIR é aumentar o número de “partículas boas” $\{x_{k-1}^{(i)}\}$, de acordo com as regiões de maior importância, dadas pela função de verossimilhança $\pi(z_k | x_{k-1}^{(i)})$ (PITT e SHEPHARD, 1999). Zhe (2003) expõe que uma das dificuldades dos Filtros SIS e SIR é a utilização de um número finito de partículas para prever o comportamento da cauda da densidade de probabilidade, tornando-se mais grave quando os valores discrepantes são existentes.

Na Figura 4.9 o esquema computacional do Filtro ASIR é fornecido através de um fluxograma. Após o processo de reamostragem, o algoritmo gera um novo conjunto de partículas a partir das melhores candidatas oriundas da reamostragem evidenciado em vermelho. É importante destacar que ao gerar as novas partículas um fator de redução do desvio padrão foi adicionado ao algoritmo no avanço das partículas, neste caso representado por $ftdv$. Já que se considera que a região das melhores partículas no processo de reamostragem tem maior importância, portanto, para as novas partículas há um melhor conhecimento “prévio” das mesmas sendo oportuno diminuir o desvio padrão dos novos parâmetros candidatos.

```

Anew(j)=Aold(iresa);Enew(j)=Eold(iresa);
nnew(j)=nold(iresa);vnew(j)=vold(iresa);
TGnew(j)= TGold(iresa);
wpartinnew(j)=wpartin(iresa);
    end

%%%%%%%%%% FILTRO ASIR %%%%%%%%%%%
% Passo 4 {Gera novas partículas a partir da reamostragem}
for i=1:Nparti
Aold(i)=Anew(i)+ randn*stdmodelA*ftdv;
Eold(i)=Enew(i)+ randn*stdmodelE*ftdv;
nold(i)=nnew(i)+ randn*stdmodeln*ftdv;
vold(i)=vnew(i)+ randn*stdmodelv*ftdv;
end

```

Após essa etapa é calculada a nova resposta para o problema direto, seguindo com a avaliação da função de verossimilhança, cálculo dos pesos, finalizando com os novos pesos normalizados. Na etapa de evolução os novos melhores pesos foram contabilizados gerando as novas melhores partículas, finalizando a estimativa dos parâmetros no passo de tempo k .

Tabela .4.6 - Filtro ASIR - Evolução

```

% Passo 5 {Evolução}
for i=1:Nparti
TGnew(i)=TGold(i)*wpartin(i);
Anew(i)=Aold(i)*wpartin(i);Enew(i)=Eold(i)*wpartin(i);
nnew(i)=nold(i)*wpartin(i);
vnew(i)=vold(i)*wpartin(i);
end

A(k+1)=sum(Anew);E(k+1)=sum(Enew);n(k+1)=sum(nnew);
v(k+1)=sum(vnew);

```

4.1.3 Teste numérico

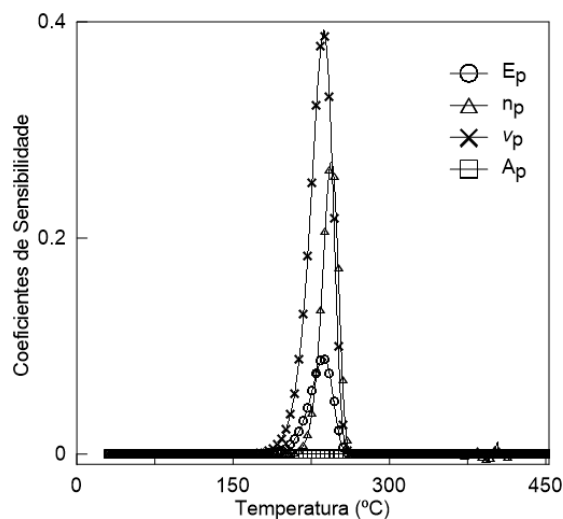
Em suma, a finalidade deste capítulo foi de aplicar os Filtros SIR e ASIR em um caso específico. Dessa maneira, a fim de fazer um teste comparativo aleatório entre os filtros, perturba-se em aproximadamente 15 % o valor do chute inicial do parâmetro cinético E_p em relação ao estimado por Rein et al. (2006), ou seja, a energia de ativação da reação de pirólise diminui para 200 kJmol^{-1} sendo que os demais parâmetros cinéticos e estequiométricos foram mantidos em seus valores ideias como mostra a Tabela 4.7

Tabela 4.7 – Chute inicial da informação a priori para os parâmetros cinéticos e estequiométricos para o processo de estimativa.

Parâmetro	CI	Unidade
A_p	2.51×10^{18}	$[s^{-1}]$
E_p	200	$[kJmol^{-1}]$
n_p	1	$[-]$
v	0.050	$[-]$

Antes de iniciar o processo de estimativa para o teste numérico, determinou-se a matriz dos coeficientes de sensibilidade dos parâmetros em análise, segundo a metodologia de Ozisik e Orlande (2000), apresentado na Figura 4.10.

Figura 4.10 - Análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos e estequiométricos para a pirólise da celulose.



Os coeficientes de sensibilidade do problema com relação a cada parâmetro no domínio da temperatura foram calculados com os chutes iniciais dos parâmetros segundo a Tabela 4.7, por um esquema de diferenças centradas (OZISIK e ORLANDE, 2000), para uma perturbação no parâmetro de $\xi = 10^{-4}$. Pode-se então perceber na Figura 4.10 que para o chute inicial o problema não é sensível para o parâmetro pré-exponencial de *Arrhenius* e que os demais parâmetros seguem a mesma tendência, tornando o processo de estimativa mais difícil (OZISIK e ORLANDE, 2000).

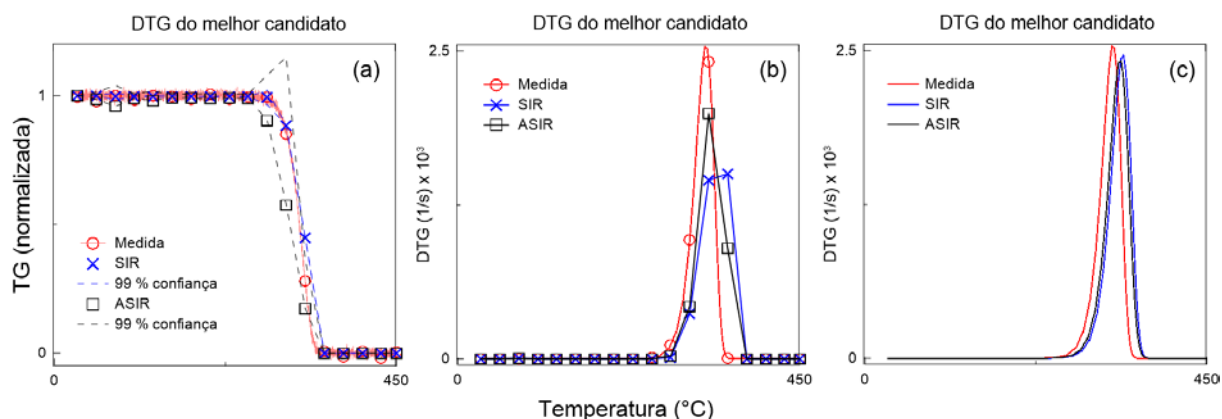
As medidas da TG foram geradas conforme a Equação 4.3 com ruído randômico de 1 % adicionado na solução do problema direto. Para avaliar a o Filtro SIR usou-se o número de partículas igual a 50, desvio padrão de 0.03 para A_p , n_p e v_p , passo de tempo auxiliar igual a 300 e um desvio padrão do modelo de 0.3 para a E_p dado o nível de perturbação de 15 %. Portanto, foram estimados 17 pontos na curva da TG. Para efeito de comparação foram usados os mesmos parâmetros numéricos e cinéticos, assim como as medidas simuladas, para o Filtro ASIR. Para tanto, além dessas informações foi necessário definir o fator $ftdv$ que foi igual a 0.25. As informações numéricas para o teste numérico estão apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros numéricos para o estudo comparativo do Filtro SIR e ASIR

Descrição	Nomenclatura	Valores
Número de partículas	N_{parti}	50
Passo de tempo	pt	300
Número de passos de tempo	N_{passos}	17
Desvio medidas	$\sigma_{medidas}$	0.01
Desvio modelo	σ_{modelo}	0.03
Desvio E_p	$\sigma_{modeloE}$	0.3
Fator de redução	$ftdv$	0.25

As Figura 4.11a à Figura 4.11c apresentam os resultados do teste numérico para o Filtro SIR e ASIR. Na Figura 4.11a a estimativa é feita através na curva da TG, já na Figura 4.11b é mostrado a DTG calculada a partir dos pontos estimados da TG e na Figura 4.11c é exibido a DTG do melhor candidato segundo o critério de escolha determinado pelo erro RMS, isto é, baseado nos pontos estimados pela curva da TG. Os conjuntos dos parâmetros cinéticos e estequiométricos são avaliados no modelo do problema direto e é feita a DTG simulada para cada ponto estimado. O melhor é escolhido segundo o seu menor erro RMS comparado com a DTG medida.

Figura 4.11 - Teste numérico SIR e ASIR



A Tabela 4.9 apresenta os valores dos parâmetros estimados pelos filtros. Para avaliar o conjunto de parâmetros para cada melhor candidato, a DTG é reconstruída com os parâmetros estimados. A curva que melhor se aproximou da DTG “experimental” é a escolhida, sendo o conjunto de parâmetros chamado “o melhor” o estimado. Na Tabela 4.9 é observado que para cada parâmetro “o melhor” é acompanhado do intervalo dos melhores candidatos para cada passo de tempo, ou seja, de certa forma todos os melhores candidatos em cada passo de tempo foram contabilizados.

Tabela 4.9 - Parâmetros cinéticos e estequiométricos para a pirólise da celulose usando o Filtro SIR e ASIR

Parâmetro	O melhor	Intervalo	Unidade
SIR			
A_p	2.57×10^{18}	$[2.51 \times 10^{18}; 2.73 \times 10^{18}]$	$[s^{-1}]$
E_p	241.25	[184.13; 324.03]	$kJmol^{-1}$
n_p	1.02	[0.99; 1.05]	[-]
v	0.050	[0.049; 0.050]	[-]
ASIR			
A_p	2.44×10^{18}	$[2.40 \times 10^{18}; 2.58 \times 10^{18}]$	$[s^{-1}]$
E_p	239.66	[163.88; 316.18]	$kJmol^{-1}$
n_p	1.07	[0.99; 1.08]	[-]
v	0.048	[0.048; 0.051]	[-]

Sabendo que o valor ótimo da energia de ativação da pirólise da celulose é $E_p = 236 \text{ kJmol}^{-1}$, observa-se que o Filtro SIR teve melhor aproximação quando comparado com o Filtro ASIR.

