

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MARCO AURÉLIO BAZELATTO ZANONI

**APLICAÇÃO DE PROBLEMAS INVERSOS UTILIZANDO TERMOGRAVIMETRIA:
ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE ARRHENIUS**

VITÓRIA

2010

MARCO AURÉLIO BAZELATTO ZANONI

**APLICAÇÃO DE PROBLEMAS INVERSOS UTILIZANDO TERMOGRAVIMETRIA:
ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE ARRHENIUS**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Prof. Márcio Ferreira Martins, Ph.D.

VITÓRIA

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MARCO AURÉLIO BAZELATTO ZANONI

**APLICAÇÃO DE PROBLEMAS INVERSOS UTILIZANDO TERMOGRAVIMETRIA:
ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE ARRHENIUS**

Aprovado em 09 de Julho de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Márcio Ferreira Martins, Ph.D.

Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Rogério Ramos, D.Sc.

Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Prof. Edson José Soares, D.Sc.

Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Mecânico.

VITÓRIA

2010

“Inventor é um homem que olha para o mundo em torno de si e não fica satisfeito com as coisas como elas são. Ele quer melhorar tudo o que vê e aperfeiçoar o mundo. É perseguido por uma idéia, possuído pelo espírito da invenção e não descança enquanto não materializa seus projetos.”

(Alexander Graham Bell)

Agradecimentos

A Deus por tudo que conquistei.

Aos meus pais, Edsson e Rita, e irmãos, Fernando e Fernanda, pelo apoio nos momentos de dúvidas e incertezas, pelo investimento, pela confiança e carinho.

Aos meus tios, Geraldo e Patrícia, pelo incentivo em fazer engenharia, mesmo, às vezes, não concordando com algumas atitudes.

Ao meu cunhado, Marco Aurélio Zovico, pelas conversas sábias e incentivos nos momentos difíceis.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Márcio Ferreira Martins, responsável por boa parte do sucesso deste trabalho, onde compartilhamos as dificuldades e angústias em conversas e almoços relaxantes.

Ao doutorando em Engenharia Mecânica pela Universidade de Toulouse, França, Henrique Massard da Fonseca, pela ajuda e paciência na construção do código utilizando o software MATHEMATICA.

A todos os demais professores responsáveis por minha formação.

A todos meus amigos da turma de Engenharia Mecânica – 2005/02 e agregados, por todos os momentos de risada, festas, estudos e churrascos, em especial a Brunão, Guilherme, Davi, Marcelo e Gabriel, meus parceiros e grandes amigos.

Aos meus amigos do Laboratório de Fenômenos do Transporte Computacional – LFTC, Jonny, Sérgio, Elias, Felipe (Seninha), Talita, Ramon e Anselmo, pela torcida e apoio junto a conversas relaxantes. Agradeço ao meu amigo Ramon pela ajuda na formatação deste trabalho.

À Fundação Espírito-santense de Tecnologia – FEST – pela bolsa de estudos. À Agência Nacional de Petróleo – ANP –, em especial, ao Programa de Recursos Humanos PRH 29b pela oportunidade que me foi dada de enfatizar os conhecimentos na indústria de Petróleo e Gás Natural. Agradeço a Petrobras pela utilização do Laboratório de Fenômenos de Transporte Computacional – LFTC – da Universidade Federal do Espírito Santo.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente pelo sucesso do presente trabalho.



Resumo

Para a otimização de diferentes reatores utilizando partículas de combustível é necessário conhecer o efeito dos mecanismos químicos sobre as propriedades físicas e de transferência térmica. Assim, a construção de modelos matemáticos que descrevam o caminho de reação no processo de conversão termoquímica, bem como métodos para estimar os parâmetros de Arrhenius para as reações químicas são objetos de estudo. Para o caso de reações simultâneas, um procedimento numérico baseado no algoritmo utilizando problemas inversos foi utilizado para determinar o conjunto de parâmetros de Arrhenius envolvidos. Os parâmetros cinéticos foram estimados usando o método de Levenberg-Marquardt de minimização por mínimos quadrados. Sendo assim, foram realizadas a análise dos coeficientes de sensibilidade juntamente com o determinante da matriz de sensibilidade. A matriz de sensibilidade é composta pelos coeficientes de sensibilidade calculados por meio da aplicação da derivada da equação de Arrhenius em relação aos parâmetros a serem estimados. A análise dos coeficientes de sensibilidade é importante, pois existem combinações de temperatura e de tempo em que a curva de perda de massa apresenta maior resposta, o que facilita o processo de estimação dos parâmetros. Um código utilizando o software MATHEMATICA foi desenvolvido para resolver o sistema de equações diferenciais parciais para o conjunto de parâmetros. Os dados de termogravimetria foram usados como informação a priori para resolver o problema inverso.

Palavras-chave: combustão, modelo cinético, Levenberg-Marquardt, estimação de parâmetros, problemas inversos.

Abstract

For the optimal design of different reactors using fuel particles, it is necessary to know the effect of chemical mechanism on physical properties and thermal heat transfer. Thus, the build of mathematical models that describe the reaction scheme happening in the thermochemical conversions, as well as methods to estimate the Arrhenius parameters for chemical reactions was objects of study. For a case of simultaneous reactions, a numerical procedure based on the inverse problem algorithm was used to determine the set of Arrhenius parameters involved. The kinetics parameters were estimated by using the Levenberg-Marquardt method of minimization of the least square norm. For this purpose, the sensitivity analysis coefficients and the sensitivity matrix determinant were carried out. Sensitivity matrix is composed by the sensitivity coefficients that are established by applying the derivative of the Arrhenius equation in relation to the parameters to be estimated. The analysis of sensitivity coefficients is important because there are combinations of temperature and time at which the curve of mass loss show greater response, which facilitates the process of parameter estimation. A code using MATHEMATICA software was developed to solve the partial differential equations system for the set of parameters. The thermogravimetric data were used as a priori information to solve the inverse problem.

Keywords: combustion, kinetic model, Levenberg-Marquardt, parameter estimation, inverse problem.

Lista de Figuras

Figura I-1: Pôster apresentado no estande "Evolução: o planeta, a biologia e a ciência no tempo e no espaço" pelo Instituto de Ciências Biomédicas da USP [3]...	17
Figura I-2: Litologia da formação de Iratí [8].....	18
Figura I-3: Fluxograma parcial do processo Petrosix [9].	20
Figura I-4: Classificação dos recursos energéticos da biomassa [15].....	24
Figura II-1: Caminho de reação da decomposição da madeira apresentado por [22].	26
Figura II-2: Mecanismo de pirólise da madeira proposto por [23].....	26
Figura II-3: Modelo de decomposição da madeira apresentado por [24].	27
Figura II-4: Caminho de reação da biomassa virgem utilizado por [26].....	28
Figura II-5: Processo de decomposição da madeira impregnada com ácido fosfórico proposto por [28].	28
Figura II-6: Modelo reacionário proposto por [29].....	29
Figura II-7: Caminho reacionário proposto por [30].	29
Figura II-8: Mecanismos endotérmicos e exotérmicos da decomposição da madeira proposto por [31].	29
Figura II-9: Modelo de Secagem e Pirólise da madeira proposto por [32].....	30
Figura II-10: Decomposição do querogênio proposto por [34-35].	31
Figura II-11: Decomposição do querogênio e do betume proposto por [36].....	31
Figura II-12: Mecanismos de reação representando a decomposição do xisto betuminoso em um leito fixo proposto por [37].....	31
Figura II-13: Processo de conversão do xisto betuminoso proposto por [38], onde IM, VM, OM e FC são, respectivamente, Matéria Inerte, Material Volátil, Matéria Orgânica e Carbono Fixo.	32

Figura III-1: Perfil de energia durante reações [41].	35
Figura III-2: Caminho Reacionário referente à combustão da madeira impregnada com ácido fosfórico proposta por [28].	36
Figura III-3: Esquema de um modelo de reação global.....	38
Figura III-4: Algoritmo que representa o Método de Levenberg – Marquardt.....	41
Figura III-5: Curva Termogravimétrica [49].....	44
Figura IV-1: Taxa de reação de todas as espécies que participam do processo.	46
Figura IV-2: Sensibilidade para os parâmetros A_2 e E_2	48
Figura IV-3: Sensibilidade dos parâmetros A_3 e E_3	48
Figura IV-4: Sensibilidade para os parâmetros A_4 e E_4	49
Figura IV-5: Sensibilidade para os parâmetros A_5 e E_5	49
Figura IV-6: Sensibilidade para os parâmetros A_6 e E_6	50
Figura IV-7: Sensibilidade para os parâmetros A_6 e E_6 após a adimensionalização.	50
Figura IV-8: Perfil de temperatura devido a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.	51
Figura IV-9: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_2 e E_2	52
Figura IV-10: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_3 e E_3	52
Figura IV-11: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_4 e E_4	53
Figura IV-12: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_5 e E_5	53
Figura IV-13: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_6 e E_6	54
Figura IV-14: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_6 e E_6 após a adimensionalização da sensibilidade.	54
Figura IV-15: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para H_2O	55
Figura IV-16: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para H_3PO_4	55
Figura IV-17: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para P_2O_5	56

Figura IV-18: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para M/AF.	56
Figura IV-19: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para o Carbono Fixo.	57
Figura IV-20: Comportamento da função objetivo para H_2O	57
Figura IV-21: Comportamento da função objetivo para H_3PO_4	58
Figura IV-22: Comportamento da função objetivo para P_2O_5	58
Figura IV-23: Comportamento da função objetivo para M/AF.	59
Figura IV-24: Comportamento da função objetivo para o Carbono Fixo.	59
Figura IV-25: Curva de perda de massa do H_2O com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].....	60
Figura IV-26: Curva de perda de massa do H_3PO_4 com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].....	61
Figura IV-27: Curva de perda de massa do P_2O_5 com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].....	61
Figura IV-28: Curva de perda de massa do composto M/AF com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].	62
Figura IV-29: Curva de perda de massa do Carbono Fixo com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].	62
Figura IV-30: Comparação entre a perda de massa total experimental e a perda de massa total estimada.	63

Lista de Tabelas

Tabela I-1: Tipos de biomassa e a quantidade produzida em 10^6 ton/ano [10].....	22
Tabela III-1: Fração Mássica Inicial para cada espécie [28].....	37
Tabela IV-1: Resultados encontrados para a estimação dos parâmetros A e E.	65

Sumário

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
CAPÍTULO I FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA.....	16
I.1 FONTES ALTERNATIVAS FÓSSEIS	16
I.1.1 <i>Xisto Betuminoso</i>	17
I.1.2 <i>Processos de Conversão – Petrosix</i>	19
I.2 FONTES ALTERNATIVAS RENOVÁVEIS	21
I.2.1 <i>Biomassa</i>	21
CAPÍTULO II CAMINHOS REACIONÁRIOS.....	25
II.1 MADEIRA.....	25
II.2 XISTO BETUMINOSO	30
CAPÍTULO III ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS.....	34
III.1 MODELO CINÉTICO ADOTADO	35
III.2 MÉTODOS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	37
III.2.1 <i>Métodos Gráficos e Aproximação Numérica</i>	37
III.2.2 <i>Algoritmo Genético</i>	38
III.2.3 <i>Problemas Inversos</i>	38
CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
IV.1 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS (EDP's)	45
IV.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	47
IV.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO.....	50
IV.4 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS	55
CAPÍTULO V COMENTÁRIOS FINAIS	67
V.1 CONCLUSÕES.....	67
V.2 DIFICULDADES ENCONTRADAS	68
V.3 RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	69
REFERÊNCIAS.....	71
ANEXO A – MODELAGEM DA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.....	75

ANEXO B – APLICAÇÃO DE PROBLEMAS INVERSOS PARA DETERMINAR OS PARÂMETROS REACIONÁRIOS PARA A COMBUSTÃO DO XISTO BETUMINOSO..	83
--	-----------

Introdução e Objetivos

No mundo industrializado, a utilização de combustíveis fósseis tem sido a principal fonte de geração de energia. Esses combustíveis resultam da matéria orgânica fossilizada, podendo ser de origem animal ou vegetal possuindo em sua composição carbono e hidrogênio. A grande utilização de derivados do petróleo nas últimas décadas resultou na preocupação mundial no tocante às emissões de gases poluentes à atmosfera. Surgiu então, a necessidade de gerar energia sem causar prejuízos ao meio ambiente. Uma opção viável é a utilização de fontes alternativas para geração de energia limpa, sem grandes impactos ambientais. Neste contexto, a utilização de resíduos sólidos orgânicos industriais como fonte de energia vem sendo bastante difundida.

A utilização, tanto de combustíveis fósseis quanto à de resíduos orgânicos para geração de energia, depende da ocorrência de processos térmicos, físicos e químicos. Dentre estes processos encontra-se a combustão, definida como uma reação química exotérmica auto-sustentada, onde o combustível é oxidado liberando uma quantidade relativamente grande de calor.

Atualmente, muitas pesquisas tem sido direcionadas ao entendimento do processo de combustão, assim como à redução da emissão de poluentes nocivos gerados nesse processo. Dessa forma, de acordo com [1], a concepção de modelos matemáticos que descrevam por completo o fenômeno, bem como a simulação computacional de todo o processo de combustão (secagem, pirólise, gaseificação e combustão) tem sido estudados. Especificamente para o presente trabalho, a atenção será dada aos caminhos reacionários intrínsecos ao processo de combustão, são eles: secagem (evaporação da água), pirólise (degradação da matéria orgânica e/ou mineral), e combustão (oxidação da fase sólida e/ou gasosa).

Segundo [2], os modelos de cinética química e de transferência de calor são usados para prever os efeitos das mais importantes propriedades termo-físicas (condutividade térmica, calor específico, densidade, energia interna, entre outras) da matéria-prima. Os termos fonte de calor e massa, são calculados a partir do surgimento de reações químicas originadas por meio de um caminho de reação envolvendo os parâmetros cinéticos.