Em relação ao desempenho computacional e o menor erro RMS. O Filtro ASIR mostrou-se mais custoso computacionalmente; entretanto, seu erro RMS foi menor que o Filtro SIR.

Tabela 4.10 - RMS e tempo de simulação Filtro SIR e ASIR

Filtro	DTG RMS (%)	Tempo de simulação (min)
SIR	14.93	0.67
ASIR	8.93	1.33

5 UMA NOVA ABORDAGEM NA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE *ARRHENIUS*

No capítulo anterior foi testada a metodologia de estimativa dos parâmetros cinéticos a partir da curva de TG, onde foi escolhido o melhor conjunto de candidatos em determinado passo de tempo que representassem a perda de massa em todo o domínio do tempo. Na nova abordagem, os dados experimentais da DTG são usados na função de verossimilhança. Para isso, foi escolhido o modelo de pirólise de Zanoni (2011) como ponto de partida para o estudo realizado.

5.1 FUNÇÃO DA VEROSSIMILHANÇA BASEADA NA TG OU DTG

5.1.1 Interpretação de zonas de reação pela TG/DTG

Zanoni et al. (2011) sugeriram um mecanismo de seis etapas para descrever o craqueamento térmico do xisto betuminoso. Os autores ensaiaram amostras a taxas de aquecimento de $3K/min$ e $10K/min$ até aproximadamente $900^{\circ}C$. Desse modo, um conjunto de reações acontece ao ser aplicado calor nas amostras de xisto. Entretanto, o modelo proposto pelo autores, de forma geral, pode ser reduzido a seguinte sequência de reações globais potencialmente existentes:

- Remoção da água líquida em vapor;
- Conversão da matéria orgânica (*MO*) em material volátil (*MV*) e carbono fixo (*CF*);
- Descarbonatação.

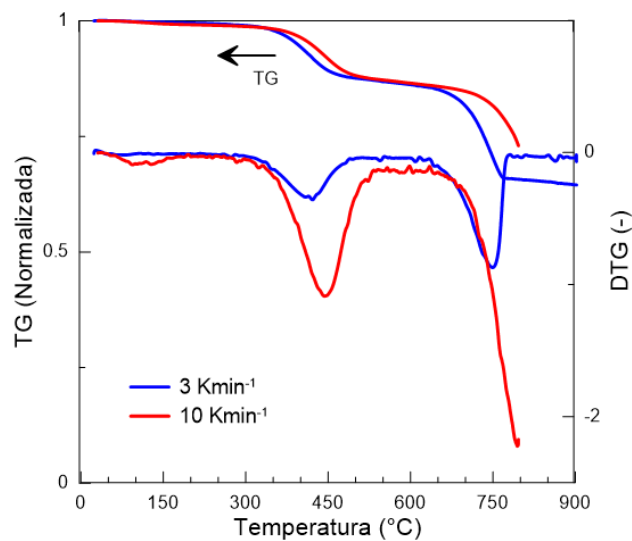
Ao examinar o resultado da termogravimetria em atmosfera não oxidante, Figura 5.1, o processo de craqueamento térmico foi formulado a partir dessas três zonas reacionais conforme segue:

- Temperaturas entre $60^{\circ}C$ e $200 \pm 25^{\circ}C$ uma perda de massa pequena em porcentagem de peso (wt.%) pode ser observada. Isto é atribuído à evaporação de água;
- No intervalo de temperatura de $200^{\circ}C$ a $600 \pm 25^{\circ}C$ uma importante perda de massa pode ser observada. Esta fase é atribuída à decomposição da matéria

orgânica em material volátil – incluindo óleo condensável – e em carbono fixo sólido;

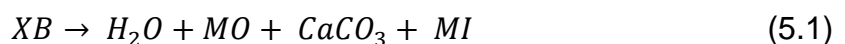
- Em temperaturas entre 600°C a 900°C, uma última e importante perda de massa pode ser observada. Este estágio é atribuído à decomposição térmica dos carbonatos produzindo a cal e o dióxido de carbono.

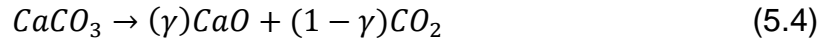
Figura 5.1 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa do xisto betuminoso em atmosfera não oxidante nitrogênio a taxa de aquecimento de 3K/min e 10K/min.



É importante mencionar que existe uma ligeira sobreposição dos eventos secagem/pirólise e pirólise/descarbonatação. Assim, o número de passos no mecanismo de reação proposto é limitado descrevendo de forma pouco adequada essas sobreposições. Esses fenômenos físicos representam apenas um dos problemas quanto à solução do problema inverso para o modelo proposto.

O mecanismo proposto para o craqueamento térmico do xisto betuminoso é mostrado nas Equações 5.1 a 5.5. Sendo que os três passos de reação: a) Reação de secagem (Equação 5.2), b) Reação de pirólise (Equação 5.3) e c) Reação de decarbonatação (Equação 5.4) são consideradas para o presente estudo.





A Equação 5.1 descreve a reação global da degradação térmica do xisto betuminoso (XB). O principal mecanismo de quebra do xisto betuminoso é a cisão das ligações associadas à matéria orgânica e a sua matriz mineral. A reação de desvolatilização da matéria orgânica, Equação 5.3, libera material volátil e deixa carbono fixo na matriz sólida. Na reação de descarbonatação, Zanoni et al. (2011) considerou que os carbonatos são essencialmente $CaCO_3$, resultando em cal viva (espécie sólida) e em dióxido de carbono, Equação 5.4. O processo de secagem é descrita através de uma abordagem que representa uma reação heterogênea entre água no estado líquido e de vapor, a Equação 5.2. O resíduo sólido, após pirólise, permanece como material inerte (MI), Equação 5.5.

Para quantificar a taxa de velocidade de reação de cada espécie é necessário quantificar a estequiometria e associá-las ao modelo cinético, Equações 5.6 - 5.13.

$$\frac{dy_{H_2O}}{dt} = -k_2 \times y_{H_2O}^{n_2} \quad (5.6)$$

$$\frac{dy_{MO}}{dt} = -k_3 \times y_{MO}^{n_3} \quad (5.7)$$

$$\frac{dy_{MV}}{dt} = (\theta)k_3 \times y_{MO}^{n_3} \quad (5.8)$$

$$\frac{dy_{CF}}{dt} = (1 - \theta)k_3 \times y_{MO}^{n_3} \quad (5.9)$$

$$\frac{dy_{CaCO_3}}{dt} = -k_4 \times y_{CaCO_3}^{n_4} \quad (5.10)$$

$$\frac{dy_{CaO}}{dt} = (\gamma)k_4 \times y_{CaCO_3}^{n_4} \quad (5.11)$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{dt} = (1 - \gamma)k_4 \times y_{CaCO_3}^{n_4} \quad (5.12)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy_{H_2O}}{dt} + \frac{dy_{yMO}}{dt} + \frac{dy_{CF}}{dt} + \frac{dy_{CaCO_3}}{dt} + \frac{dy_{CaO}}{dt} + MI \quad (5.13)$$

Onde y_i é a fração mássica da espécie sólida i em relação à massa inicial da amostra, e θ e γ são os coeficientes estequiométricos. A taxa total de perda de massa da amostra (y), Equação 5.13, é a soma das seis espécies sólidas consideradas (água (H_2O), matéria orgânica (MO), carbono fixo (CF), carbonato de cálcio ($CaCO_3$), óxido de cálcio (CaO) e material inerte (MI)) representado pelas suas respectivas equações. Cada reação, descrita nas Equações 5.2, 5.3 e 5.4, obedecem à equação de *Arrhenius* para o coeficiente velocidade de reação, k , Equação 2.6.

As condições iniciais e a taxa de aquecimento para simular o ambiente de experimento termogravimétrico estão descritos na Tabela 5.1. Os valores dos coeficientes estequiométricos $\theta = 0.758$ e $\gamma = 0.560$ são dados por Martins et al. (2010). β , ou seja, a taxa de aquecimento no interior do forno, tipicamente incrementada de maneira linear.

Tabela 5.1 - Condições iniciais para simulação do ambiente termogravimétrico.

Espécie química	Porcentagem em peso (%)
y_{H_2O}	0.83
y_{MO}	16.84
y_{CaCO_3}	34.60
y_{MI}	47.73
y_{CF}	0.00
y_{MV}	0.00
y_{CaO}	0.00
y_{CO_2}	0.00
T	T_0
$\frac{dT}{dt}$	β

Fonte: ZANONI et al., 2011.

5.1.2 O impacto da escolha da função verossimilhança na estimativa

A função verossimilhança é representada por $\pi(z|x)$ na abordagem bayesiana, onde z representa as medidas experimentais e x os parâmetros de interesse. Neste estudo, a função verossimilhança é calculada segundo a Equação 5.14, onde $\sigma_{medidas}$ é o desvio padrão das medidas (KAPIO e SOMERSALO, 2004).

$$\pi(z|x) = \exp(-((x - z)/\sigma_{medidas})^2) \quad (5.14)$$

Quando necessário, o erro foi calculado pontualmente da seguinte forma:

$$Erro(i) = (V_{est}(i) - V_{med}(i))^2 \quad (5.15)$$

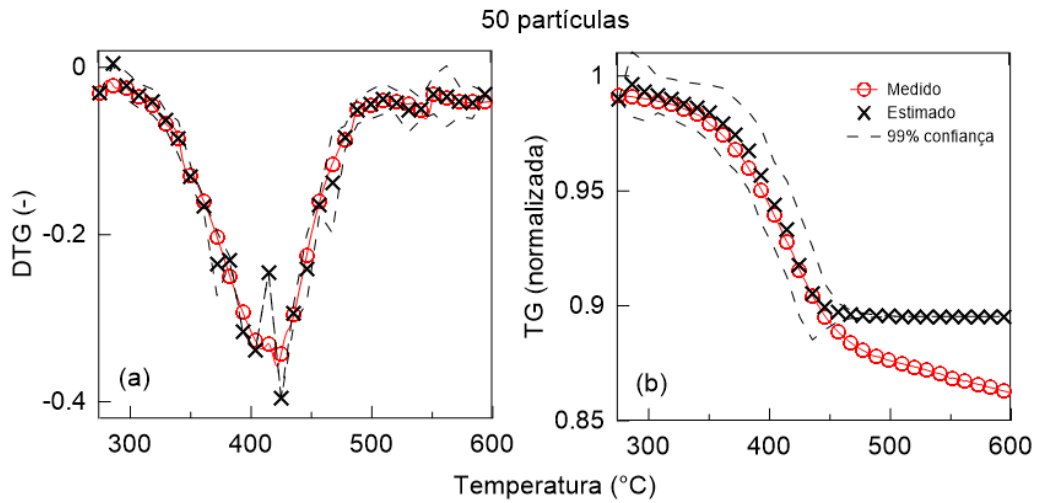
Onde V_{est} é a variável de estado estimada e V_{med} é a variável da medida experimental para cada ponto estimado i .