Tendo em vista esses desafios, os seguintes objetivos foram listados para este trabalho:

- Propor a aplicação de problemas inversos, utilizando o método de Levenberg – Marquardt, em conjunto com dados experimentais de termogravimetria, para estimação de parâmetros de Arrhenius usados em caminhos reacionários existentes na decomposição de combustíveis sólidos.
- Desenvolver um código numérico para a solução das equações, estudos de sensibilidade e a estimação dos parâmetros de Arrhenius.

Sendo assim, o presente trabalho estará de acordo com a seguinte estrutura:

No Capítulo I, será apresentada uma discussão sobre a utilização de fontes alternativas de energia, dando ênfase ao combustível fóssil, xisto betuminoso, e aos combustíveis “verdes”, a biomassa. Também será abordado o efeito da liberação de gases nocivos ao meio ambiente durante a combustão de partículas sólidas bem como as consequências ambientais causadas pela queima dos mesmos.

O Capítulo II apresentará uma revisão bibliográfica sobre caminhos reacionários referentes à combustão de partículas de biomassa e do xisto betuminoso. Um novo e realístico caminho reacionário para combustão do xisto betuminoso, abordando processos de secagem, pirólise, descarbonatação e oxidação será proposto.

O Capítulo III abordará a estimação dos parâmetros de Arrhenius por problemas inversos utilizando o método de Levenberg – Marquardt.

No Capítulo IV, será apresentada a metodologia de solução das equações, utilizando um código escrito em MATHEMATICA, assim como os resultados encontrados e as discussões dos mesmos. Para validação do método, foi utilizado dados experimentais encontrados na literatura.

Por fim, no Capítulo V, serão feitos os comentários finais, as dificuldades encontradas e a apresentação de idéias para trabalhos futuros.

Capítulo I Fontes Alternativas de Energia

A atual dependência ao petróleo exige a procura por fontes alternativas de energia, tanto fósseis, com a utilização do xisto betuminoso, quanto renováveis, com a utilização da biomassa, para atender as novas exigências ambientais. Ambas, passam por processos termoquímicos para aproveitamento dos produtos na forma de combustíveis líquidos ou gasosos. Por isso, é necessário entender suas propriedades para a análise dos principais processos de conversão de partículas sólidas.

A seguir, as fontes alternativas em questão serão analisadas mais detalhadamente.

I.1 Fontes Alternativas Fósseis

Combustíveis fósseis são resultados da fossilização da matéria orgânica, podendo ser de origem animal ou vegetal. A maior parte deles, foi gerada no período Carbonífero da Era Paleozóica (entre 540 milhões e 245 milhões de anos atrás). Em caráter meramente ilustrativo, é apresentado na Figura I-1 o mapa das Eras Geológicas. Após a morte das plantas e animais, os compostos carboníferos foram convertidos, sob a ação de altas pressões e temperaturas, em compostos hidrocarbonetos com fórmula geral C_nH_m . Estes compostos podem ser divididos em cinco classes gerais: petróleo e seus derivados, gás natural, carvão mineral, xisto betuminoso e turfa.

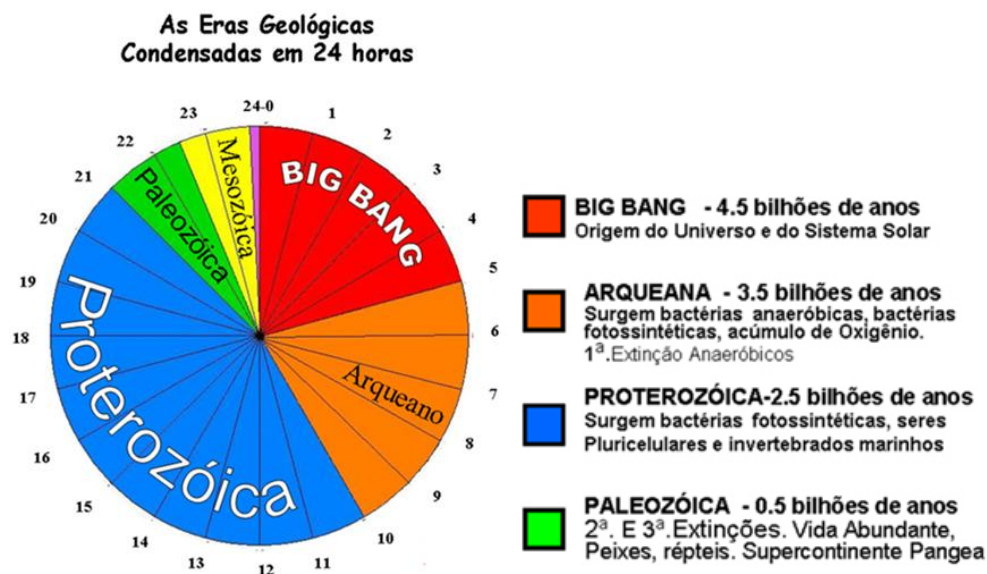


Figura I-1: Pôster apresentado no estande "Evolução: o planeta, a biologia e a ciência no tempo e no espaço" pelo Instituto de Ciências Biomédicas da USP [3].

I.1.1 Xisto Betuminoso

O xisto betuminoso é definido como uma rocha sedimentar com geologia estratificada, ou seja, disposta em camadas ou leitos sobrepostos, contendo uma grande quantidade de matéria orgânica (10 a 65%) na forma de betume e querogênio. O querogênio é um composto insolúvel e inerte, sendo extraído mais facilmente por meio de retortas. Também pode ser definido como uma complexa mistura heterogênea de componentes orgânicos [4].

Uma nomenclatura muito utilizada na literatura para esse tipo de rocha seria "folhelhos", definidos como rochas resultantes da decomposição de materiais minerais e orgânicos no fundo de grandes lagos ou mares interiores. Quando submetido à pirólise e/ou combustão, decompõe-se em óleo, água, gás e um resíduo sólido contendo carbono.

Com relação as suas reservas, de acordo com [5], as mesmas estão em torno de 3 trilhões de barris de óleo. Porém, nos Estados Unidos, estima-se que as reservas totais estejam por volta de 8 trilhões de barris de óleo, encontrados na formação de Green River, que se situa no Colorado (Wyoming, EUA). No entanto, grande parte

da formação foi considerada muito fina, muito profunda e com baixo rendimento, sendo viável somente uma reserva de 1,8 trilhões de barris de óleo [6].

No Brasil, a formação de Iratí, que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás, representa uma reserva estimada em 2 bilhões de barris de óleo [7].

A litologia da formação de Iratí está apresentada na Figura I-2 a seguir. Pode-se perceber dois leitos separados por argila e calcário. As partes superiores e inferiores dos leitos são de 6,5 e 3,2 metros de espessura, respectivamente.



Figura I-2: Litologia da formação de Iratí [8]

Um dos problemas atuais que ocorrem no processo de utilização do xisto, está relacionado aos resíduos resultantes de sua decomposição. Tais resíduos são constituídos de carbonatos e carbono fixo, que podem ser reaproveitados para geração de energia por meio de sua combustão.

Dessa forma, a utilização do xisto betuminoso como fonte de energia pode ser uma alternativa à utilização do petróleo líquido, pois além da existência de grandes reservas, a combustão dos resíduos de xisto eliminaria um problema atual de descarte dos resíduos.

Técnicas de conversão, como a combustão por meio de retorta, são aplicadas satisfatoriamente em alguns países. No Brasil, utiliza-se o Processo Petrosix, desenvolvido pela Petrobrás, processo pioneiro na utilização de retorta para a recuperação de óleo e gases de xisto, sendo apresentado com mais detalhes a seguir.

I.1.2 Processos de Conversão – Petrosix

A Petrobrás, em 1954, criou a Petrosix com o objetivo de aproveitar o xisto brasileiro como fonte de energia. Em 1967, foi iniciada a construção da Usina Protótipo de Iratí (UPI), em São Mateus do Sul – PR e, em 1972, produziu-se o primeiro óleo de xisto. Parte do processo está descrito na Figura I-3, sendo o interesse deste trabalho direcionado à retorta, onde o xisto betuminoso sofre sua decomposição.

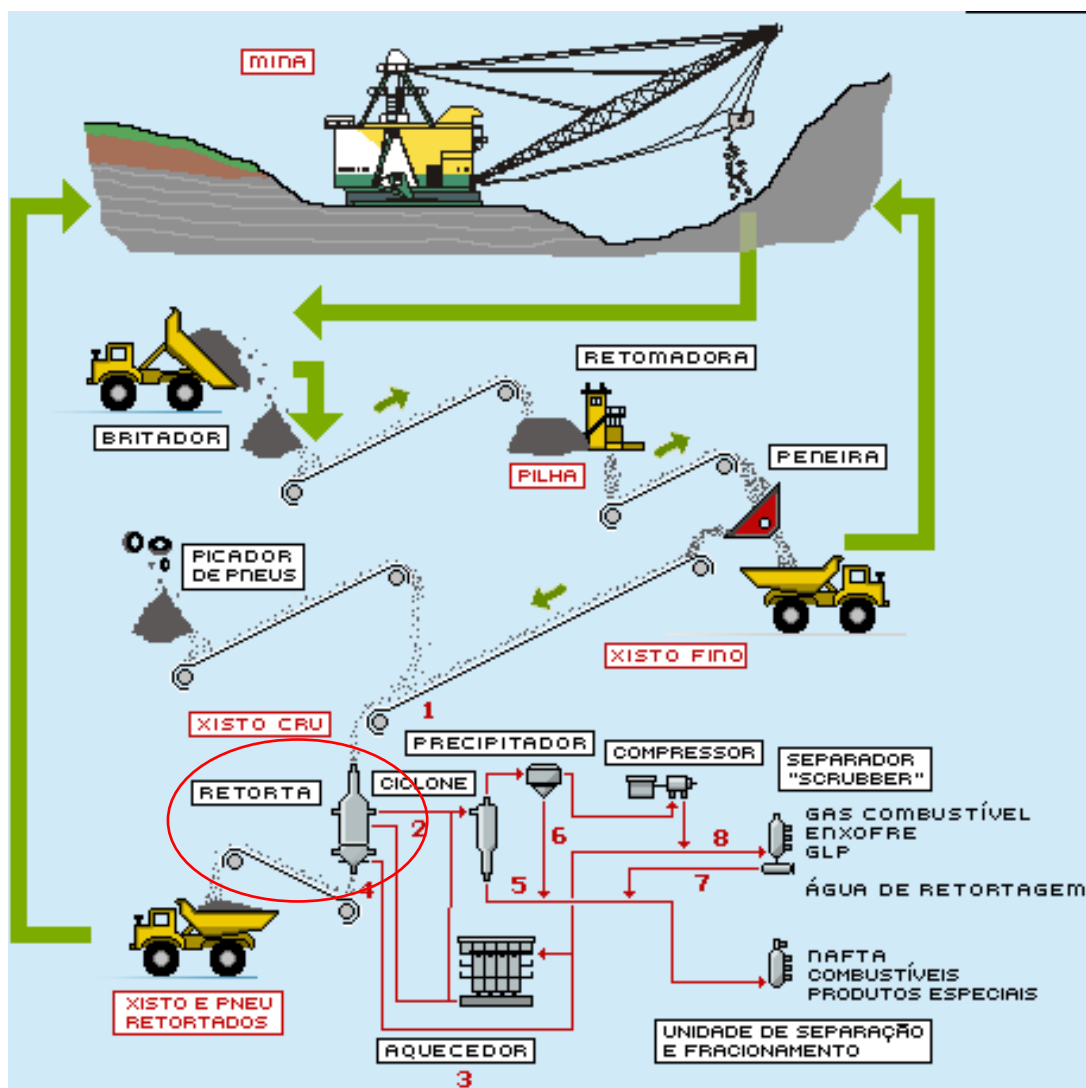


Figura I-3: Fluxograma parcial do processo Petrosix [9].

As principais etapas na produção do xisto betuminoso são:

- Os fragmentos de xisto são levados por uma correia a um reator cilíndrico vertical (retorta), para serem aquecidos a altas temperaturas;
- O xisto libera então, matéria orgânica em forma de óleo e gás;
- Em outra etapa é resfriado, o que resulta na condensação dos vapores de óleo, que, sob a forma de gotículas, são transportados para fora da retorta pelos gases;

- Os gases de xisto passam por outro processo de limpeza para a obtenção do óleo leve;
- O restante é encaminhado para a unidade de tratamento de gases, onde são produzidos gás combustível e gás liquefeito (GLP) e onde é feita a recuperação do enxofre.

Atualmente, no complexo industrial de beneficiamento em São Mateus do Sul, das 7.800 toneladas de xisto processados por dia, são gerados diariamente cerca de 480 toneladas de óleo combustível, 90 toneladas de nafta industrial, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito, 75 toneladas de enxofre, 300 m³ de subproduto líquido, 1.500 toneladas de xisto fino, 6.600 toneladas de subproduto sólido e 8.000 toneladas de calxisto [9].

I.2 Fontes Alternativas Renováveis

A energia renovável é aquela que é obtida de fontes naturais capazes de se regenerar, e, portanto, virtualmente inesgotáveis; ao contrário dos recursos não-renováveis. São conhecidas pela grande quantidade de energia que contêm, e por serem capazes de se regenerar por meios naturais. As principais fontes renováveis de energia são: energia solar, energia eólica, energia hidráulica, e a energia proveniente da matéria orgânica. Os combustíveis renováveis são combustíveis que usam como matéria – prima elementos renováveis para a natureza. Como exemplo, pode-se citar a biomassa, que será estudada com mais ênfase a seguir.

I.2.1 Biomassa

O termo biomassa compreende a matéria vegetal gerada pela fotossíntese e seus diversos produtos e subprodutos derivados, tais como florestas, culturas e resíduos agrícolas, dejetos animais e matéria orgânica contida nos rejeitos industriais e urbanos. Essa matéria contém a energia química acumulada através da transformação energética da radiação solar e pode ser diretamente liberada por meio da combustão, ou ser convertida, através de diferentes processos, em

produtos energéticos de natureza distinta, tais como: carvão vegetal, etanol, gases combustíveis e de síntese, óleos vegetais combustíveis entre outros.

Atualmente, com a grande dependência da indústria do petróleo, a biomassa vem sendo uma alternativa para a produção de energia, devido a sua alta densidade energética, facilidade de armazenamento, câmbio e transporte.

Contabilizando apenas os principais produtos agrícolas, que compreendem cerca de 90% da área plantada atual e 85% da produção física, pode-se estimar que a produção e oferta de resíduos de biomassa como fonte de energia primária, em 2005, no Brasil, foi de 558 milhões de toneladas em base seca, [10], conforme indicado na Tabela I-1.

Tabela I-1: Tipos de biomassa e a quantidade produzida em 10⁶ ton/ano [10].

	10 ⁶ t/ano	10 ⁶ bep/dia
TOTAL	558	4,24
Resíduos Agrícolas	478	3,54
Soja	185	1,25
Milho	176	1,43
Arroz (palha)	57	0,42
Cana-de-açúcar (palha)	60	0,44
Resíduos Agroindustriais	80	0,59
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	0,46
Arroz (casca)	2	0,02
Lixívia	13	0,08
Madeira	6	0,04

Merecem destaque os resíduos da cana, uma vez que cerca de 50% dessa biomassa, já se encontra disponível nas instalações industriais e, em 2005, somaram 118 milhões de toneladas em base seca, o equivalente a 900 mil barris de petróleo por dia [10].

A utilização do Etanol, derivado da cana-de-açúcar, como combustível veicular, foi um dos grandes avanços tecnológicos dos últimos anos e teve um papel decisivo no

Brasil com a instituição do PROALCOOL, em 1975, durante a crise do petróleo nos anos 70.

Atualmente, com os motores de combustão interna do tipo “flex fuel”, os mercados de álcool combustível ganharam novamente espaço no cenário energético.

Em relação à emissão de gases poluentes, os produtos da combustão de combustíveis fósseis nos escapamentos dos veículos, liberam muitos materiais voláteis compostos por vários gases nocivos ao meio ambiente, como o CH_4 , CO_2 e SO_2 , responsáveis pela diminuição da camada de ozônio, efeito estufa e chuvas ácidas. De acordo com [11], cerca de 75% das emissões de CO_2 nos últimos 20 anos, são resultados da combustão de combustíveis fósseis. Dessa forma, ocorrerá um aumento de 39% nas emissões de CO_2 até 2030, caso não ocorra mudanças significativas na matriz energética.

Sendo assim, o Brasil tem-se destacado por apresentar reduzidos índices de emissão comparativamente ao resto do mundo. Basicamente, isto se deve ao elevado percentual de participação de fontes renováveis de energia na matriz energética brasileira que, em 2005, foram responsáveis por 44,5% da oferta interna de energia no país [10].

Uma das fontes em atual ascensão, no que se diz respeito à redução de emissões de gases poluentes, é a biomassa da madeira. Por meio do ciclo do carbono, a biomassa estabelece um ciclo fechado: o CO_2 é capturado pelas plantações industriais na fotossíntese, o carbono é incorporado à biomassa e o oxigênio é liberado para a atmosfera. Outro fator importante é o baixo teor de enxofre presente na biomassa, que possui baixos índices de SO_x , [12].

De acordo com [13] os vegetais, utilizando sua capacidade fotossintética, fixam o CO_2 atmosférico, biossintetizando na forma de carboidratos, sendo, por fim, depositados na parede celular. Dessa forma, quando a biomassa entra em combustão, o carbono aprisionado anteriormente é liberado na forma de CO_2 , ocasionando em um balanço global de carbono na atmosfera igual a zero.

No Espírito Santo, a utilização da madeira na forma de eucalipto tem sido de fundamental importância para a produção de papel e celulose. No processo de

picagem, o eucalipto libera cascas (biomassa) que são separadas, tratadas e reaproveitadas, gerando energia para o processo.

A implantação do sistema de recuperação de biomassa possibilita atualmente, uma recuperação média de 36% da biomassa, representando 2,7%, em média, da madeira processada, com base no ano de 2000. Isso representa uma redução média de 44.250 ton./ano de resíduos a serem dispostos em aterro, [14]. Os principais processos de conversão da biomassa são mostrados de acordo com a Figura I-4.

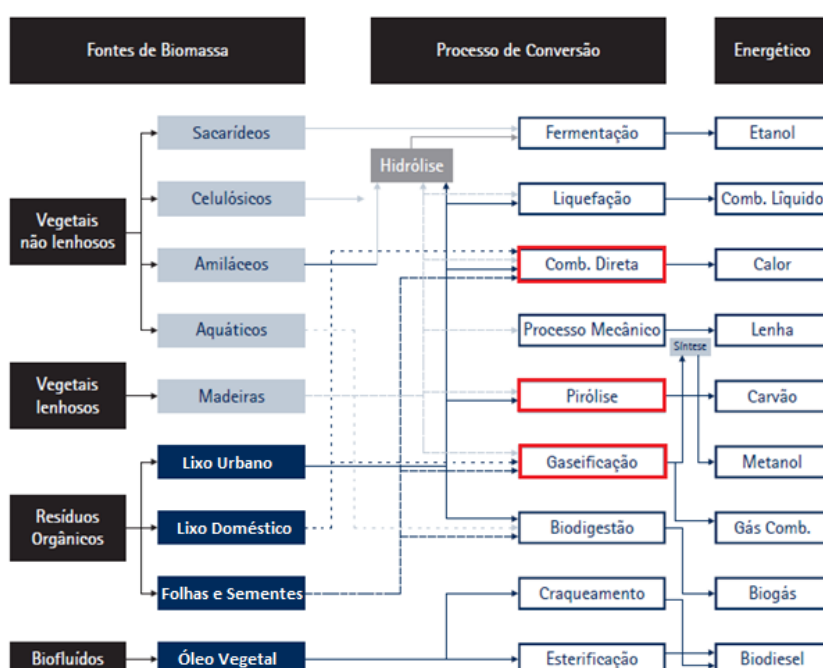


Figura I-4: Classificação dos recursos energéticos da biomassa [15].

Dentre estes processos, os termoquímicos são os de interesse para o presente trabalho e a fonte de biomassa utilizada será a madeira (vegetais lenhosos). Os processos de conversão abordados são: a combustão direta, o processo de pirólise e a gaseificação. No capítulo seguinte, encontram-se os principais caminhos reacionários referentes à combustão da madeira e xisto betuminoso.

Capítulo II Caminhos Reacionários

A decomposição térmica de partículas sólidas envolve complexas reações homogêneas (ocorrem em uma única fase) e heterogêneas (ocorrem em duas ou mais fases), endotérmicas (absorvem calor) e exotérmicas (liberam calor). Devido à complexidade dessas reações, a utilização de caminhos reacionários globais (reações simplificadas que utilizam poucos mecanismos de reação) é muito frequente. Porém, tais caminhos não são realísticos, ocasionando o não detalhamento relativo aos produtos gasosos gerados nos processos termoquímicos.

A seguir, será apresentado caminhos de reação referentes à madeira e ao xisto betuminoso.

II.1 Madeira

Anteriormente ao processo de combustão, a madeira passa por dois processos consecutivos que podem se superpor [16], ou seja, acontecem em conjunto: Secagem (denominada também como pré-aquecimento) e Pirólise. Na secagem, apenas processos físicos são envolvidos, tais como transferência de calor e massa. Alguns autores se referem ao processo de secagem como um processo de ignição simples, onde os estudos são focalizados apenas na superfície do corpo (madeira) para se obter uma estimativa do tempo em que os processos reativos (pirólise e combustão) começam a ocorrer [17-19].

Já o processo de pirólise, pode ser definido como uma decomposição térmica de materiais (madeira) contendo carbono que ocorre na ausência de oxigênio, onde acontecem diversos processos físico-químicos. De acordo com [20-21], o processo de pirólise da madeira, envolve complexas reações endotérmicas e exotérmicas, que podem afetar não somente a taxa de reação, mas também, o desenvolvimento de todo o processo de reação.

Com relação a essas complexas reações, [22] propõe uma estimativa do calor de reação total, Q , durante a pirólise da madeira, analisando a influência da lignina e da celulose com calores de reação endotérmicos e exotérmicos. De acordo com o

caminho reacionário apresentado pela Figura II-1, a madeira se decompõe em celulose e lignina. A celulose origina voláteis e carbono fixo, e a lignina, por sua vez, origina somente voláteis.

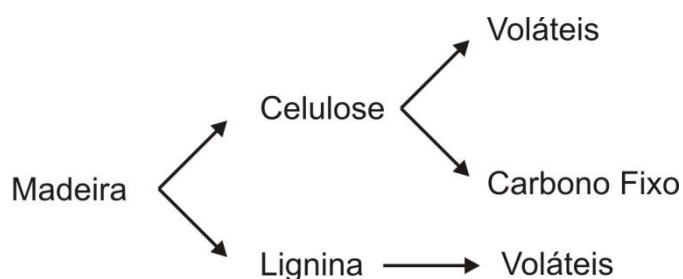


Figura II-1: Caminho de reação da decomposição da madeira apresentado por [22].

Em seus estudos sobre os fenômenos de transporte e cinética durante a pirólise de biomassa vegetal, [23] propôs o mecanismo de reação representado na Figura II-2.

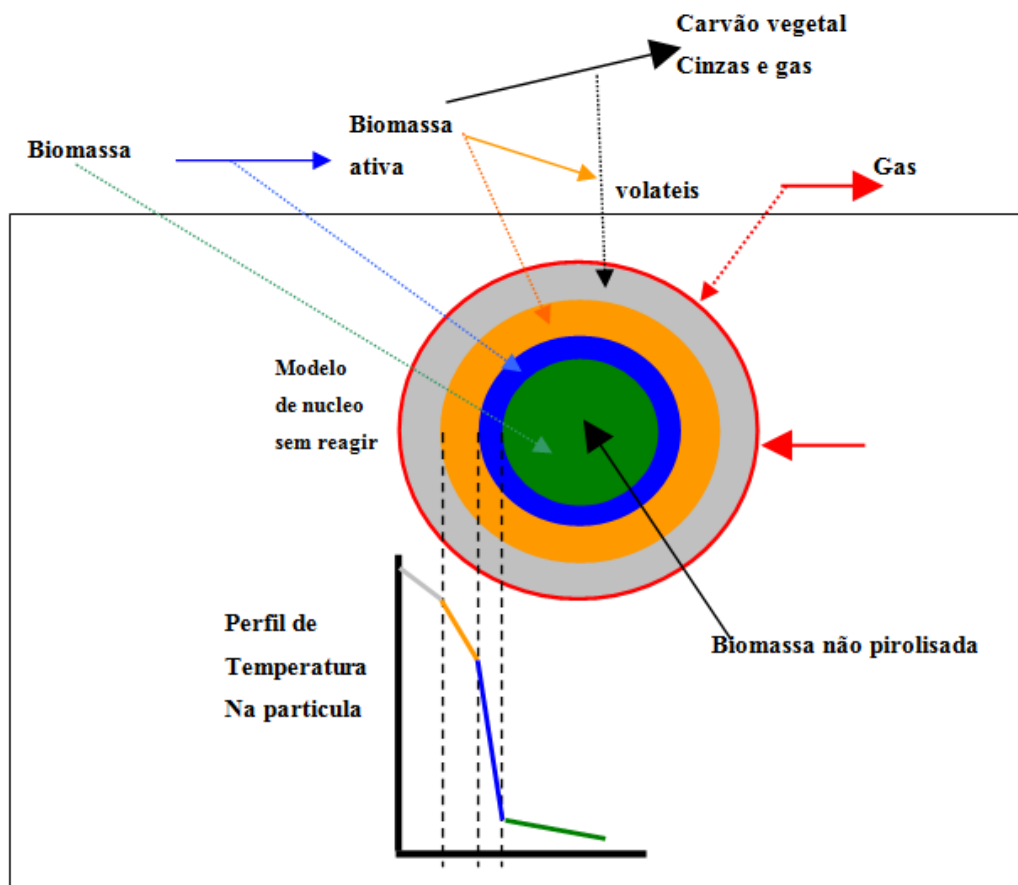


Figura II-2: Mecanismo de pirólise da madeira proposto por [23].

Segundo este mecanismo, a biomassa adquire um estado ativado antes de se converter em produtos, sendo que as moléculas se excitam durante suas interações ao serem expostas à radiações de elevada energia. Neste estado, a biomassa se degrada, dando origem a uma mistura de gases com componentes orgânicos e a um carvão vegetal reativo.

Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente do sólido, sofrendo reações secundárias posteriores, que ocorrem de forma homogênea na fase gasosa, e de forma heterogênea, sobre a superfície do carvão. Verifica-se também, a formação de alcatrão, o qual se pode transformar em produtos gasosos de acordo com as condições de operação no reator.

Utilizando um modelo cinético proposto por [24], [25] aborda uma modelagem de processos físicos e químicos da pirólise da madeira. A cinética química é bastante discutida, dando ênfase a modelos de distribuição de energia de ativação e mecanismos que tentam formar uma única espécie líquida ou gasosa.

Dessa forma, o modelo proposto por [24] é apresentado na Figura II-3.