Com o intuito de avaliar a função de verossimilhança em relação às medidas experimentais da DTG, os seguintes parâmetros cinéticos da reação da pirólise foram estimados: A_3 , E_3 , n_3 , dado as equações do modelo que descreve a pirólise (Equação 5.7, 5.8 e 5.9). Os demais parâmetros cinéticos, para a zona de secagem e descarbonatação, foram considerados iguais a zero, ou seja, o coeficiente de velocidade destes foi nulo. A taxa de aquecimento utilizada foi de $3K m^{-1}$ para as curvas experimentais de TG e DTG do xisto betuminoso.

Usando o número de partículas igual a 50, desvio padrão de 0.3, e o passo de tempo auxiliar igual a 60 para o Filtro SIR foram estimados os pontos da curva da DTG como mostra a Figura 5.2a. Para efeitos de comparação foram usados os mesmos parâmetros numéricos e cinéticos para fazer a estimativa com a função de verossilhança baseada na TG, Figura 5.2b.

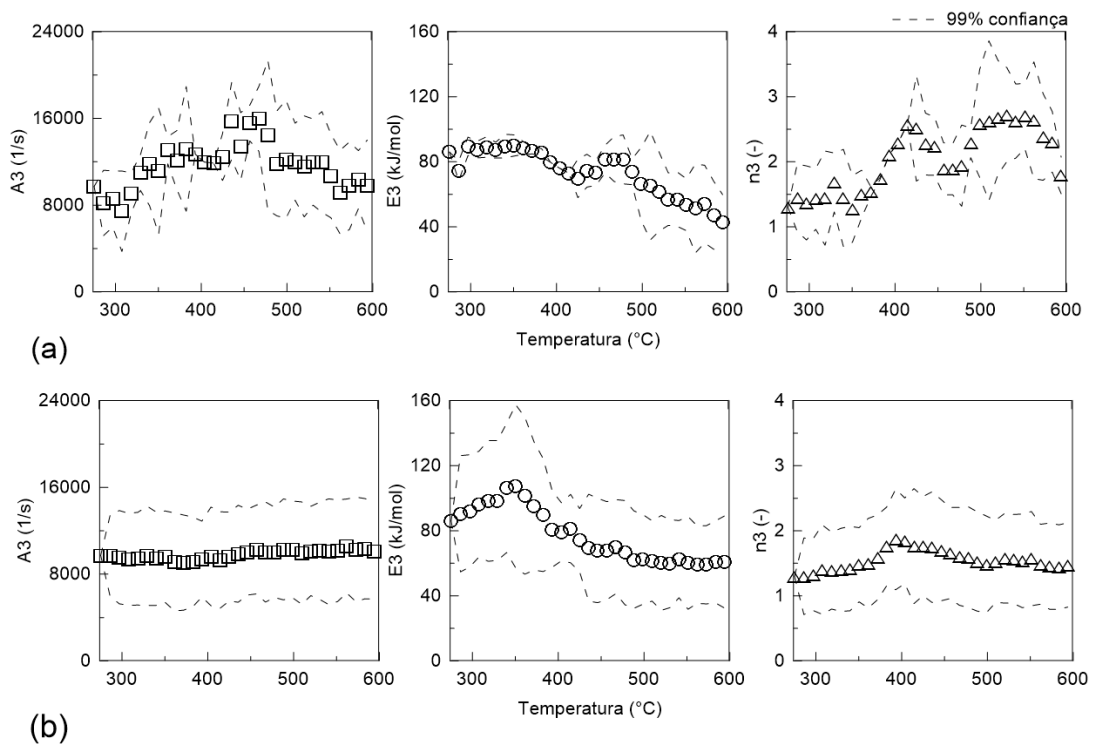
Observa-se que por se tratar da taxa, a curva de DTG foi estimada inclusive na área de transição das reações. O que não foi possível usando a TG, como mostra a Figura 5.2b.

Figura 5.2 - Zona de Pirólise com a função de verossimilhança com (a) DTG e (b) TG.



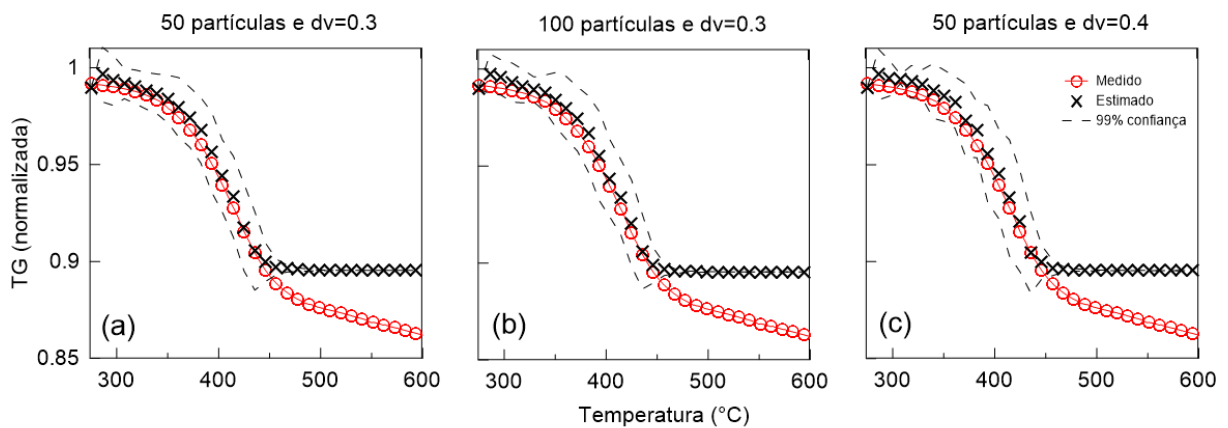
A evolução dos parâmetros cinéticos com a temperatura de pirólise seguem na Figura 5.3. Nota-se que usando a função de verossimilhança com os dados experimentais da DTG, estes mostraram maiores dispersões em sua estimativa. Caso contrário foi obtido usando a TG. Nesta, observa-se que os parâmetros estimados tiveram pouca variação em relação a evolução da temperatura.

Figura 5.3 - Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a zona de pirólise: (a) usando DTG, (b) TG na função de verossimilhança.



Para atenuar o efeito de transição das reações, pode-se aumentar o número de partículas e também o desvio padrão do modelo. Porém, o modelo de pirólise não respondeu com a função de verossimilhança baseada na TG para ambos os casos, como observado na Figura 5.4b e Figura 5.4c.

Figura 5.4 – Estimativa com função de verossimilhança baseada na TG para o Filtro SIR com (a) $N_{parti} = 50$ e $dv = 0.3$, (b) $N_{parti} = 100$ e $dv = 0.3$ e (c) $N_{parti} = 50$ e $dv = 0.4$.



Com a finalidade de melhor estimar os pontos da zona de transição, foi ativada no modelo a reação de descarbonatação que pode acontecer na zona de transição pirólise/descarbonatação. Desse modo, os parâmetros cinéticos da reação de descarbonatação foram diferentes de zero, isto é, os valores para o chute inicial de A_4 , E_4 , n_4 foram respectivamente de $2.14 \times 10^{14} s^{-1}$, $251.20 kJmol^{-1}$ e 1.29; estes, estimados por Zanoni et al. (2011).

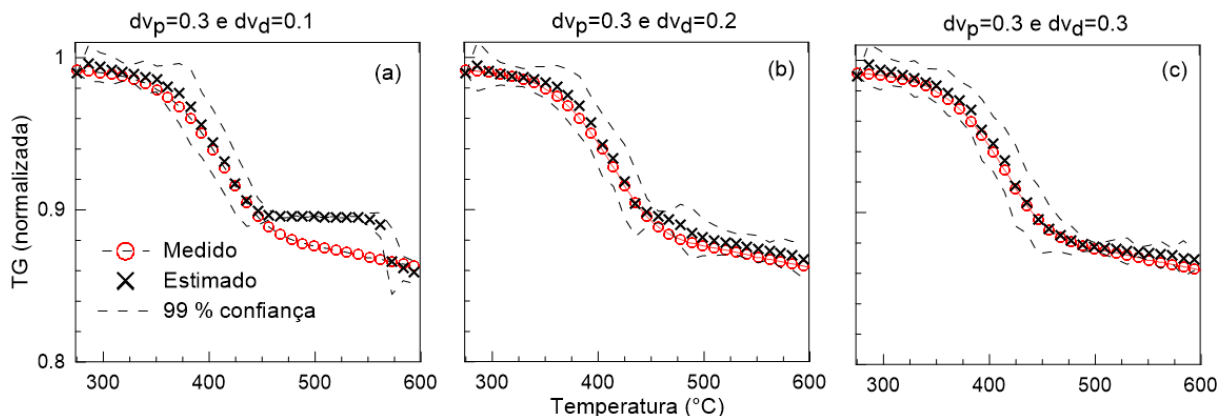
Para os testes para a melhoria da estimativa após a ativação da reação de descarbonatação no modelo, utilizou-se, portanto, o Filtro SIR com o número de partículas igual a 50 e o passo de tempo auxiliar igual a 60. A ativação da reação de descarbonatação é necessária uma vez que seu início acontece no final da zona de pirólise, logo, existe uma zona de transição na curva de TG onde a perda de massa está associada ao acontecimento das duas reações. Partindo do pressuposto que a parcela de massa perdida - devido à descarbonatação - é muito pequena na zona onde prepondera a pirólise, a incerteza do chute inicial dos parâmetros de Arrhenius da reação de descarbonatação deve ser alta. Desta maneira, a verificação do desvio padrão (dos parâmetros de descarbonatação) adequado à melhor estimativa dos parâmetros de pirólise é necessária. Lembrando que o objetivo não é a estimativa

dos parâmetros relativos à descarbonatação, esta entra no modelo somente para auxiliar a melhor previsão da perda de massa no final da pirólise.

Nesta ocasião, usou-se dv_p para representar o desvio padrão em relação à reação de pirólise e dv_d para a reação de descarbonatação. A Figura 5.5 reporta os resultados da estimativa da curva de TG com a ativação da reação da descarbonatação e três dv_d testados.

Para o teste em que $dv_p = 0.3$ e $dv_d = 0.1$ observou-se na Figura 5.5a que não houve melhora na estimativa da curva de TG. Entretanto, com o aumento de dv_d é visível a melhora na qualidade de estimativa como mostra a Figura 5.5b e Figura 5.5c.

Figura 5.5 – Estimativa com função de verossimilhança baseada na TG ativando a reação de descarbonatação para o Filtro SIR com (a) $dv_p = 0.3$ e $dv_d = 0.1$ (b), $dv_p = 0.3$ e $dv_d = 0.2$ e (c) $dv_p = 0.3$ e $dv_d = 0.3$.



O comportamento da energia de ativação da reação de pirólise (E_3) sem e com a ativação da reação de descarbonatação do modelo de degradação térmica do xisto betuminoso é exibido na Figura 5.6. Nota-se que com a ativação da reação da descarbonatação, a começar na temperatura aproximada de 400 °C, os valores estimados de E_3 foram maiores para dv_p igual a 0.2 e 0.3 tal como em alguns pontos estimados para o dv_p igual 0.1, comparando com o modelo sem a reação da descarbonatação. Isso implica que a incerteza em relação à zona de transição é alta devido ao fato de que, nessa zona, as reações de pirólise e descarbonatação são pouco significativas, ou seja, onde a perda de massa relativo à pirólise é menor que 0.1 %, à descarbonatação se inicia.

Observa-se também que na faixa de temperatura onde a reação de pirólise é dominante, entre 275 e 400 °C, E_3 seguiu a mesma tendência em todos os testes feitos independente do modelo e o desvio padrão do mesmo adotado.

Uma análise comparativa dos parâmetros cinéticos de *Arrhenius* estimados na zona de pirólise usando a função verossimilhança baseada na TG e DTG é mostrada na Tabela 5.2.

Figura 5.6 – Avaliação da energia de ativação da reação de pirólise.

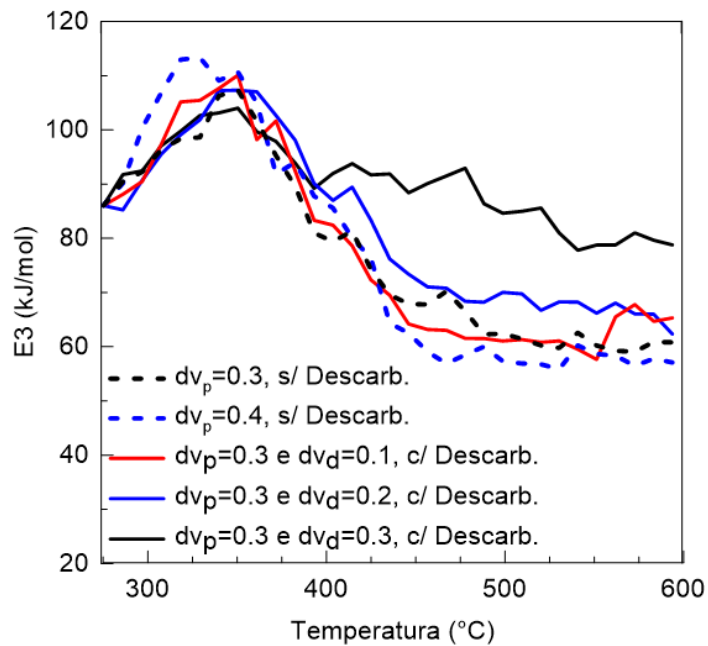


Tabela 5.2 - Parâmetros cinéticos de Arrhenius usando a função de verossimilhança baseada na TG e DTG.

Verossimilhança baseada:	Conversão (-)	Intervalo		
		A3 (1/s)	E3 (kJ/mol)	n3 (-)
DTG	[0.9917 , 0.9155]	[8571.05 , 11975.89]	[89.51 , 76.04]	[1.37 , 2.29]
TG		[9984.11 , 9012.84]	[91.76 , 91.71]	[1.30 , 1.27]

O intervalo de conversão para a estimativa dos parâmetros foi de 0.9917 a 0.8620. Na Tabela 5.2

Tabela 5.2 são apresentados apenas dois pontos do intervalo de conversão: - o ponto onde a reação se inicia, e o ponto onde a taxa de conversão é máxima. Para

escolha do primeiro ponto, foi estabelecido o critério com base no erro calculado (Equação 5.15), ou seja, o menor erro entre os três estimados ao redor do ponto de início da reação. Enquanto que para o segundo ponto, foi escolhido o menor erro entre os estimados em torno do ponto de inflexão da curva de DTG. Nota-se nessa tabela que o intervalo dos parâmetros de *Arrhenius* usando a verossimilhança baseada na TG foi mais restrito em relação à DTG, pois a DTG não é uma medida física, sendo apenas uma avaliação do comportamento da curva da perda de massa. Ainda, os parâmetros estimados pela DTG, mesmo com pequenos erros, são usados na integração para obtenção da curva de perda de massa correspondente. Logo, os erros da integração são acumulados - ao longo do intervalo de integração - resultando na subestimação da massa perdida.

5.1.3 Teste de eficiência do processo de estimativa

Para o teste de eficiência do processo de estimativa foram avaliados: a influência do número de partículas, desvio padrão e o tipo de distribuição para a informação a priori. Vale ressaltar que para os testes propostos a função verossimilhança usada foi baseada na DTG, a zona reacional foi somente a da pirólise e o filtro usado foi o SIR. Uma observação foi feita a cada 60 passos de tempo com dt variável, o que equivale a 31 pontos estimados na curva de DTG.

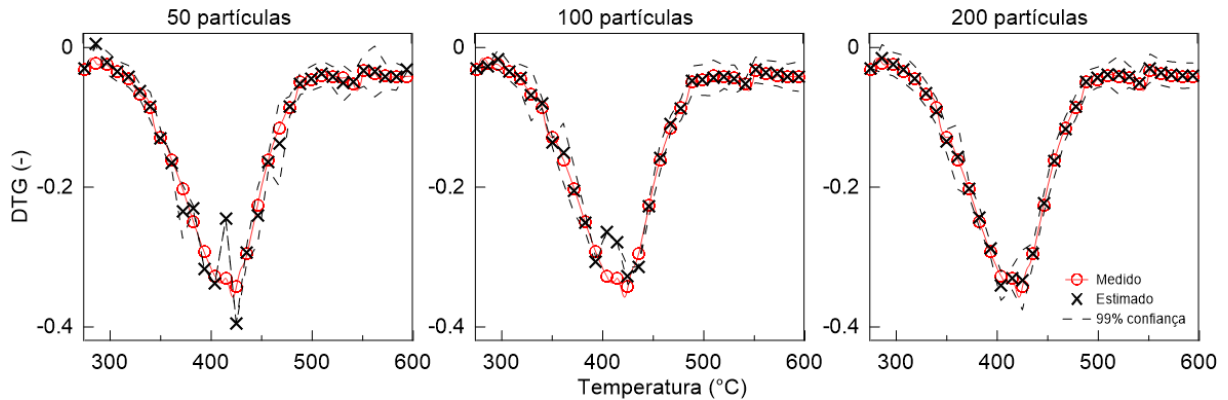
Influência do número de partículas

Ao usar o filtro de partículas é importante avaliar o número de partículas necessário para representar adequadamente as distribuições a posteriori das variáveis de estado do problema proposto. Deste modo, foram realizadas simulações do algoritmo SIR com 50, 100 e 200 partículas. Foram calculados os intervalos de confiança de 99 % da distribuição a posteriori das variáveis de estado em cada tempo.

Na Figura 5.7 observam-se as estimativas dos parâmetros cinéticos para a zona de pirólise aplicando o filtro de partícula SIR com diferentes quantidades de partículas (50, 100 e 200). Os valores estimados por Zanoni (2011) foram usados como chute

inicial para a geração dos candidatos da informação a priori, tal como uma distribuição uniforme e $dv_p = 0.3$.

Figura 5.7 - Estimativa dos parâmetros cinéticos de *Arrhenius* para a zona de pirólise usando o filtro SIR com 50, 100 e 200 partículas.



Na Tabela 5.3 são apresentados o tempo de simulação e o erro máximo em cada processo de simulação em relação ao aumento de número de partícula. Para os casos simulados, foi possível estabelecer uma relação clara no tempo de estimativa com o aumento de partículas. No entanto, o tempo de estimação depende do processo de geração de partículas aleatório e do desempenho do computador. O erro máximo diminuiu com o aumento do número de partículas, sendo o máximo da ordem 10^{-3} para $N_{parti} = 50$.

Tabela 5.3 - Tempo de simulação

Número de partícula	50	100	200	300
Tempo de simulação (min)	1.99	8.98	34.22	40.99
Erro máximo (-)	7.22E-03	3.84E-03	3.65E-04	6.07E-04

Se observado o efeito que o aumento no número de partículas tem no resultado da estimativa, fica clara a contribuição, o que também pode ser analisado na tabela do Apêndice A. Considerando o critério de seleção como um erro de ordem de grandeza de 10^{-6} observa-se que para o teste de $N_{parti} = 300$ a quantidade de pontos estimados no critério estabelecido foi maior comparando com os demais testes.

Na Tabela 5.4 pode ser observado que as energias de ativação onde começa a reação de pirólise foram relativamente parecidas entre 87.54 e 93.68 kJmol^{-1} . Em relação à energia de ativação em torno da conversão máxima, não foi possível estabelecer uma relação clara com o aumento do número de partículas.

Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos estimados para a zona de pirólise para o filtro SIR.

Número de partículas	Intervalo	
	Conversão (-)	E3 (kJ/mol)
50		[87.54 , 76.04]
100	[0.9917 , 0.9155]	[93.68 , 91.89]
200		[91.98 , 95.94]
300		[90.61 , 83.77]

Influência do desvio padrão da informação a priori

Foram realizados testes com o filtro de partículas SIR com 50 partículas a fim de melhorar e avaliar a influência do desvio padrão do processo de estimativa. Os seguintes desvios foram avaliados: $dv_p = 0.2$, $dv_p = 0.3$ e $dv_p = 0.4$.

Analisando a Figura 5.8a verifica-se que o maior desvio padrão remete a uma maior dispersão dos melhores candidatos estimados. Consequentemente, na Tabela 5.5 é possível verificar que para este mesmo desvio padrão foi encontrado o maior valor para o erro máximo. Nota-se também que com o aumento no desvio padrão, o tempo computacional foi maior.

Tabela 5.5 - Avaliação do desvio padrão do modelo para o Filtro SIR com 50 partículas.

dv_p	0.2	0.3	0.4
Tempo de simulação (min)	2.20	1.99	3.70
Erro máximo (-)	1.08E-03	7.22E-03	3.07E-02

Influência do tipo de distribuição da informação a priori

Nas Figura 5.8b - Figura 5.8c e na Tabela 5.6 estão sintetizados os resultados realizados para distribuição randômica Gaussiana e Uniforme. Constatou-se que o erro máximo foi maior utilizando a distribuição Uniforme. Já em relação ao tempo de simulação observou-se que o mesmo foi maior para a distribuição Gaussiana quando comparado com a distribuição Uniforme.