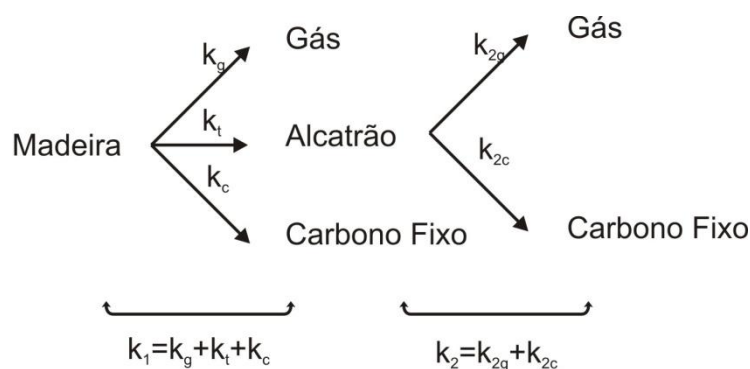


Figura II-3: Modelo de decomposição da madeira apresentado por [24].

Para prever os efeitos da condutividade térmica, temperatura do reator e tamanho de partícula, [26] utilizam o método de [27] descrito na Figura II-4. No mesmo ano, os autores utilizam o mesmo método para analisar o impacto do “Shrinkage” – encolhimento – na pirólise de partículas de biomassa. Um modelo numérico foi usado para examinar o tempo de pirólise, o rendimento do produto, o calor específico e o Número de Biot, considerando uma geometria cilíndrica.

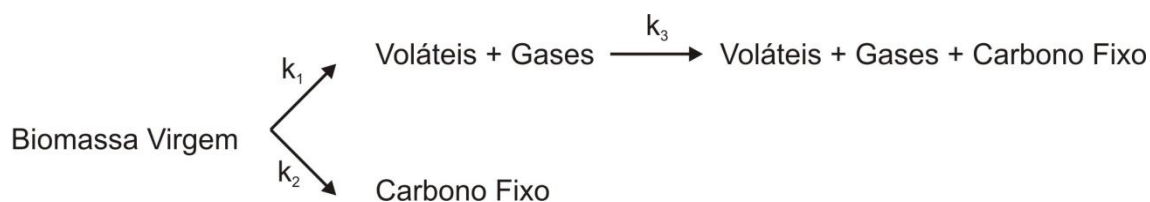


Figura II-4: Caminho de reação da biomassa virgem utilizado por [26].

Este modelo cinético indica que a biomassa se decompõe em substâncias voláteis, gases e carbono fixo. Os voláteis e gases podem reagir com mais carbono fixo formando composições diferentes.

Na Figura II-5, é apresentado o mecanismo de reação proposto por [28] para a pirólise da madeira impregnada com ácido fosfórico (H_3PO_4), formando carbono ativado. O processo ocorre de acordo com a primeira reação, onde a madeira é impregnada com ácido fosfórico originando água e um composto madeira/ácido fosfórico (M/AF). A segunda reação está relacionada com a evaporação da água. Em seguida, ocorre a decomposição do ácido fosfórico resultando em água e pentóxido de fósforo (P_2O_5), que se decompõe na reação subsequente. Na quinta reação, o composto madeira/ácido fosfórico se decompõe em carbono fixo e voláteis. Por fim, o carbono fixo reage originando gases.

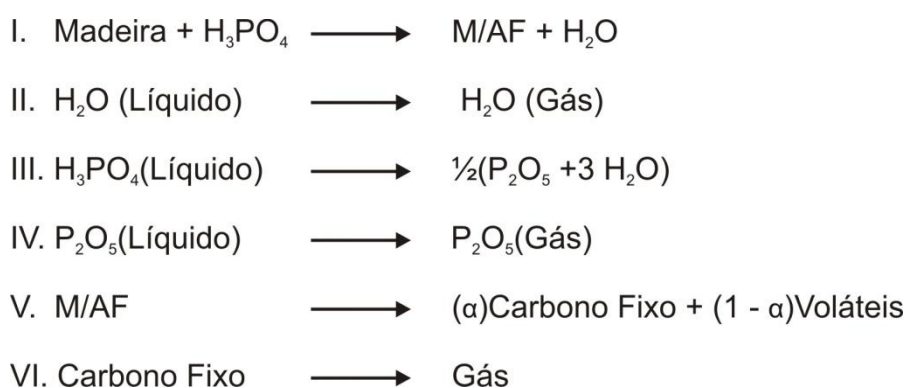


Figura II-5: Processo de decomposição da madeira impregnada com ácido fosfórico proposto por [28].

Na Figura II-6, é apresentado um caminho de reação proposto por [29], onde o material sólido é decomposto em gases e coque. Os autores desenvolveram um

modelo numérico que permite analisar a decomposição térmica de partículas de madeira (8 a 17 mm) devido à secagem e à pirólise.

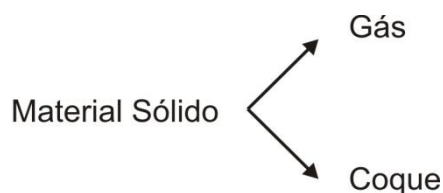


Figura II-6: Modelo reacionário proposto por [29].

O caminho reacionário proposto por [30] é descrito na Figura II-7. Nele, os autores propõem um modelo de encolhimento da partícula, juntamente com um modelo de pirólise de madeira, sendo a primeira reação de decomposição da madeira em carbono fixo. A segunda reação mostra a decomposição da madeira em voláteis.

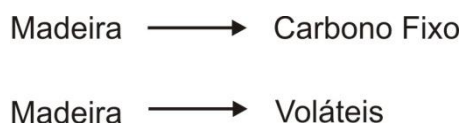


Figura II-7: Caminho reacionário proposto por [30].

Fazendo uma análise de um modelo de secagem, pirólise e oxidação do carbono fixo, o modelo proposto por [31], Figura II-8, envolve uma reação endotérmica de secagem e uma reação endotérmica global de pirólise.

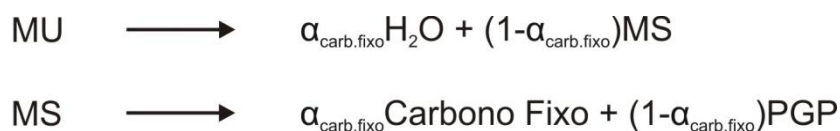


Figura II-8: Mecanismos endotérmicos e exotérmicos da decomposição da madeira proposto por [31].

Onde MU, MS e PGP representam a madeira úmida, a madeira seca e os produtos gasosos da pirólise, respectivamente.

Estes modelos citados, foram comparados a um modelo proposto por [32], Figura II-9, e aplicados a um código para simulação dos processos de secagem e pirólise de biomassa (Anexo A)¹ onde a primeira reação é referente à evaporação da água, e a reação subsequente, envolve a pirólise da madeira seca originando carbono fixo e voláteis.

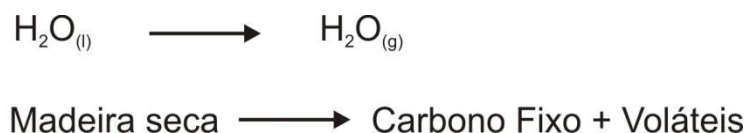


Figura II-9: Modelo de Secagem e Pirólise da madeira proposto por [32].

II.2 Xisto Betuminoso

A compreensão das propriedades termofísicas do xisto betuminoso são de crucial importância para o entendimento dos processos de extração, baseados na aplicação de calor para a pirólise da matéria orgânica.

Os mecanismos cinéticos de decomposição do querogênio do xisto betuminoso foram discutidos por [33], apresentados na Figura II-10, onde o autor fez uma revisão de vários caminhos reacionários presentes na literatura, dos quais dois são apresentados a seguir. No primeiro esquema, proposto por [34], o querogênio é decomposto em duas reações, onde a primeira origina betume, e, em seguida, origina óleo, gás e Carbono Fixo. Já no segundo caminho reacionário, [35] propôs a decomposição do querogênio em uma única reação, originando gás, betume e Carbono Fixo.

¹ Artigo publicado no ECOS 2010 – 23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, realizado em Lausanne, Suíça em 14 de Junho de 2010.

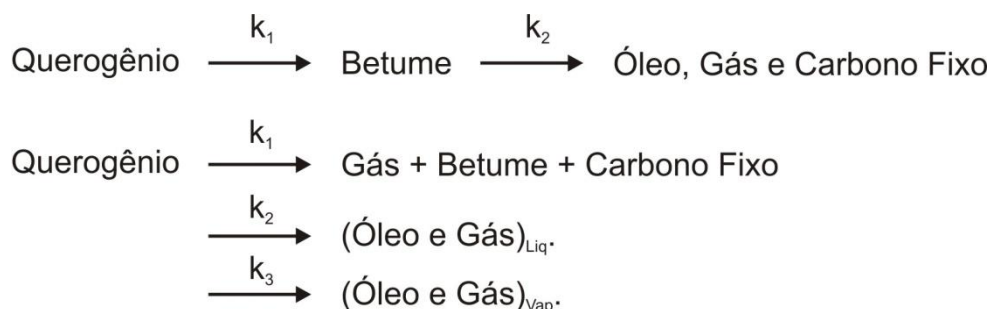


Figura II-10: Decomposição do querogênio proposto por [34-35].

O modelo utilizado por [36], Figura II-11, indica, na primeira reação, que o querogênio origina betume, óleo, gás e resíduo. Na segunda reação, betume origina óleo, gás e resíduo.

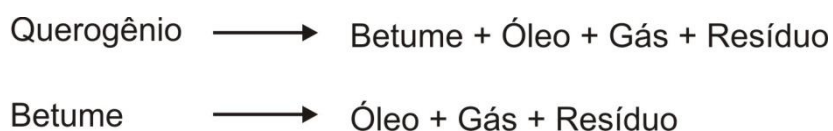


Figura II-11: Decomposição do querogênio e do betume proposto por [36].

Três reações para representar a decomposição do xisto betuminoso em um leito fixo foram propostas por [37] e apresentadas na Figura II-12.

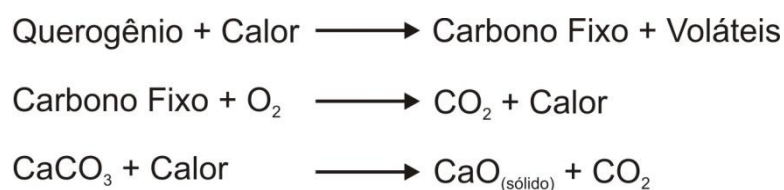


Figura II-12: Mecanismos de reação representando a decomposição do xisto betuminoso em um leito fixo proposto por [37].

Dessa forma, o querogênio, com adição de calor, é convertido em carbono fixo e gases voláteis, sendo então, depois oxidado formando CO_2 . A última reação está relacionada com a decarbonatação do carbonato de cálcio, dando origem ao óxido de cálcio e CO_2 .

Um novo e realístico caminho reacionário para a decomposição do xisto betuminoso, baseado em experimentos de combustão em leito fixo, foi proposto por [38] e apresentado na Figura II-13. A primeira reação corresponde à secagem do xisto, onde ocorre a evaporação da água a 150 ° C. A reação posterior, envolve a devolatilização da matéria orgânica, liberando material volátil e carbono. Esta reação ocorre entre 200 - 300 ° C. Parte desse carbono fixo é oxidado, produzindo CO e CO₂ na temperatura de 550 ° C. Finalmente, ocorre a decarbonatação térmica de CaCO₃ na faixa de temperatura de 800 - 1000 ° C.

Embora o autor tenha proposto reações reais acontecendo no processo de combustão, este caminho não pode ser ainda implementado em modelos numéricos, pois os parâmetros de Arrhenius não foram determinados. Desta forma, este caminho foi considerado neste trabalho para proposição futura do uso de problemas inversos aplicados na estimação de parâmetros cinéticos (Anexo B)².

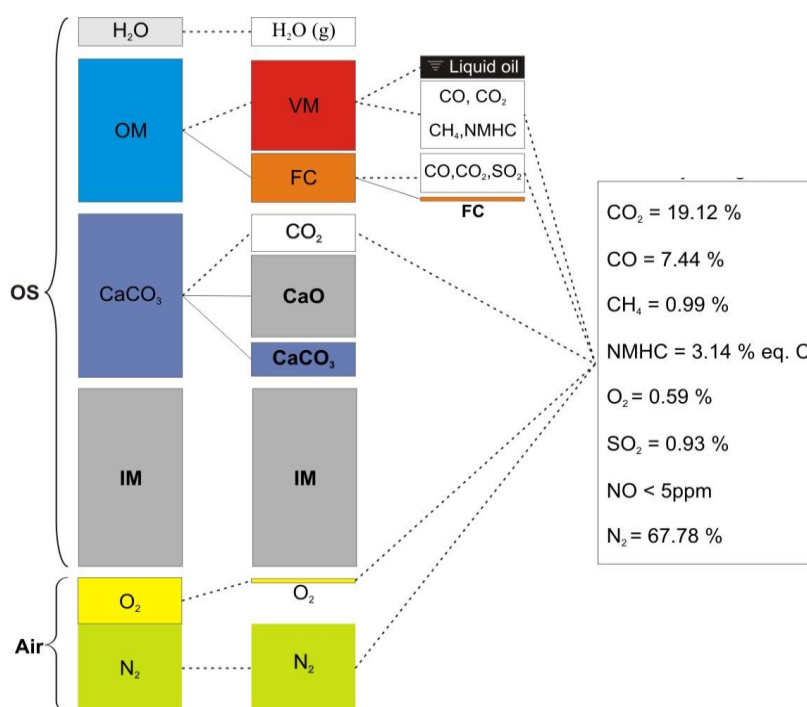


Figura II-13: Processo de conversão do xisto betuminoso proposto por [38], onde IM, VM, OM e FC são, respectivamente, Matéria Inerte, Material Volátil, Matéria Orgânica e Carbono Fixo.

² Resumo extendido aceito para apresentação no ENCIT 2010 – 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering – Uberlândia, Minas Gerais, Brasil em 5 a 10 de Dezembro.