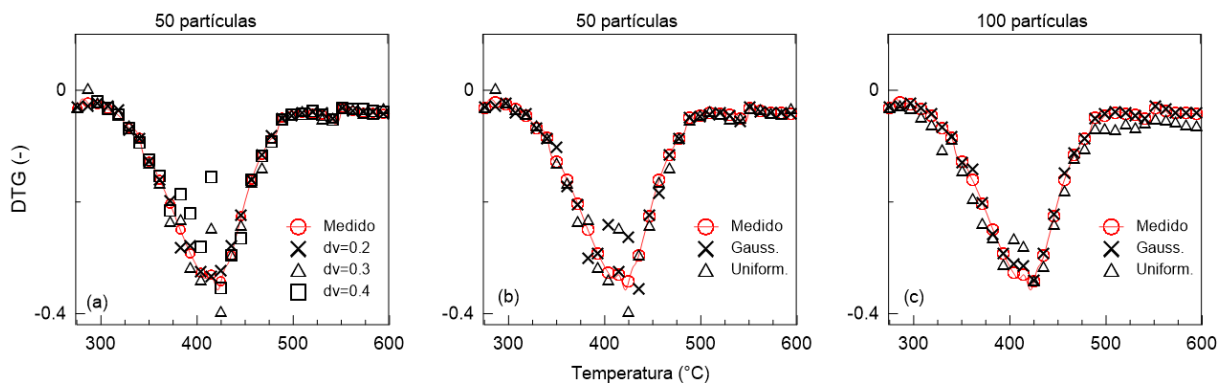
Tabela 5.6 - Avaliação da distribuição a priori para o Filtro SIR.

Distribuição	Gaussiana		Uniforme	
Número de partículas	50	100	50	100
Tempo de simulação (min)	14.45	9.17	1.99	8.98
Erro máximo (-)	7.36E-03	3.48E-04	3.07E-02	3.84E-03

Em termos da melhor curva DTG estimada, por ordem de leitura da Figura 5.8 tem-se que:

- Ao fixar-se o número de partículas em 50 e variar-se o desvio, o menor desvio apresenta a melhor estimativa;
- Ao fixar-se o número de partículas em 50 e o desvio em 0.3 e comparando-se o tipo de distribuição, temos vantagem na utilização da distribuição Gaussiana; porém, está é custosa computacionalmente.

Figura 5.8 - Avaliação do filtro de partícula SIR: (a) desvio padrão do modelo, (b) e (c) distribuição a priori.

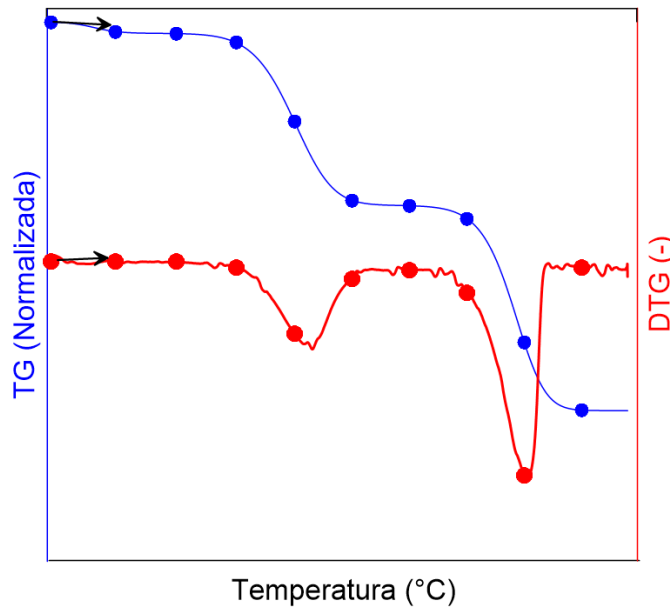


5.2 ESTIMATIVA POR TAXAS FINITAS DE DECOMPOSIÇÃO

Uma única equação para finitas reações genéricas

Ao observar que o filtro de partícula estima o conjunto de parâmetros cinéticos para cada intervalo de tempo em função de finitos decaimentos de conversão na massa do sólido, é possível - a partir de uma única reação global de decomposição - estimar finitas taxas de decomposição para todo o domínio de tempo da TG ou DTG como mostra a Figura 5.9.

Figura 5.9 - Estimativa por Taxas Finitas de Decomposição.



Deste modo, para um mecanismo simples como o apresentado na Equação 5.16



A velocidade de decomposição é dada por:

$$\frac{dy_A}{dt} = -k \times y_A^n \quad (5.17)$$

Onde y_A representa a fração mássica que sofre decomposição, ou seja, não é contabilizado o material inerte, IM , identificado através da análise imediata da composição do combustível. O coeficiente da velocidade de reação é:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5.18)$$

Informação a priori

Para o chute inicial no processo de estimativa por taxas finitas de decomposição, foram usados de maneira arbitrária os parâmetros cinéticos estimados por Zanoni (2011) para a zona de secagem.

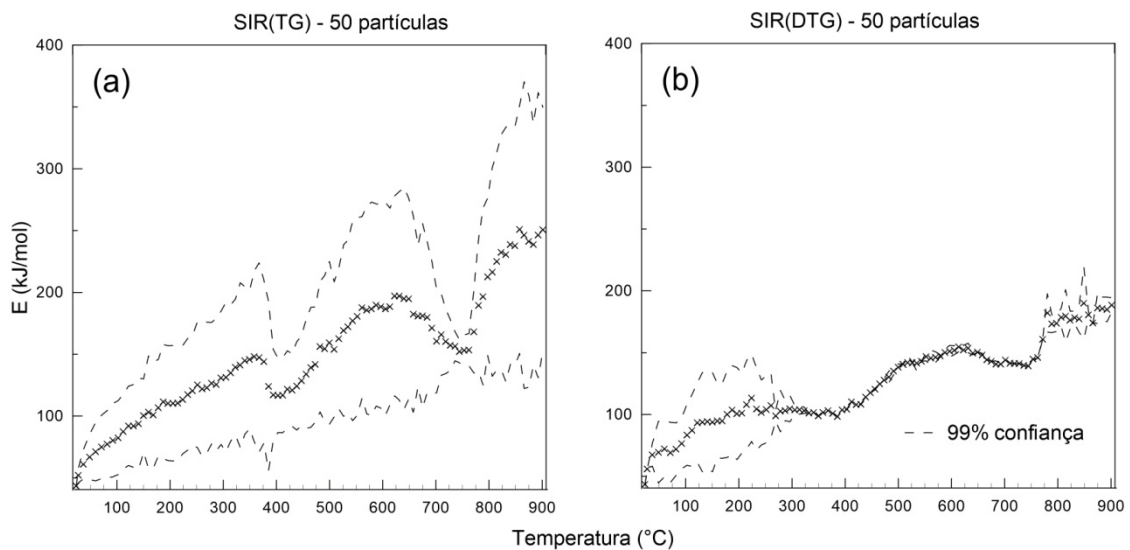
As seguintes configurações para os filtros SIR e ASIR foram usados: - distribuição Uniforme, - desvio padrão de 0.3 e - 50 passos de tempo.

Influência da função verossimilhança

A Figura 5.10 apresenta o resultado da energia de ativação, tanto para o uso da verossimilhança com a TG quando com a DTG.

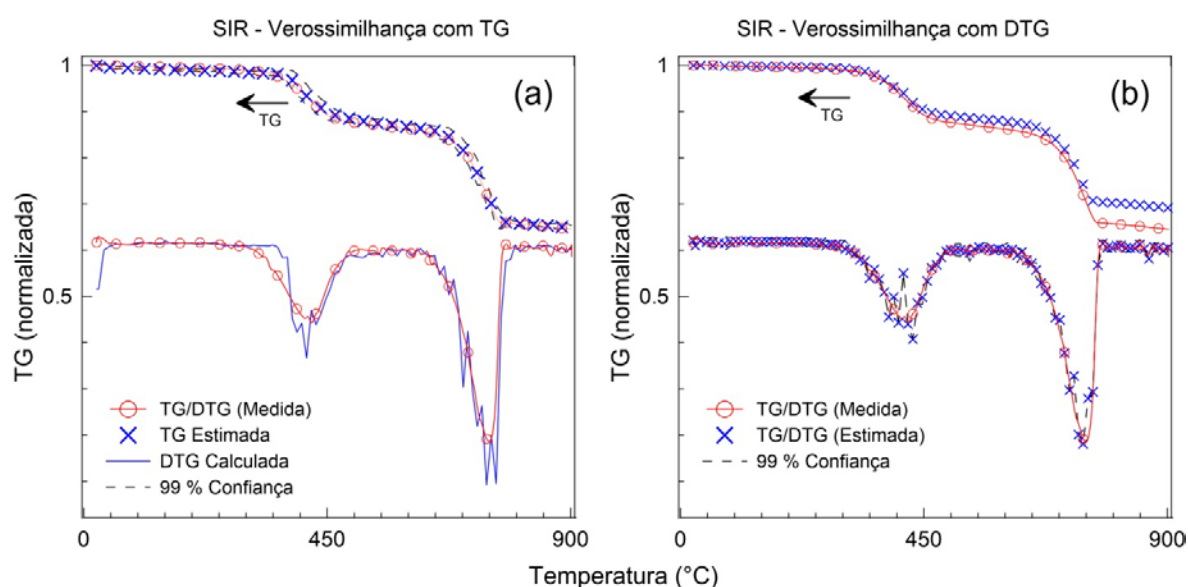
Apenas a título de demonstração, observa-se o aumento na energia de ativação com o aumento da temperatura, Figura 5.10a e Figura 5.10b. Todavia, é visível que o valor da energia de ativação - para uma dada temperatura e modificada a função de verossimilhança pela utilização dos experimentos de TG ou DTG - varia drasticamente. Isso implica que uma das estimativas superestima ou subestima o valor a energia de estimacão.

Figura 5.10 - Energia de ativação usando a verossimilhança com a TG e DTG.



A Figura 5.11 apresenta os resultados da aproximação das curvas estimadas com a experimental. Ambas obtiveram resultados próximos ao experimental. No entanto, ao utilizar-se a verossimilhança com a DTG, Figura 5.11b, a curva de TG correspondente subestima a massa final do sólido que sofreu conversão térmica. Deste modo, é razoável afirmar que as estimativas realizadas com a verossimilhança relacionada à DTG subestima a energia de ativação, ainda que a estimativa da curva da DTG esteja, relativamente, razoável do ponto de vista visual.

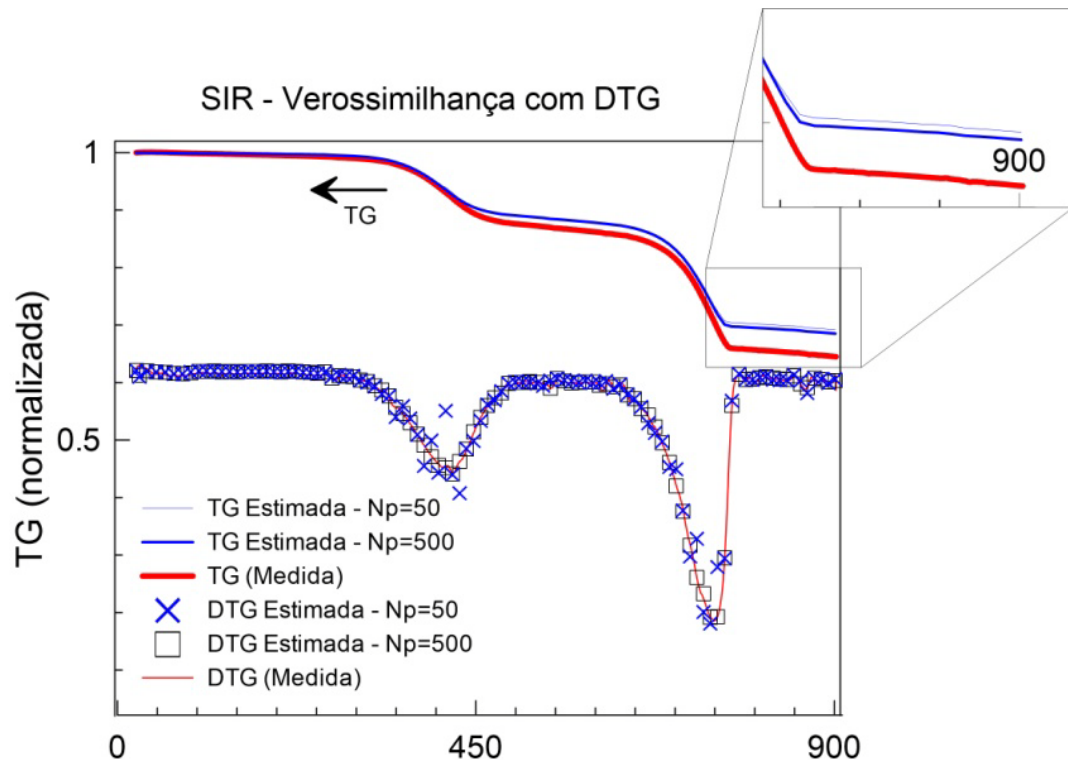
Figura 5.11 - Filtro SIR com verossimilhança TG.



Pode-se, portanto, inferir que o aumento do número de partículas acarreta melhora na curva da TG advinda da estimativa pela DTG. Contudo, realizar estimativas com um número de partículas da ordem de 500, Figura 5.12, não implica melhora significativa nem da DTG, tão pouco da TG.

Ainda na Figura 5.11, nota-se que mesmo que a TG esteja razoavelmente estimada (pela verossimilhança relacionada à TG, Figura 5.11a), sua respectiva DTG não corresponde de maneira adequada às mudanças de massa no processo de decomposição. Isso pode ser resolvido pelo aumento gradativo no número de partículas, que para o exemplo da figura foi $N_{parti} = 50$, ou diminuição do passo de tempo de estimativa.

Figura 5.12 - Comparação do número de partícula para o Filtro SIR, na estimativa usando a DTG na função verossimilhança.

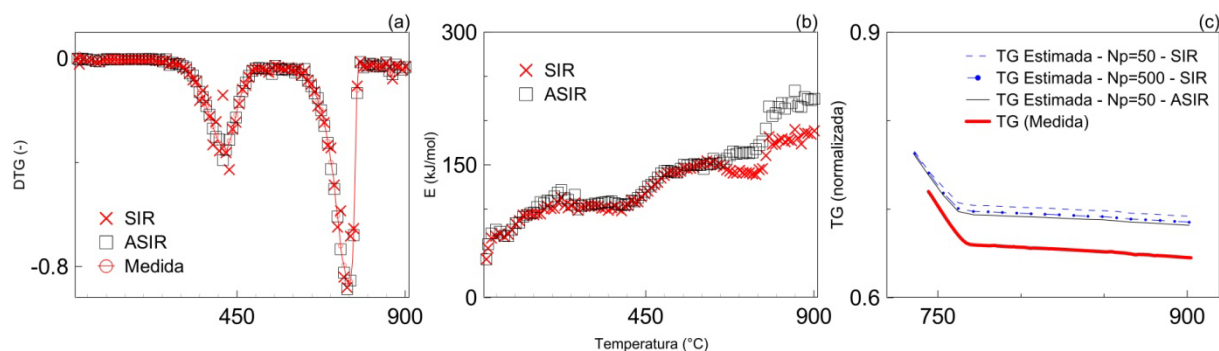


Influência do tipo de filtro

Finalmente, como teste final do método das Taxas Finitas de Decomposição, foram comparados os filtros SIR e ASIR com os seguintes parâmetros: - número de partículas igual a 50, - desvio padrão de 0.3 – distribuição Uniforme e - 50 passos de tempo. Os resultados são vistos na Figura 5.13 usando a verossimilhança baseado na DTG.

De forma geral observa-se uma melhora significativa nos dados estimados de DTG utilizando-se o Filtro ASIR, Figura 5.13a. A consequência imediata de uso do Filtro ASIR é o aumento dos valores da energia de ativação em temperatura acima de 650°C, Figura 5.13b, que por sua vez reflete numa melhora discreta da TG associada sem a necessidade do uso de muitas partículas, Figura 5.13c.

Figura 5.13 - Estimativa da curva de DTG com o Filtro SIR ASIR.



Embora o emprego do Filtro ASIR traga algumas pequenas vantagens, a principal desvantagem é o alto custo no tempo computacional necessário à estimativa, que é trinta (30) vezes superior ao tempo requerido no processo de estimativa pelo Filtro SIR usando o método da Taxa Finita de Decomposição, Tabela 5.8.

Tabela 5.7 - Comparativo do Filtro SIR e ASIR.

Filtro	SIR	ASIR
Tempo de simulação (min)	28.70	860.94
Erro máximo (-)	3.75E-02	3.14E-03

Com a finalidade de fazer um apanhado geral do processo de estimativa neste trabalho, a Tabela 5.8 apresenta os parâmetros de *Arrhenius* para a zona de pirólise do xisto betuminoso, sendo esta uma extensão da Tabela 2.2. Os valores comparados na tabela usando o método das Taxas Finitas foram: - (1) Filtro ASIR usando a verossimilhança baseada na DTG com número de partículas igual a 50, distribuição Uniforme, desvio padrão de 0.3 e 50 passos de tempo, - (2) Filtro SIR usando a verossimilhança baseada na TG com número de partículas igual a 50, distribuição Uniforme, desvio padrão de 0.3 e 50 passos de tempo. Vale ressaltar que os dois pontos contidos na tabela seguiram os mesmos critérios tal como apresentados na Tabela 5.2, ou seja, o menor erro em torno do ponto onde se inicia e onde a reação possui taxa máxima.

Os valores estimados pelo método da Taxa Finita de Decomposição usando a verossimilhança baseada na TG apresenta maior energia de ativação quando comparado à verossimilhança baseada na DTG. Em relação à estimativa feita pela zona de pirólise do xisto betuminoso, nota-se uma proximidade no valor da energia de ativação no começo da reação. Percebe-se também uma enorme dispersão entre os dados encontrados na literatura e os estimados no presente trabalho. Também, fica clara a necessidade de se estabelecer um método de comparação entre os métodos analíticos e de otimização na Tabela 5.8. Isto é devido ao fato de não estar claro na literatura qual o intervalo na curva de perda de massa, ou o ponto que representa a melhor estimativa das energias de ativação. Para o presente trabalho, foi determinado que na curva de perda de massa, os dois pontos que melhor representam as energias de ativação para uma reação global de pirólise são: onde a perda de massa se inicia e onde a taxa de reação é máxima. Deste modo, tem-se que a energia de ativação do primeiro ponto - onde se inicia a perda de massa - é necessariamente maior que a energia onde a taxa é máxima. Assim, temos fisicamente representada a energia necessária ao acontecimento de uma determinada reação.

Tabela 5.8 - Parâmetros de *Arrhenius* para a pirólise do xisto betuminoso.

Craqueamento térmico			
<i>Pirólise</i>			
Ref.	A3 (1/s)	E3 (kJ/mol)	n3 (-)
Kök e Pamir (2000)	-	[30.70 , 57.50]	1.00
	-	[24.30 , 53.10]	1.00
	-	[21.80 , 48.60]	1.00
	-	[27.60 , 50.80]	1.00
	-	[33.40 , 64.90]	1.00
Williams e Ahmad (2000)	[212.00 , 812.00]	[26.00 , 36.00]	1.00
	-	[24.00 , 27.00]	1.00
Li e Yue (2003)	[4.07E+09]	[169.10]	1.00
	[3.41E+08]	[154.80]	1.00
	[3.30E+09 , 1.43E+17]	[167.70 , 288.60]	1.00
	[2.36E+14]	[230.60]	1.00
Jiang, Han e Cui (2006)	[0.01 , 0.13]	[52.21 , 226.87]	[1.66 , 3.70]
Zanoni (2011)	9.73E+03	86.05	1.30
Tiware (2013)	[3.41E+04 , 5.08E+11]	[89.02 , 189.39]	1.00
	[2.17E+06 , 8.48E+13]	[106.14 , 225.32]	1.00
	[5.57E+12]	[204.22]	1.00
Bai et al. (2015)	-	[247.06 , 281.89]	1.00
	-	[236.86 , 253.77]	1.00
	-	[236.57 , 267.93]	1.00
	-	[236.84 , 267.93]	1.00
Zona Veross. DTG	[8571.05 , 11975.89]	[89.51 , 76.04]	[1.37 , 2.29]
Zona Veross. TG	[9984.11 , 9012.84]	[91.76 , 91.71]	[1.30 , 1.27]
TF Veross. DTG ⁽¹⁾	[34492.34 , 88500.53]	[105.12 , 112.82]	[1.35 , 2.53]
TF Veross. TG ⁽²⁾	[56689.19 , 50197.15]	[142.84 , 116.85]	[1.40 , 1.50]

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta última seção da dissertação as principais ações e resultados estão sintetizados. Além de serem indicadas possíveis direções para futuros trabalhos.

O principal objetivo da dissertação foi aplicar o filtro de partículas à estimativa de parâmetros cinéticos do modelo de *Arrhenius* para taxas de reações. De maneira global esse objetivo foi alcançado, pois uma nova abordagem chamada Taxa Finita de Decomposição foi elaborada com relativo êxito.

Para tornar possível o alcance do principal objetivo desse trabalho, os algoritmos dos filtros de partículas SIR e ASIR foram implementados numa linguagem de programação. O código computacional escrito é adaptado às necessidades relativas à estimativa de parâmetros cinéticos de *Arrhenius*. Tal código possui uma rotina principal e duas outras sub-rotinas auxiliares. A primeira contempla a solução do problema direto que pode ser um sistema de EDO e a segunda contém os algoritmos dos filtros.

Em relação ao processo de estimativa, este foi realizado em duas etapas:

- i) A primeira consistiu no estabelecimento de uma metodologia para adaptação dos algoritmos dos filtro para a estimativa de parâmetros cinéticos. Os filtros SIR e ASIR foram testados em um caso simples, ou seja, uma única reação global para o processo de pirólise da celulose. Adicionando ruído no problema direto foi possível estimar os parâmetros relativos ao modelo.
- ii) A segunda etapa consistiu de duas abordagens cujos principais resultados são descritos a seguir.