A proposta de novos caminhos reacionários é uma tarefa árdua. A complexidade está relacionada com os diferentes tipos de reações químicas que participam do processo. Sendo assim, caminhos reacionários mais realísticos consideram uma quantidade maior de reações químicas e, conseqüentemente, um maior número de parâmetros a serem estimados.

O capítulo seguinte retrata a construção de um código numérico para a estimação desses parâmetros, apresentando o modelo cinético adotado neste trabalho juntamente com o método de estimação adotado.

Capítulo III Estimação de Parâmetros Cinéticos

A estimação dos parâmetros cinéticos é de fundamental importância para os mecanismos de reação envolvidos nos processos termoquímicos. Tais mecanismos são aplicados no desenvolvimento de soluções numéricas para o estudo da transferência de calor nos processos industriais (Pirólise, Gaseificação, Retorta, etc).

Os modelos numéricos em questão são baseados nos parâmetros de Arrhenius, gerando uma curva de perda de massa ou taxa de reação da partícula sólida.

Dessa forma, a velocidade de uma reação química depende, dentre outras coisas, das condições experimentais como as concentrações das substâncias, a pressão, a temperatura e a presença de um catalisador, devendo variar em função do tempo, sendo mais lenta à medida que a substância reacionária for consumida [39]. A Equação (III-1) descreve o consumo de reagente em função do tempo, indicando a velocidade da taxa de reação do sólido.

$$\frac{dY}{dt} = -k \cdot f(Y) \quad (\text{III-1})$$

Onde Y é a fração mássica do sólido, $f(Y)$ depende do mecanismo de decomposição e k é a constante de Arrhenius, definida pela Equação (III-2).

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{III-2})$$

Sendo A , o fator de frequência, E , a energia de ativação, R , a constante dos gases ideais e T , a temperatura.

Segundo [40], a energia de ativação pode ser definida com uma quantidade mínima de energia que as moléculas devem possuir para reagir, transformando os reagentes em produtos. Assim, a energia de ativação é a diferença entre a energia necessária para ativar a reação e o nível de energia dos reagentes, sendo que o calor gerado

na reação é a diferença entre o nível de energia dos reagentes e o nível de energia dos produtos, de acordo com a Figura III-1.

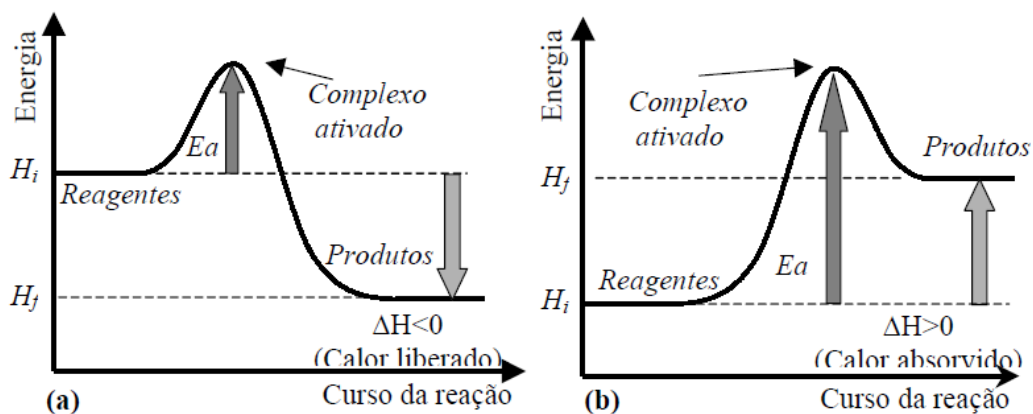


Figura III-1: Perfil de energia durante reações [41].

(a) Reação exotérmica (b) reação endotérmica.

O fator de frequência traduz o número de colisões e a probabilidade de que elas possuam uma orientação favorável para que ocorra a reação com átomos convenientemente posicionados para formar novas ligações [41].

Dessa forma, utilizando os conceitos apresentados, o modelo cinético utilizado neste trabalho será apresentado a seguir.

III.1 Modelo Cinético Adotado

O modelo cinético utilizado foi desenvolvido por [28] e apresentado na Figura II-5. Para não prejudicar o entendimento do processo, o caminho reacionário referente a essa figura, será repetido na Figura III-2.

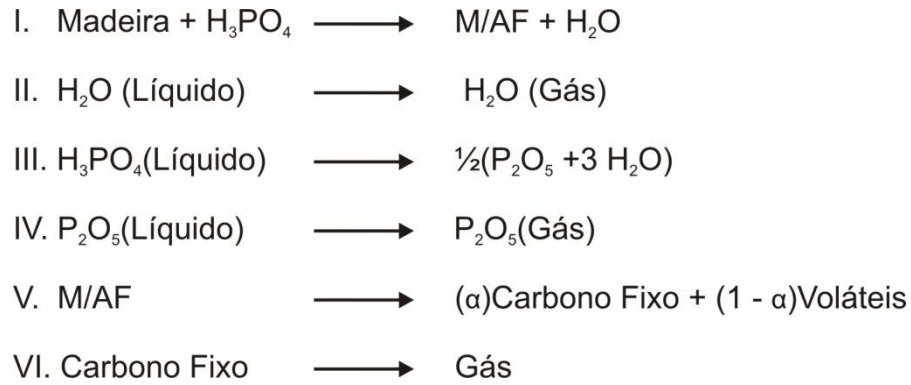


Figura III-2: Caminho Reacionário referente à combustão da madeira impregnada com ácido fosfórico proposta por [28].

Por meio deste caminho, é possível descrever as equações diferenciais parciais de primeira ordem, referentes ao processo de pirólise da madeira impregnada com ácido fosfórico, Equações (III-3 – III-9).

$$\frac{dY_{H_2O}}{dt} = -k_2 \cdot Y_{H_2O} + \frac{3}{2} \cdot k_3 \frac{MM_{H_2O}}{MM_{H_3PO_4}} \cdot Y_{H_3PO_4} \quad (III-3)$$

$$\frac{dY_{H_3PO_4}}{dt} = -k_3 \cdot Y_{H_3PO_4} \quad (III-4)$$

$$\frac{dY_{P_2O_5}}{dt} = -k_4 \cdot Y_{P_2O_5} + \frac{1}{2} \cdot k_3 \frac{MM_{P_2O_5}}{MM_{H_3PO_4}} \cdot Y_{H_3PO_4} \quad (III-5)$$

$$\frac{dY_{M/AF}}{dt} = -k_5 \cdot Y_{M/AF} \quad (III-6)$$

$$\frac{dY_{Carb.Fixo}}{dt} = \alpha \frac{MM_{Carb.Fixo}}{MM_{M/AF}} k_5 \cdot Y_{M/AF} - k_6 \cdot Y_{Carb.Fixo} \quad (III-7)$$

$$Y = Y_{H_2O} + Y_{H_3PO_4} + Y_{P_2O_5} + Y_{M/AF} + Y_{Carb.Fixo} \quad (III-8)$$

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R.T}\right) \quad (\text{III-9})$$

Tais equações descrevem a taxa de reação de cada espécie do modelo reacionário apresentado, onde Y_i corresponde a massa normalizada, MM corresponde a massa molar e k é a equação de Arrhenius com os parâmetros A e E , a serem estimados para cada reação. A fração mássica inicial de cada espécie é apresentada na Tabela III-1.

Tabela III-1: Fração Mássica Inicial para cada espécie [28].

Fração Mássica Inicial	Massa Normalizada
Y_{H_2O}	0,121
$Y_{H_3PO_4}$	0,419
$Y_{\text{Carb.Fixo}}$	0,462

A seguir, os métodos de estimação de parâmetros cinéticos serão apresentados com mais detalhes.

III.2 Métodos de Estimação de Parâmetros Cinéticos

Para a estimação dos parâmetros de Arrhenius, vários métodos são objetos de estudo, dentre os quais, os principais e mais utilizados são os métodos gráficos [42-43], a aproximação numérica, [44], os algoritmos genéticos [45] e os problemas inversos [46]; este último será adotado neste trabalho.

III.2.1 Métodos Gráficos e Aproximação Numérica

Os métodos gráficos e a aproximação numérica utilizam aproximações logarítmicas para calcular a energia de ativação e o fator de frequência. Além disso, utilizam um

caminho de reação global, Figura III-3, onde somente o estado inicial e final é representado, sem descrever as reações intermediárias que ocorrem no processo.



Figura III-3: Esquema de um modelo de reação global.

Para análise de um conjunto de reações acontecendo sequencialmente, paralelamente, e/ou por superposição, os métodos citados anteriormente não são eficientes, sendo então, necessário a utilização de métodos mais robustos, como os algoritmos genéticos e os problemas inversos.

III.2.2 Algoritmo Genético

Um algoritmo genético (AG) é um método de busca heurística – aproximação das soluções dos problemas, que não seguem um percurso claro, mas se baseia na intuição e nas circunstâncias, a fim de gerar conhecimento novo - que imita os princípios da adaptação biológica. É baseado na mecânica darwiniana da teoria da sobrevivência do mais apto. Em um AG, as soluções representam os indivíduos em uma população que evolui com o tempo em um determinado ambiente. No caso da cinética química, a solução ou indivíduo é um conjunto de valores dos parâmetros cinéticos, e o meio ambiente consiste na formulação matemática do problema e resultados experimentais de Termogravimetria (TG), [45], técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

III.2.3 Problemas Inversos

Os problemas inversos são utilizados para casos onde pelo menos um dos parâmetros não é conhecido. Os dados obtidos em análises inversas não são exatos, contendo erros de medição, sendo, portanto, uma solução estimada. Para casos em que todos os parâmetros são conhecidos o problema é dito direto, [47].

Problemas inversos são resolvidos por meio da estimação dos parâmetros ou com aproximação de funções de estimação, minimizando a função objetivo.

A função objetivo, ou também chamada de função resíduo, utiliza o princípio dos mínimos quadrados, sendo definida de acordo com a Equação (III-10).

$$S(P) = \sum_{i=1}^N [Y(t_i) - M(t_i)]^2 \quad (\text{III-10})$$

Onde Y é a fração mássica medida, M é a massa estimada, t_i é tempo de análise, N é o número de medições efetuadas e P é o parâmetro de interesse a ser estimado. Utilizando a forma vetorial a Equação (III-10) pode ser representada pela Equação (III-11).

$$S(P) = [Y - M(P)]^T [Y - M(P)] \quad (\text{III-11})$$

Onde $Y^T = [Y_1, Y_2, \dots, Y_N]$ é o vetor de massa medida, $M^T(P) = [M_1(P), M_2(P), \dots, M_N(P)]$ é o vetor de massa estimada e $P = [P_1, P_2, \dots, P_N]$ são os parâmetros a serem estimados.

A solução do vetor P é encontrada pelo processo iterativo representado pela Equação (III-12).

$$P^{(k+1)} = P^{(k)} + [(J^{(k)})^T J^{(k)} + \mu^{(k)} \Omega^{(k)}]^{-1} (J^{(k)})^T [Y - M(P^{(k)})] \quad (\text{III-12})$$

Onde k define o número de iterações, J representa a matriz de sensibilidade, avaliada a cada iteração k , sendo definida pela Equação (III-13) e $\mu\Omega$ é o fator de suavização, onde μ é o coeficiente de suavização e Ω é a matriz diagonal.

$$J = \left[\frac{\partial M^T(P)}{\partial P} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial M_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial M_1}{\partial p_m} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \frac{\partial M_N}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial M_N}{\partial p_m} \end{bmatrix} \quad (\text{III-13})$$

Para a resolução desse processo iterativo, utiliza-se o método de Levenberg – Marquardt, método que minimiza por meio de mínimos quadrados a função objetivo, analisando a estimação dos parâmetros cinéticos. Existem várias variações do método de Levenberg – Marquardt na literatura, onde a utilizada neste trabalho é apresentada no algoritmo da Figura III-4.

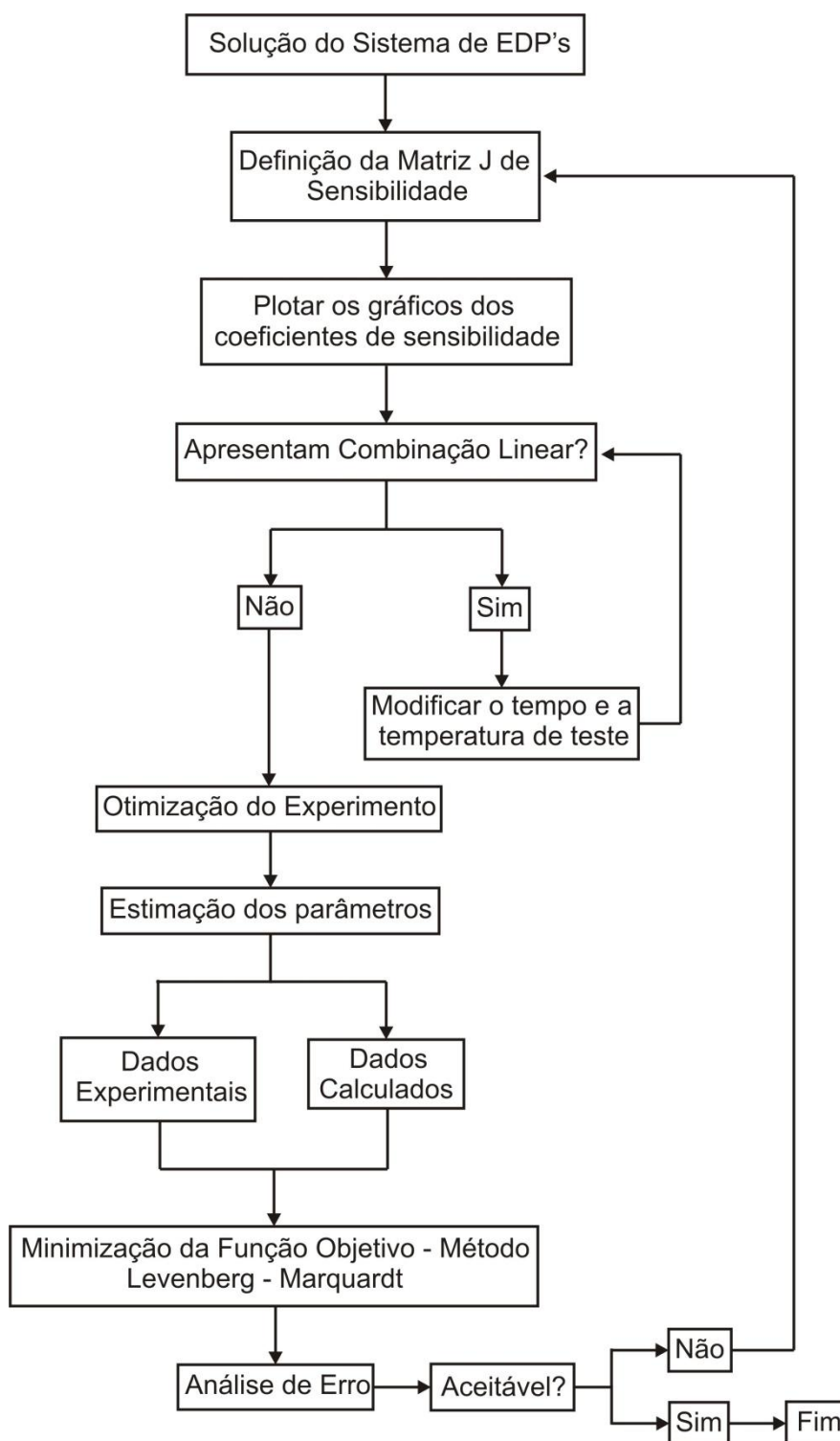


Figura III-4: Algoritmo que representa o Método de Levenberg – Marquardt.