A primeira abordagem foi em relação à verossimilhança baseada nos dados experimentais de Termogravimetria Derivativa (DTG). A principal constatação foi que as estimativas usando o filtro SIR no modelo de pirólise do xisto betuminoso foram razoáveis, pois capta bem a zona de intercessão das reações.

Quando a função de verossimilhança é baseada na TG, a estimativa falha na zona de transição das reações. O aumento do número de partícula e o desvio padrão não

é sensível para essa abordagem. Para contornar o problema foi ativada a reação de descarbonatação no modelo aumentando o desvio padrão da informação a priori dos parâmetros cinéticos da mesma, o que resultou em boas estimativas.

Em relação aos testes de eficiência do processo de estimativa. Não foi possível observar uma relação clara da energia ativação da zona de pirólise do xisto betuminoso ao aumentar o número de partículas, no entanto, o tempo computacional foi maior. O erro máximo das estimativas é dependente do número de partículas.

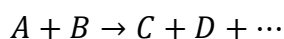
Ainda em relação ao teste de eficiência, há vantagem na utilização da distribuição randômica Gaussiana na informação a priori em termos da aproximação da curva simulada e experimental, porém, esta é custosa computacionalmente.

A segunda abordagem foi a elaboração do que foi chamado no presente trabalho de estimativa por Taxas Finitas de Decomposição. A principal vantagem é a estimativa pelas curvas de TG ou DTG experimental a partir de uma única equação para a modelagem da decomposição, não sendo necessário um mecanismo de reação.

Os melhores resultados para essa abordagem foram usando a verossimilhança pela TG que ajusta bem a curva da perda de massa. No entanto, sua respectiva DTG não necessariamente é correspondente a DTG experimental. O contorno para essa imprecisão é o aumento gradativo do número de partículas ou a diminuição do tempo de integração para cada passo de tempo. O método da Taxa Finita de Decomposição com função verossimilhança baseada pela DTG não mostrou bons resultados.

Como sugestão para trabalhos futuros:

- i. Descobrir o número de partículas mínimo a partir do qual o intervalo da energia de ativação é convergente;
- ii. A partir dos resultados obtidos pelas taxas finitas de decomposição formular um novo mecanismo de reação para a pirólise do xisto betuminoso com os parâmetros estimados;
- iii. Aplicar Taxa Finita de Decomposição para reações do tipo:



- iv. Usar outros modelos, que não o de *Arrhenius*, para o coeficiente de velocidade de reação;
- v. Desenvolver uma metodologia de seleção ou eliminação de parâmetros cinéticos já estimados e disponíveis na literatura.

7 REFERÊNCIAS

- ABANTO – VALLE, C. A. **Métodos de Simulações Estocásticas em Modelos Dinâmicos não Lineares: Uma Aplicação em Modelos de Volatilidade**. 2005. 177 f. Tese (Doutorado em Estatística) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- ARO, C. J. CHEMSODE: a stiff ODE solver for the equations of chemical kinetics. **Computer Physics Communications**, v. 97, p. 304-314, 1996.
- ARULAMPALAM, M. S.; MASKELL, S.; GORDON, N.; CLAPP, T. A tutorial on particle filters for online Nonlinear/Non-Gaussian Bayesian tracking. **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 50, n. 2, 2002.
- BAI, F.; SUN, Y.; LUI, Y.; LI, Q.; GUO, M. Thermal and kinetic characteristics of pyrolysis and combustion of three oil shales. **Energy Conversion and Management**, v. 97, p. 374 - 381, 2015.
- BISHOP, C. **Pattern Recognition and Machine Learning**. New York: Springer, 2006.
- BLAZEK, A. **Thermal Analysis**. J. F. Tyson (Translation Ed.), Van Nostrand Reinhold Co., London, U. K., 1973.
- BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D., GALWEY, A. K., **Reactions in the Solid State** – Comprehensive Chemical Kinetics, v.22, 1 ed., Elsevier, Amsterdam, 1980.
- BROWN, M. E. **Introduction to the Thermal Analysis** – Techniques and Applications., 2. ed. Nova York: Springer Science & Business Media, 1988. 264 p.
- CHEN, J.; FAN, X.; JIANG, B.; MU, L.; YAO, P.; YIN, H.; SONG, X. Pyrolysis of oil-plant wastes in a {TGA} and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 592 – 602, 2015.
- COATS, A. W.; REDFERN, J.P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data, **Nature**, v. 201, 68-69, 1964.
- COSTA, W. U. **Técnicas Bayesianas para Engenharia Elétrica**. Pesquisa. Departamento de Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: < <http://www.cpdee.ufmg.br/~wadaed/Pesquisa/TecBayesianas.pdf>>. Acesso em: 08 jan. 2016.
- DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (Gossypium hisutum)**. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DAY, M.; COONEY, J. D.; MACKINNON, M. Degradation of contaminated plastics: a

kinetic study. **Thermal Degradation of Polymers and Stability**, v. 48, p. 341-349, 1995.

DEB, P. **Kinetics of Heterogeneous Solid State Processes**. New York: Springer: 2014.

DIRION, J-L.; REVERTE, C.; CABASSUD, M. Kinetic parameter estimation from TGA: Optimal design of TGA experiments. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 618–625, 2008.

DOUCET, A.; FREITAS, J.F.G.; GORDON, N.J. **Sequential Monte Carlo Methods in practice**. New York : Springer, 2001.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v.6, n.24, p. 639-642, 1962.

EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABBASI, M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 1, p. 217–221, 2008.

FARIAS, A. A; SOARES, J. F; CÉSAR, C. C. **Introdução à Estatística**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

FLYNN, J.H.; WALL, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **J. Polym. Sci. Polym. Lett**, v. 4, p. 323–328, 1966.

FLYNN, J.H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. **J. Therm. Anal**, v. 27, p. 95–102, 1983.

FOSTER, J. A. Evolutionary computation. **Nature Reviews Genetics**, v. 2, p. 428-436, 2001.

FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. **J. Phys. Chem.**, v. 62, n. 4, p. 394–397, 1958.

FRIEDMAN, H.L.J. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic. **Polym. Sci. Polym. Sym**, v.6, p. 183–195, 1964.

FUDYM, O.; ORLANDE, H.R.B.; BAMFORD, M.; BATSALE, J.C. Bayesian Approach for Thermal Diffusivity Mapping from Infrared Images Processing with Spatially Random Heat Pulse Heating. In: Conf. on Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice, ICIP **Proceedings...**, 6., France, 2008.

GAMERMAN, D.; LOPES, H. F. **Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference**. 2. ed. New York: Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science, 2006.

- GILLESPIE, D.T.; HELLANDER, A.; PETZOLD, L. R. Perspective: Stochastic algorithms for chemical kinetics, **J. Chem. Phys.**, v. 138, p. 170901-1 - 170901-14, 2013.
- GLASSTONE. S.; LAIDLER, K. J.; EYRING, H. **The Theory of Rate Process**. New York: McGraw-Hill, 1941.
- GODSILL, S. J.; RAYNER, P. J. W. **Digital Audio Restoration - A Statistical Model Based Approach**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- GOLDBERG, D. E., **Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning**. Addison-Wesley, Reading: MA, 1989.
- GORDON, N., SALMOND, D. AND SMITH, A. F. M. Novel approach to nonlinear and non-Gaussian Bayesian state estimation, **Proc. Inst. Elect. Eng.**,v. 140, p. 107–113, 1993.
- GRØNLI, M.; JUNIOR, M. J. A.; VÁRHEGYI, G. A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2238-2244, 1999.
- HAN, X. X.; JIANG, X. M.; CUI, Z. G. Studies of the effect of retorting factors on the yield of shale oil for a new comprehensive utilization technology of oil shale, **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2381 – 2385, 2009.
- HARED, I. A.; DIRION, J-L.; SALVADOR, S.; LACROIX, M.; RIO, S. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.79, p. 101–105, 2006.
- HINSHELWOOD, C. N.**The Kinetics of Chemical Change**. Oxford: Oxford University Press, 1940.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2013**. 2. ed. Paris: IEA Publications, 2013, 687 f. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2013.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2016.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2015**, Executive Summary, Paris: IEA Publications, 2015, 10 f. Disponível em: <<https://www.iea.org/Textbase/npsum/WEO2015SUM.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2016.
- JANARDHANAN, V. M.; DEUTSCHMANN, O. Modeling diffusion limitation in solid-oxide fuel cells. **Electrochimica** , v. 56, n. 27, p. 9775-9782, 2011.
- JANKOVIC, B. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 1, p. 128-135, 2008.

JIANG, X. M.; HAN, X. X.; CUI, Z. G. Mechanism and mathematical model of Huadian Oil Shale Pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86, n. 2, p. 457–462, 2006.

KAIPIO, J.; SOMERSALO, E. **Statistical and computational inverse problems: Applied mathematical sciences**, v. 160. New York: Springer-Verlag, 2004.

KATARE, S.; BHAN, A.; CARUTHERS, J. M.; DELGASS, W. N.; VENKATASUBRAMANIAN, V. A hybrid genetic algorithm for efficient parameter estimation of large kinetic models. **Computers Chemical Engineering**, v. 28, n. 12, p. 2569–2581, 2004.

KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Anal. Chem**, v. 29, p. 1702–1706, 1957.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.

KÖK, M. V.; PAMIR, M. R. Comparative pyrolysis and combustion kinetics of oil shales. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 55, p. 185–194, 2000.

KONG, A.; LIU, J.S; WONG, W.H. Sequential imputations and Bayesian missing data problems. **Journal of the American Statistical Association**, v. 89, p. 278–288, 1994.

KOVÁCS, B.; TÓTH, J. Estimating Reaction Rate Constants with Neural Networks. **International Journal of Applied Mathematics and Computer Sciences**, v. 4, n. 1, p. 1305-5313, 2007.

KHAWAM, A. **Application of solid-state kinetics to desolvation reactions**. Theses, 321 f., The University of Iowa, EUA, 2007.

KURIBAYASHI, K.; SAGAWA, H.; LEHMANN, R.; SATO, T. O.; KASAI, Y. Direct estimation of the rate constant of the reaction $ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$ from SMILES atmospheric observations. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 14, p. 255–266, 2014.

LAIDLER, K. J. Chemical kinetics and origins of physical chemistry. **Archive for History of Exact Sciences**, v. 32, p. 43-75, 1985.

LAPENE, A.; DEBENEST, G.; QUINTARD, M.; CASTANIER, L. M.; GERRITSEN, M. G.; KOVSCEK, A. Kinetics Oxidation of Heavy Oil. 2. Application of Genetic Algorithm for Evaluation of Kinetic Parameters. **Energy Fuels**, v. 29, n. 2, p. 1119-1129, 2015.

LEIVA, C. R. M. **Emprego da Termogravimetria na Determinação da Energia de Ativação no Processo de Combustão de Óleos Combustíveis**. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

LEWIS, W. C. Mc.C. XLI. – Studies in Catalysis. Part IX. The Calculation in Absolute Measure of Velocity Constants and Equilibrium Constants in Gaseous Systems, **J. Chem. Soc.**, v. 113, p. 471-492, 1918.

LI, S.; YUE, C. Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 51– 61, 2003.

LIU, N. A.; FAN, W. C. Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation. **Thermochimica Acta**, v. 338, p. 85-94, 1999.

LOULOU, T.; SALVADOR, S.; AND DIRION, J. Determination of reaction parameters for cardboard thermal degradation using experimental data. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 9, p. 1265–1270, 2003.

MADSEN, K.; NIELSEN, H. B.; TINGLEFF, O. **Methods for Non-Linear Least Squares Problems**. 2. ed. Technical University of Denmark: Informatics and Mathematical Modelling, 2004.

MARTINS, M. F. **The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale**: co-current configuration. 2008. Thesis – (Doctorat de L'Université de Toulouse), Toulouse, 2008.

MARTINS, M. F.; SALVADOR, S.; THOVERT, J. –F.; DEBENEST, G. Co-current combustion of oil shale – Part 1: Characterization of the solid and gaseous products. **Fuel**, n. 89, p. 144-151, 2010.

MILLER, A. M.; YEUNG, L. Y.; KIEP, A. C.; ELROD, M. J. Overall rate constant measurements of the reactions of alkene-derived hydroxyalkylperoxy radicals with nitric oxide. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 6, p. 3402-3407, 2004.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, p.1-12, 2005.

MONTGOMERY, D. C; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

MORAIS, E. R.; VICTORINO, I. R. S.; TOLEDO, E. C. V.; FILHO, R. M. Estimating the Parameters of the Arrhenius Equation through Genetic Algorithm Technique using Maleic Anhydride Synthesis as Study Case. In: PROCEEDINGS OF EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 6., 2007, Copenhagen. **Anais...** Copenhagen, 2007, p.151-152.

MORETTIN, L. G. **Estatística Básica**: Probabilidade. 1 ed. São Paulo: Makron Books, 1999.

NAIK, C.; C. HANS-HEINRICH; DEAN, A. M. **Reaction Rate Representation**

Using Chebyshev Polynomials. Colorado School of Mines, 2002. Disponível em: <http://chemeng.mines.edu/groups/amdean/public_html/pub/WSSpaperfinal.pdf>. Acesso em: 08. abr. 2016.

NAQVI, S. R.; UEMURA, Y.; OSMAN, N.; YUSUP, S. Kinetic study of the catalytic pyrolysis of paddy husk by use of thermogravimetric data and the coats–redfern model. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 12, p. 9743–9755, 2015.

NAVEIRA-COTTA, C. P.; ORLANDE, H. R. B.; COTTA, R. M. Integral transforms and Bayesian inference in the identification of variable thermal conductivity in two-phase dispersed systems. **Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals**, v. 57, n. 3, p. 173-202, 2010.

OLIVEIRA, A. B. **Filtro de Partículas Adaptativo para o Tratamento de Oclusões no Rastreamento de Objetos em Vídeos.** 2008. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

OLIVEIRA, L. E. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas.** 2010. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

ORLANDE, H. R. B.; COLAÇO, M. J.; DULIKRAVICH, G. S.; et al. Kalman and Particle filters. **METTI5 Advanced Spring School: Thermal Measurements & Inverse Techniques 5th edition**, jun. 2011.

ORLANDE, H. R. B.; COLAÇO, M. J.; DULIKRAVICH, G. S.; VIANNA, F.; SILVA, W.; FONSECA, H.; FUDYM, O. State Estimation Problems in Heat Transfer. **International Journal for Uncertainty Quantification**, n. 2, v. 3, p. 239–258, 2012.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, v.38, p. 1881–1886, 1965.

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

PATEL, V. R.; PATEL, R. N.; RAO, V. Kinetic Parameter Estimation of Lignite by Thermo-gravimetric Analysis. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 727–734, 2013.

PEREIRA, A. N. **Estudo Termoanalítico e Cinéticos da Combustão de Óleo Pesado.** 2008. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2008.

PERINI, F.; GALLIGANI, E.; REITZ, R. D. An Analytical Jacobian Approach to Sparse Reaction Kinetics for Computationally Efficient Combustion Modeling with Large Reaction Mechanisms. **Energy & fuels**, v. 26, n. 8, p. 4804-4822, 2012.

PEROSEVIC, S.; RASKOVIC, L. Correlation of Reaction Kinetic Parameters in Two Component Polyurethane Systems”, **The Scientific Journal Facta Universitatis**, v. 1, n. 5, p. 69-79, 2000.

PINHEIRO, J. I. D.; CUNHA, S. B.; CARVAJAL, S. R.; GOMES, G. C. **Estatística Básica: A arte de trabalhar com dados**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

PITT, M.K.; SHEPHARD, N. Filtering via simulation: Auxiliary particle filters. **Journal of the American Statistical Association**, v. 94, n. 446, p. 590-599, 1999.

REIN, G. **Computational Model of Forward and Opposed Smoldering Combustion with Improved Chemical Kinetics**. 2005. 167 f. PhD. Thesis (Department of Mechanical Engineering) - University of California, Berkeley: 2005.

REIN, G.; LAUTENBERGER, C. A.; FERNANDEZ-PELLO, A. C.; TORERO, J. L.; URBAN, D. U. Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion. **Combustion and Flame**, n.146, p. 95–108, 2006.

RISTIC, B., ARULAMPALAM, S., GORDON, N. **Beyond the Kalman Filter – Particle filters for Tracking Applications**. Artech House Radar Library, 2004.

SCHWAAB, M. **Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento sequencial de experimentos**. 2007. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, W. B. **Aplicação de filtros de partículas para a assimilação de dados em problemas de frente móvel**. 2012. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2012.

TIWARI, P. Oil shale: Benchscale experimental studies and modeling. Thesis (Doctor of Philosophy), 224 f., University of Utah, Salt Lake, 2013.

TURÁNYI, T.; TOMLIM, A. **Analysis of Kinetics Reaction Mechanisms**. Springer Heidelberg New York Dordrecht London: 2014.

VAN DE GEER, S. A. **Least Squares Estimation**. In: EVERITT, B. S.; HOWELL, D. (Ed.) *Encyclopedia of Statistics in Behavioral Science*, v. 2, p. 1041-1045. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

VAN'T HOFF, J. H. **Studies in Chemical Dynamics**. Frederick Muleer & Co: Amsterdam, 1896.

VENKATESH, P. K.; CHANG, A. Y.; DEAN, A. M.; COHEN, M. H.; CARR, R.W. Parameterization of Pressure- and Temperature- Dependent Kinetics in Multiple Well Reactions. **AIChE Journal**, v. 43, n.5, p. 1331-1340, 1997.

VIANNA, F. L. V. **Estimação de estado de controle ótimo aplicado a sistema de aquecimento ativo em duto multicamadas**. 2010. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

VYAZOVKIN, S. Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project the light at the end of the tunnel? *Thermochim. Acta*, v. 355, p. 155-163, 2000.

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

WAAGE, P.; GULDBERG, C.M. Studies concerning affinity. *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet I Christiana*, v. 35, 1864.

WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L. On the kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of {PET}. ***Polymer Testing***, v. 40, p. 33-38, 2014.

WILLIAMS, P. T.; AHMAD, N. Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis. ***Applied Energy***, v. 66, p. 113-133, 2000.

WITKOWSKI, A.; STEC, A. A.; HULL, T. R. The influence of metal of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA, ***Polym. Degrad. Stab.***, v. 97, p. 2231-2240, 2012.

YNOGUTI, C. A. ***Probabilidade, Estatística e Processos Estocásticos***. Instituto Nacional de Telecomunicações, 25 jan. 2011, 258 f, notas de aula.

ZANONI, M. A. B.; MASSARD, H.; MARTINS, M.F.; SALVADOR, S. Application of inverse problem and thermogravimetry to determine the kinetics of oil shale pyrolysis. ***High Temperatures – High Pressures***, v. 41, p. 197-213, 2011.

ZANONI, M. A. B.; MASSARD, H.; MARTINS, M.F. Formulating and optimizing a combustion pathways for oil shale and its semi-coke. ***Combustion and Flame***, v. 159, p. 3224–3234, 2012.

ZHE, C. Bayesian filtering: From Kalman filters to particle filters and beyond. ***Statistics***, p. 1– 69. 2003.

APÊNDICE A

Número de partículas			
50	100	200	300
Erro (-)			
2.43E-08	1.26E-08	6.12E-11	3.10E-09
2.94E-08	1.84E-08	1.16E-07	4.16E-08
1.16E-07	4.10E-08	3.22E-07	5.30E-07
3.21E-07	7.05E-08	3.49E-07	8.99E-07
6.66E-07	1.10E-07	3.74E-07	1.18E-06
1.28E-06	2.30E-07	5.33E-07	1.30E-06
1.44E-06	3.85E-07	6.78E-07	1.30E-06
1.60E-06	7.11E-07	9.76E-07	1.60E-06
1.67E-06	1.21E-06	1.04E-06	1.61E-06
2.13E-06	1.43E-06	1.12E-06	1.98E-06
4.12E-06	1.60E-06	1.60E-06	2.34E-06
5.71E-06	1.70E-06	1.77E-06	2.36E-06
6.48E-06	3.64E-06	2.00E-06	2.67E-06
6.51E-06	4.15E-06	2.28E-06	3.38E-06
6.64E-06	4.59E-06	3.57E-06	3.58E-06
9.05E-06	5.00E-06	4.13E-06	3.66E-06
9.97E-06	5.70E-06	4.28E-06	5.71E-06
1.43E-05	6.07E-06	6.12E-06	5.72E-06
2.26E-05	9.74E-06	6.76E-06	6.42E-06
2.37E-05	1.32E-05	7.69E-06	6.65E-06
5.91E-05	2.10E-05	9.12E-06	6.88E-06
9.05E-05	3.47E-05	1.20E-05	7.54E-06
1.28E-04	3.93E-05	1.45E-05	8.34E-06
2.48E-04	6.09E-05	1.68E-05	8.41E-06
3.83E-04	6.62E-05	2.37E-05	9.46E-06
5.13E-04	9.02E-05	2.70E-05	1.08E-05
5.61E-04	1.78E-04	6.23E-05	1.24E-05
7.17E-04	2.45E-04	8.00E-05	1.85E-05
1.06E-03	3.49E-04	9.51E-05	2.58E-05
2.80E-03	2.60E-03	1.33E-04	4.91E-05
7.22E-03	3.84E-03	3.65E-04	6.07E-04