O primeiro passo é a solução do sistema de Equações Diferenciais Parciais (EDP), Equações (III), para analisar o comportamento da curva de perda de massa. Em seguida, a matriz J de sensibilidade composta pelos coeficientes de sensibilidade é

definida. Caso as EDP's tenham uma solução numérica, a derivada da massa com relação aos parâmetros (conhecido como coeficiente de sensibilidade) deve ser aproximada pela definição de derivada, apresentada na Equação (III-14), onde:

$$J_P = \frac{m_{(p+\Delta p, t)} - m_{(p, t)}}{\Delta p} \quad (\text{III-14})$$

Sendo P o parâmetro de interesse.

Para que a comparação da ordem de grandeza dos coeficientes de sensibilidade dos vários parâmetros seja a mesma, é importante adimensionalizá-los, multiplicando J pelo valor do parâmetro de interesse, Equação (III-15), isto é:

$$J_P = p \frac{m_{(p+\Delta p, t)} - m_{(p, t)}}{\partial p} \quad (\text{III-15})$$

Sendo assim, faz-se a análise de sensibilidade dos coeficientes, sendo importante para a determinação da localização dos sensores para a realização das medidas. No caso deste trabalho, é importante para a determinação da temperatura usada no teste, pois existem combinações de tempo e temperatura na qual a curva de perda de massa apresenta um sinal, ou uma resposta maior, o que facilita o processo de estimação dos parâmetros.

Dessa maneira, a primeira etapa é fazer os gráficos referentes às curvas dos coeficientes de sensibilidade, e analisar se eles apresentam ou não combinação linear. Caso o formato do gráfico apresente alguma evidência que indique uma combinação linear (dependência entre os parâmetros de Arrhenius estudados - A e E), a determinação destes para a combinação de tempo e temperatura será difícil ou apresentará um erro grande. Caso isso aconteça, altera-se essa combinação reduzindo ou aumentando o tempo de experimento, assim como a temperatura do teste.

A partir da análise de sensibilidade, faz-se a otimização do experimento analisando o determinante da matriz $J^T J$. Esse procedimento é de extrema importância, pois, por meio dele, define-se a melhor temperatura para se estimar o parâmetro. Quanto maior for o determinante, mais “Bem-Posto” é o problema, ou seja, melhor será a estimação dos parâmetros analisados.

Depois de analisado o determinante da matriz de sensibilidade, o próximo passo é fazer a estimação dos parâmetros, entrando com dados experimentais para a validação dos resultados.

A caracterização do comportamento térmico por técnicas termo-analíticas como a análise térmica diferencial (DTA), [48], e a termogravimetria (TG), [33], para materiais que são termicamente ativos, são utilizadas para gerar os dados experimentais.

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A Figura III-5 mostra um experimento de Termogravimetria (TG). A curva representada pela sigla DTG indica a derivada da termogravimetria. A DTG é utilizada para capturar todas as reações que acontecem no processo. Cada pico nesta curva indica uma reação, podendo ser verificada pela mudança de comportamento da curva de TG.

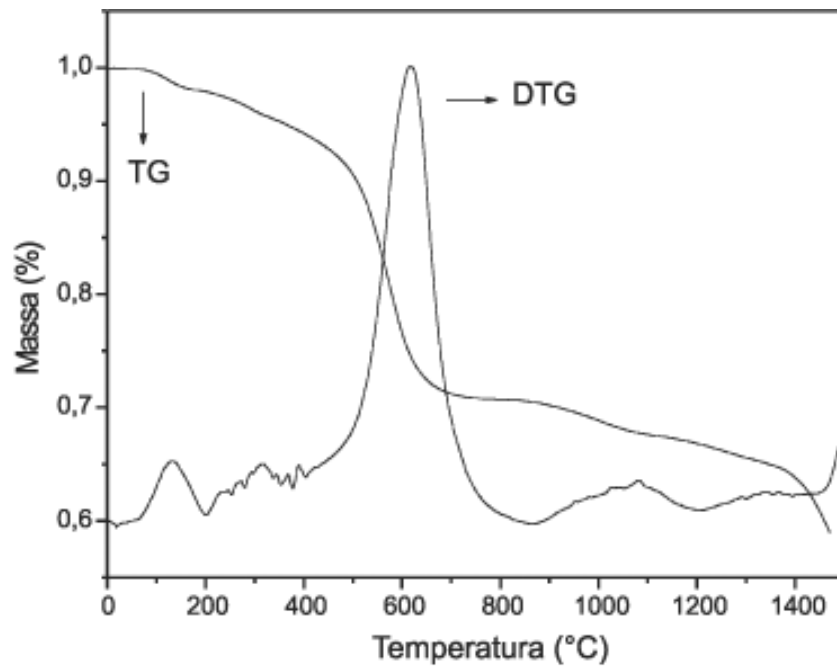


Figura III-5: Curva Termogravimétrica [49].

Por fim, utiliza-se então o método de Levenberg – Marquardt para minimizar a função objetivo, estimando os parâmetros em análise (A e E) e calculando o erro na estimação dos parâmetros, juntamente com as incertezas e o desvio padrão de cada parâmetro estimado, de acordo com as Equações (III-16) a (III-18) .

$$E = J^T J . \sigma^2 \quad (\text{III-16})$$

$$\sigma = \sqrt{E} \quad (\text{III-17})$$

$$I = 2,576 . \sigma \quad (\text{III-18})$$

Onde E , σ e I são, respectivamente, o erro, o desvio padrão e a incerteza na estimação dos parâmetros.

Dessa forma, os resultados obtidos por meio desse método são apresentados a seguir.

Capítulo IV Resultados e Discussão

Apresentam-se neste capítulo os resultados encontrados para a estimação dos parâmetros cinéticos aplicando o método de Levenberg – Marquardt para problemas inversos. Tais resultados foram obtidos utilizando o software MATHEMATICA, onde, por meio deste, um código foi desenvolvido e aplicado para o modelo cinético proposto por [28]. A metodologia de apresentação dos resultados conterà gráficos de taxa de reação referentes à resolução das equações diferenciais parciais, análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos, otimização do processo com a análise do determinante da matriz de sensibilidade e a estimação dos parâmetros comparada com dados experimentais.

IV.1 Resolução das Equações Diferenciais Parciais (EDP's)

A resolução das equações diferenciais parciais, Equações (III), indica a taxa de reação ou velocidade de perda de massa de cada espécie a ser analisada. Por meio dela, é feita a estimação dos parâmetros cinéticos, sendo comparada com os resultados experimentais propostos por [28] para a validação do código. A Figura IV-1 mostra a taxa de reação das espécies de H_3PO_4 , H_2O , P_2O_5 , M/AF, Carbono Fixo e a taxa de reação total, analisando todo o processo para uma taxa de aquecimento da partícula de $20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$, utilizando os parâmetros estimados por [28].

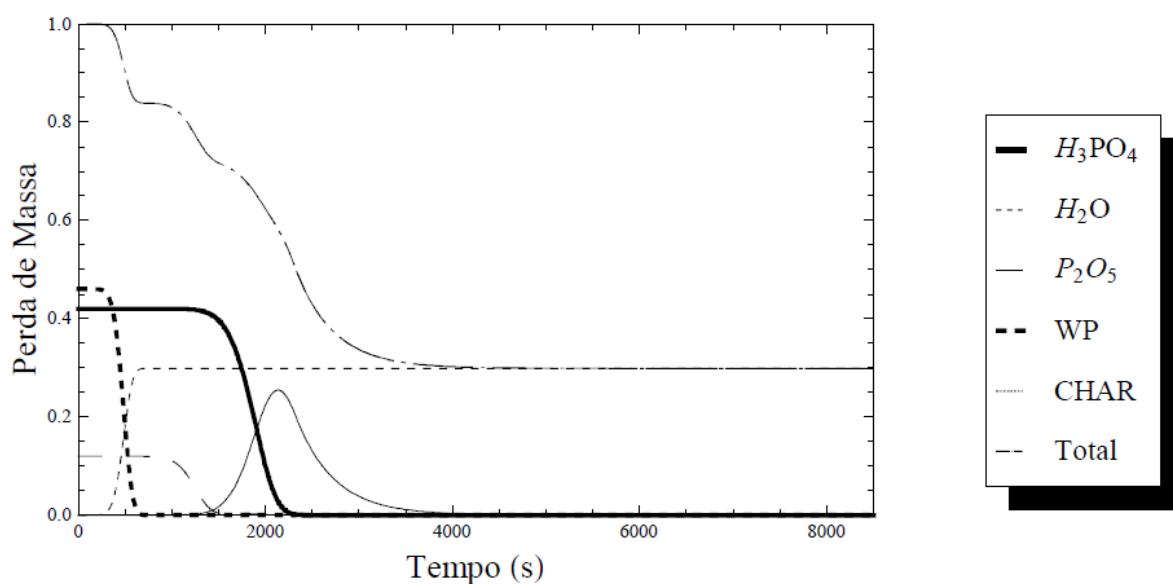


Figura IV-1: Taxa de reação de todas as espécies que participam do processo.

O processo se inicia com a evaporação da água presente na madeira. O tempo de processo para esta reação é elevado, ocorrendo em até 2.000 segundos. Em seguida, ocorre a reação de decomposição do H_3PO_4 . Tal decomposição, acontece em um tempo de processo parecido com a da água, 2.250 segundos, aproximadamente. A reação seguinte surge no instante final de destruição do H_3PO_4 , aproximadamente 2.250 segundos, com a criação de P_2O_5 , sendo destruído em seguida, próximo dos 4.000 segundos. O processo continua com a decomposição do composto madeira/ácido fosfórico (M/AF) que acontece em um tempo relativamente curto, ou seja, 520 segundos, aproximadamente. Por fim, ocorre o surgimento de carbono fixo, relacionado com a equação de decomposição do M/AF. Percebe-se que o carbono fixo permanece constante até o fim do processo, não sendo destruído. A taxa de reação total envolve todas as espécies, existindo uma coerência nos resultados, sendo que, no final, resta somente a quantidade de carbono fixo criado.

IV.2 Análise de Sensibilidade

A sensibilidade térmica de uma reação é indicada pela energia de ativação. Sendo assim, quanto maior a energia de ativação, mais estável termicamente será o componente sob o efeito do aumento da temperatura.

A análise de sensibilidade dos parâmetros a serem estimados é importante para verificar a qualidade de estimação, ou seja, analisar qual parâmetro será melhor estimado. Uma maior sensibilidade implica em uma fácil estimação do parâmetro analisado, pois a minimização da função objetivo será menos trabalhosa, sendo, portanto, mais fácil de encontrar um mínimo.

Entretanto, um pequeno valor na magnitude da matriz de sensibilidade J indica grandes mudanças nos valores de um parâmetro P qualquer a ser estimado, resultando em pequenas mudanças nos valores de uma massa M qualquer. A estimação dos parâmetros será extremamente difícil nesse caso, porque, basicamente os mesmo valores de M poderão ser obtidos para uma ampla gama de valores de P . Quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos, $\det[J^T J] \sim 0$, o problema inverso é chamado “mal-posto”, ou seja, de difícil estimação, sendo $\det$ o determinante da matriz $J^T J$. Uma outra maneira de $\det[J^T J]$ ser nulo é se alguma coluna de J for expressa como uma combinação linear de outra coluna. Dessa forma, é desejável que os coeficientes de sensibilidade sejam linearmente independentes com alta magnitude facilitando a estimação.

A Figura IV-2 mostra a sensibilidade dos parâmetros A_2 e E_2 . Nota-se que a sensibilidade do parâmetro E_2 é maior que a sensibilidade do parâmetro A_2 . Neste caso, o parâmetro E_2 poderá ser melhor estimado, apresentando um erro menor.

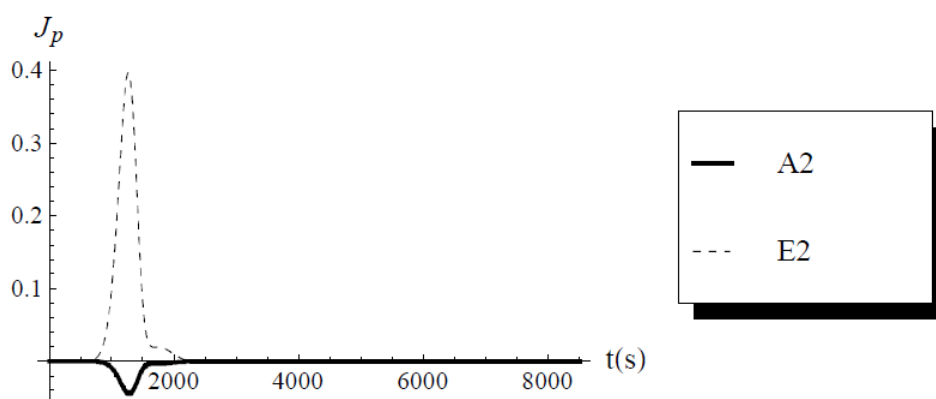


Figura IV-2: Sensibilidade para os parâmetros A_2 e E_2 .

O mesmo ocorre para a Figura IV-3, a Figura IV-4, a Figura IV-5 e a Figura IV-6. Em se tratando da correlação existente entre os parâmetros nas equações, as sensibilidades de A_3 e E_3 , Figura IV-3 e A_5 e E_5 , Figura IV-5, são maiores em comparação aos outros parâmetros, logo, a estimação de ambos poderá ser efetuada com menos dificuldade. Apesar da sensibilidade dos parâmetros A_4 e E_4 apresentar um valor alto, Figura IV-4, a estimação dos parâmetros pode ser difícil devido ao acoplamento da equação referente ao P_2O_5 , que depende de outros parâmetros (A_3 e E_3).

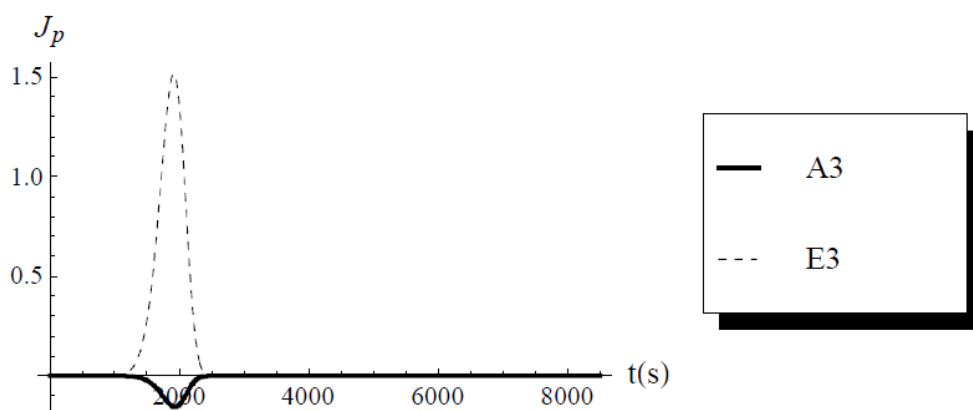


Figura IV-3: Sensibilidade dos parâmetros A_3 e E_3 .

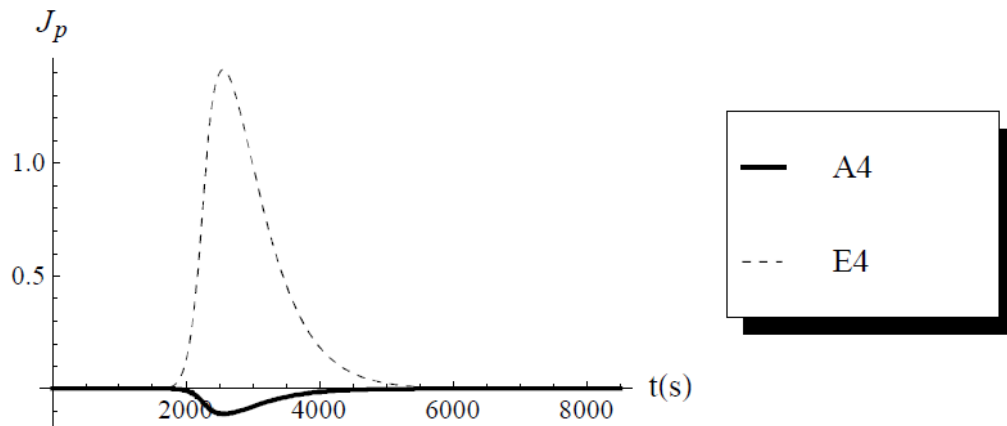


Figura IV-4: Sensibilidade para os parâmetros A_4 e E_4 .

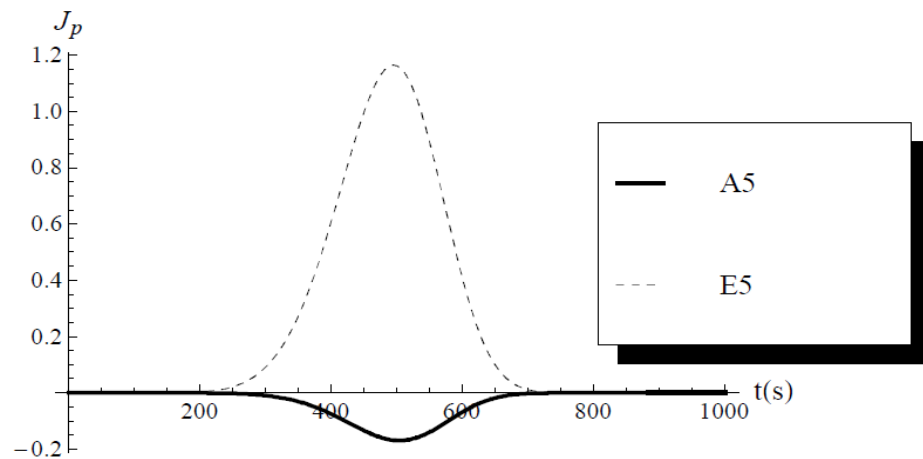


Figura IV-5: Sensibilidade para os parâmetros A_5 e E_5 .

Já para a curva de sensibilidade dos parâmetros A_6 e E_6 , Figura IV-6, a mesma apresentou um comportamento diferente das demais. O valor da sensibilidade é bem próximo de zero, podendo ocorrer uma grande dificuldade na estimação desses parâmetros. Nesse caso, utiliza-se a adimensionalização dos coeficientes de sensibilidade, multiplicando J_{p6} pelos parâmetros a serem analisados (A_6 e E_6). Como E_6 possui uma ordem de grandeza maior que A_6 , a curva de sensibilidade referente a este parâmetro não é visível, Figura IV-7. Dessa forma, a estimação para ambos será efetuada com mais facilidade, sendo o E_6 melhor estimado que o A_6 devido à curva de sensibilidade.

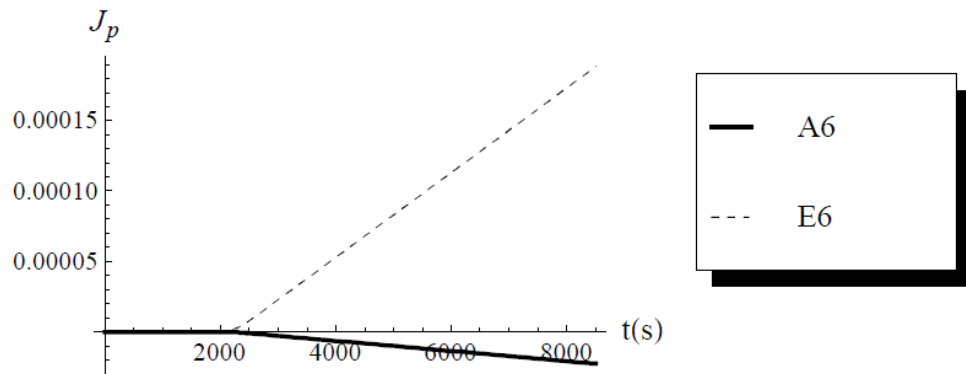


Figura IV-6: Sensibilidade para os parâmetros A_6 e E_6 .

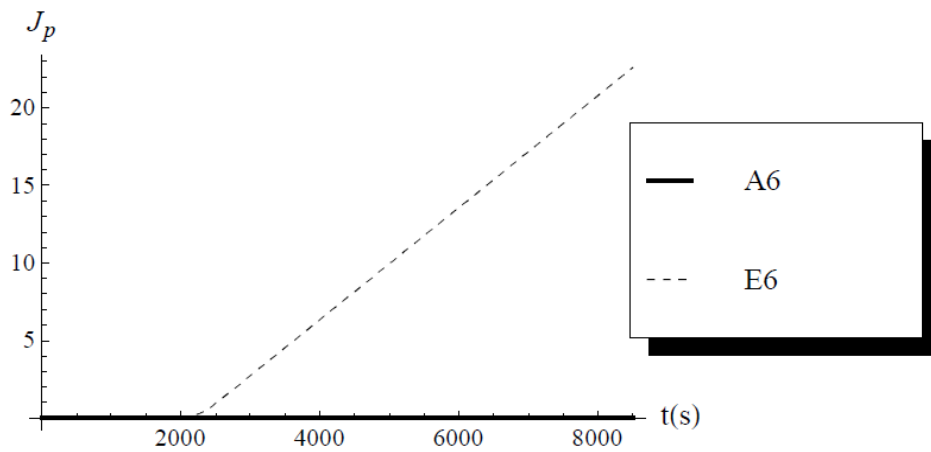


Figura IV-7: Sensibilidade para os parâmetros A_6 e E_6 após a adimensionalização.

Sendo assim, a otimização do processo a seguir mostrará a influência do determinante da matriz $J^T J$ na estimação dos parâmetros.

IV.3 Otimização do Processo

A otimização do processo envolve a análise do determinante da matriz $J^T J$. Essa matriz é formada pelas colunas, sendo a derivada da massa em relação aos parâmetros (J_A e J_E) e as linhas sendo as medidas experimentais. A análise do determinante da matriz $J^T J$ é importante para verificar o passo no tempo do experimento, encontrando o tempo máximo em que o determinante não mais apresenta um aumento significativo. Sendo assim, quanto maior o determinante, melhor é a estimação do parâmetro. Isso acontece devido a condição de não-

singularidade da matriz, ou seja, $\det[J^T J] \neq 0$. Se o determinante da matriz $J^T J$ for zero ou um número muito pequeno, os parâmetros não podem ser estimados por processos iterativos, [47].

A análise do determinante serve não somente para determinar o passo no tempo de experimento, mas também, para verificar se a frequência de aquisição das medidas é suficiente para estimar os parâmetros de forma adequada. Outra importância está relacionada com a estimação dos parâmetros em diferentes temperaturas. Quando não se conhece a temperatura em que os parâmetros serão estimados, podem-se escolher algumas temperaturas e calcular o determinante da matriz $J^T J$, verificando a magnitude, sendo a melhor temperatura aquela em que o determinante for maior. No caso deste trabalho, não foi necessário encontrar uma melhor temperatura para a estimação, sendo usado o perfil de temperatura proposto por [28] para uma taxa de aquecimento da partícula de 20 °C / min, apresentada na Figura IV-8.

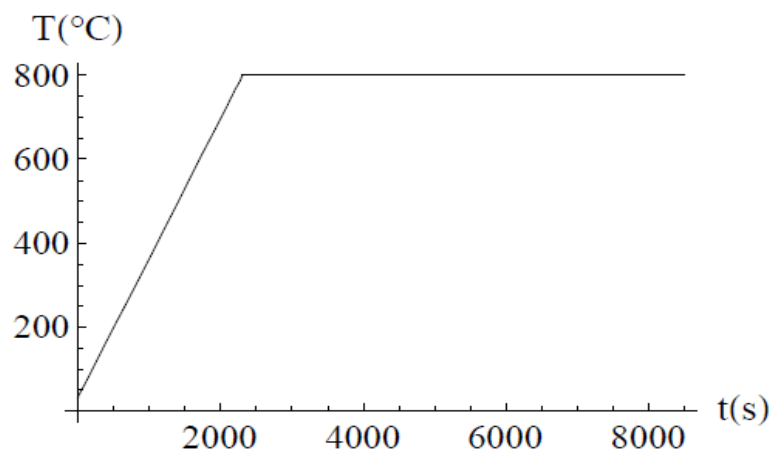


Figura IV-8: Perfil de temperatura devido a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

As Figuras abaixo, mostram o comportamento do determinante da matriz $J^T J$, analisando os parâmetros A e E separadamente e juntos para cada equação. Para os parâmetros A_2 e E_2 , Figura IV-9, A_3 e E_3 , Figura IV-10 e A_5 e E_5 , Figura IV-12, percebe-se uma coerência na ordem de grandeza dos determinantes. Porém, para a Figura IV-11, o determinante apresenta um valor mais baixo, podendo gerar uma estimação dos parâmetros mais difícil, como visto na análise de sensibilidade.

Em se tratando de passo no tempo, o determinante da Figura IV-9 convergiu em aproximadamente 13 passos. Essa análise é importante para verificar a frequência de aquisição dos dados experimentais, ou seja, quantas medidas experimentais são necessárias para a convergência do determinante.

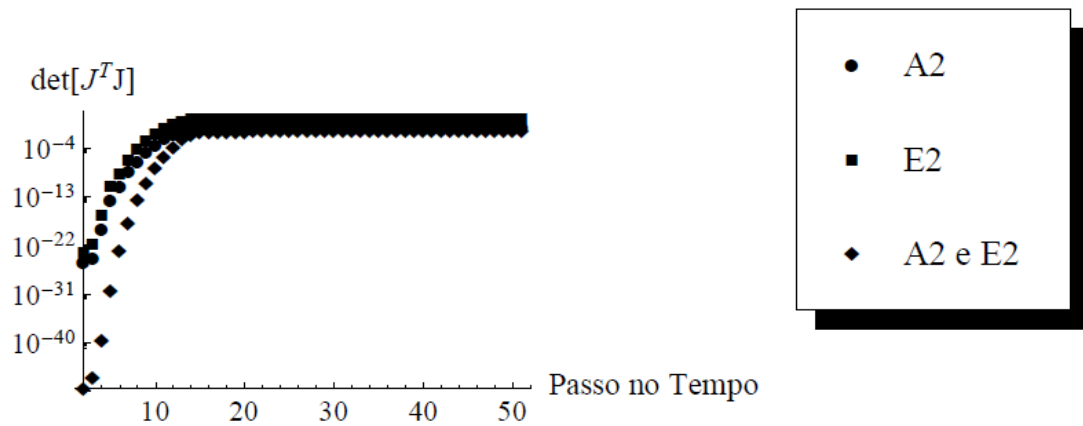


Figura IV-9: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_2 e E_2 .

Para a Figura IV-10, observa-se que o determinante demorou 40 passos de tempo para convergir e para a Figura IV-11, 22 passos no tempo, aproximadamente. Já para a Figura IV-12, o mesmo convergiu em aproximadamente 12 passos no tempo.

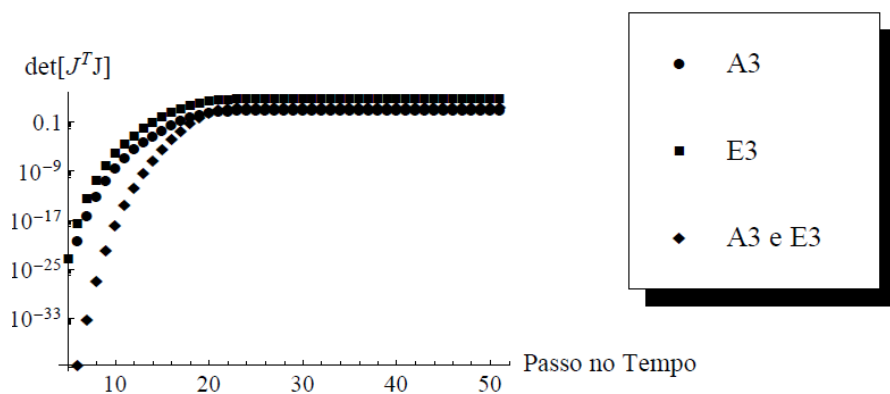


Figura IV-10: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_3 e E_3 .

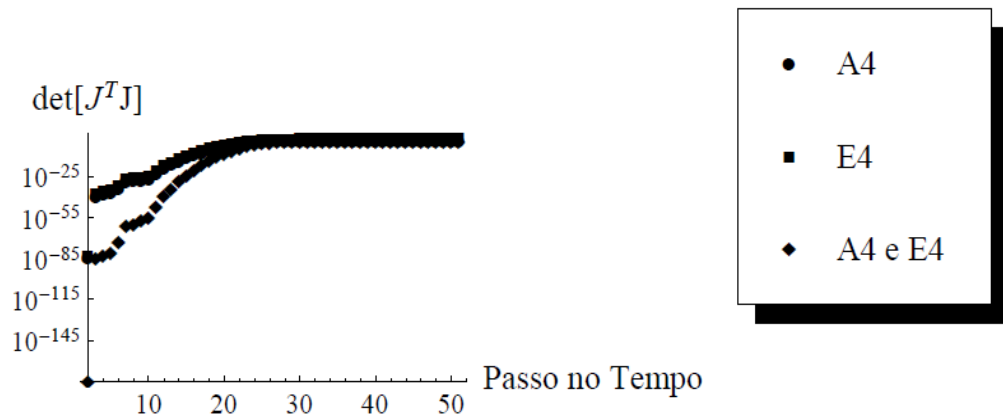


Figura IV-11: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_4 e E_4 .

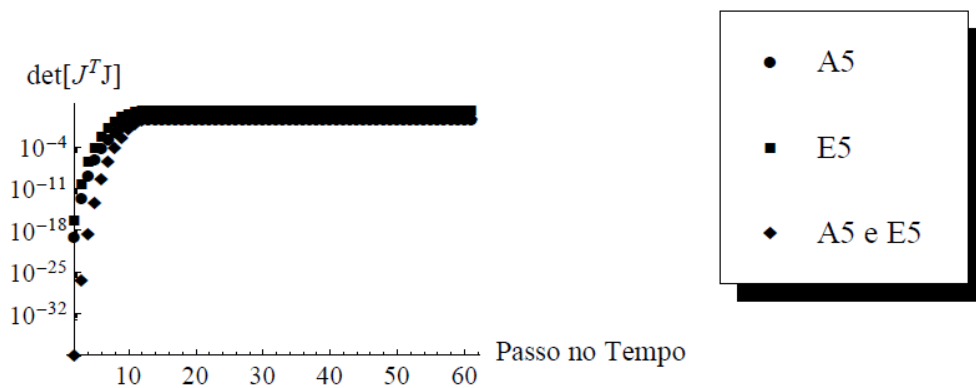


Figura IV-12: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_5 e E_5 .

Com relação a análise dos parâmetros juntos ou separadamente, observa-se na Figura IV-13, antes da adimensionalização do coeficiente de sensibilidade, como o condicionamento do determinante da matriz $J^T J$ é muito mais baixo quando os dois parâmetros são estimados juntos. Isto significa que a estimativa de cada parâmetro separadamente pode ser mais fácil que os dois juntos. Após a adimensionalização dos coeficientes de sensibilidade, Figura IV-14, percebe-se um aumento significativo do determinante, facilitando a estimação dos parâmetros em questão. Para as demais figuras, a estimação dos parâmetros separadamente é um pouco mais vantajosa, porém apresenta-se na mesma ordem de grandeza da análise, sendo feita em conjunto. Observa-se também, que a estimativa de E_6 é mais precisa que a estimativa de A_6 , Figura IV-13, pois o condicionamento da matriz é ligeiramente

maior. Porém, as curvas apresentam uma leve inclinação, não sendo um resultado totalmente convergido, necessitando de uma análise mais apurada. Já para a Figura IV-14, a estimação para o E_6 ainda é melhor que a do A_6 , que se iguala a estimação em conjunto dos parâmetros.

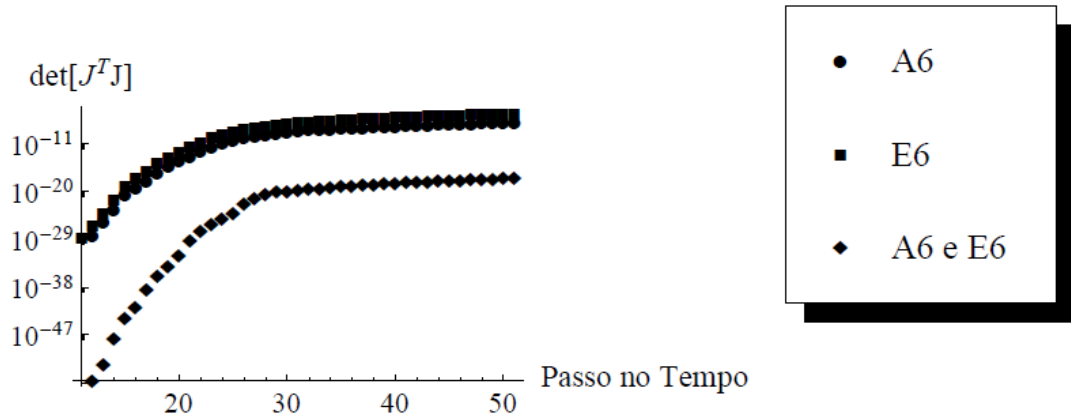


Figura IV-13: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_6 e E_6 .

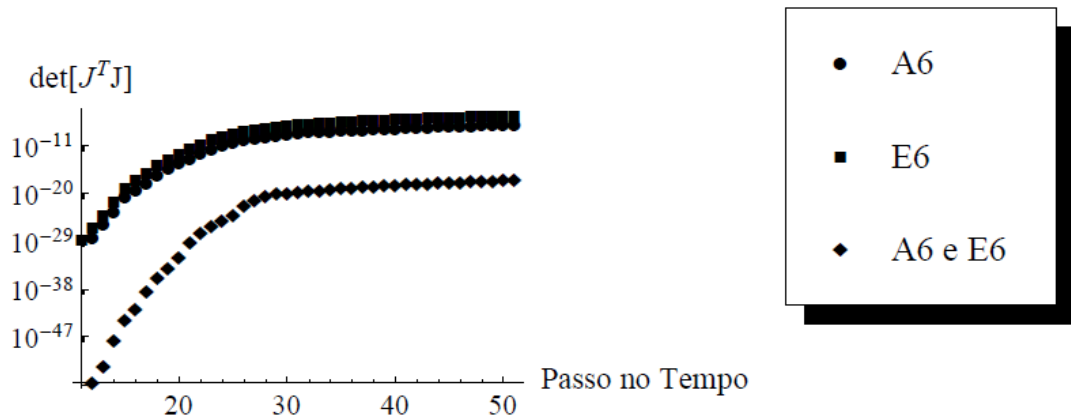


Figura IV-14: Determinante da matriz $J^T J$ para os parâmetros A_6 e E_6 após a adimensionalização da sensibilidade.

A estimação dos parâmetros usando o método de Levenberg – Marquardt será apresentada a seguir em detalhes, com a minimização da função objetivo e comparação dos resultados com os encontrados na literatura.

IV.4 Estimação dos Parâmetros

A estimação dos parâmetros referente à equação de Arrhenius para as espécies, se inicia com a comparação entre os resultados experimentais propostos por [28] e os resultados iniciais, relativos à suposição (“chute”) inicial, Figura IV-15 à Figura IV-19. Observa-se uma grande diferença entre tais resultados, indicando que a suposição inicial para cada parâmetro não foi satisfatória.

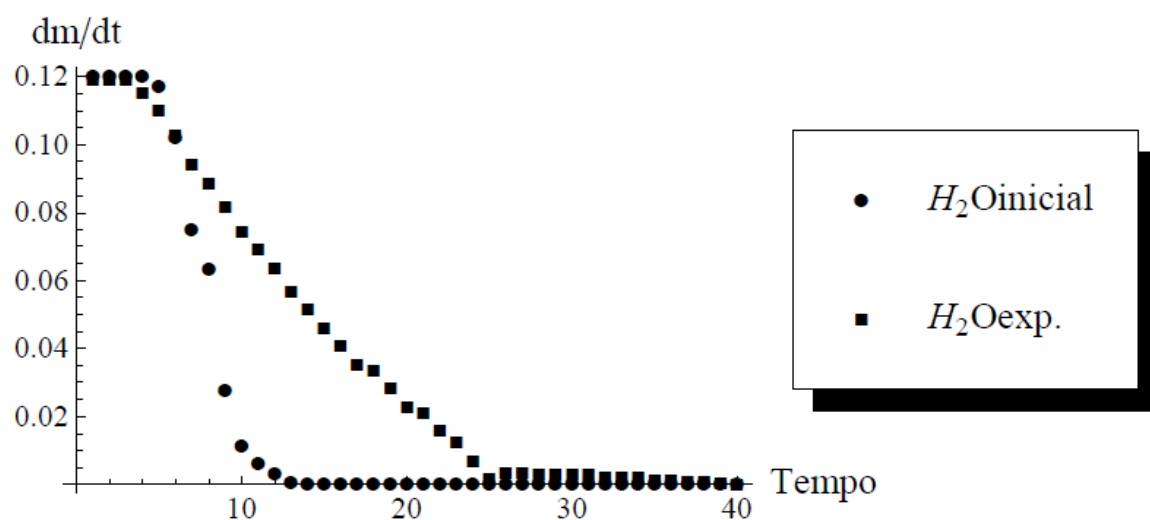


Figura IV-15: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para H_2O .

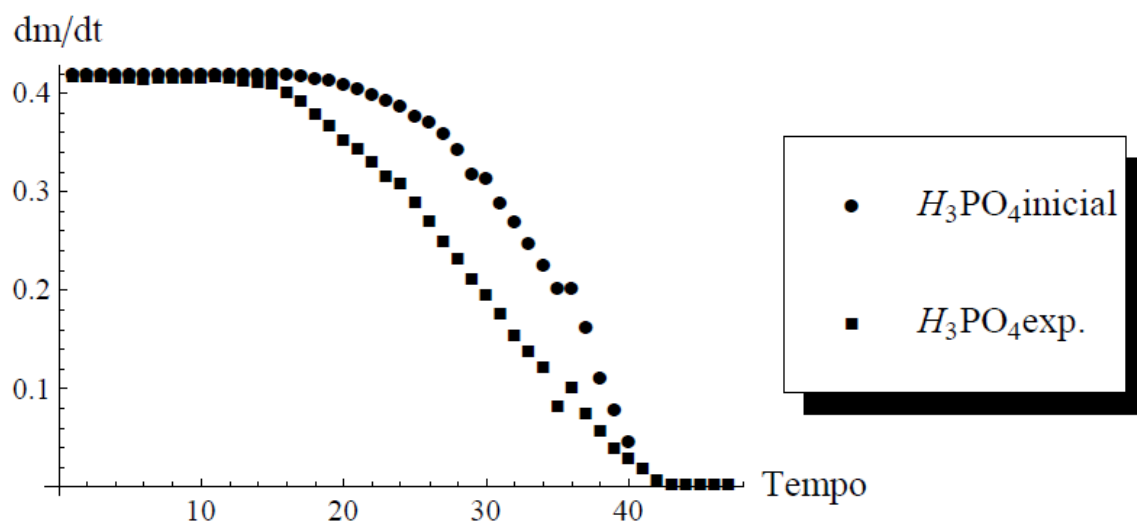


Figura IV-16: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para H_3PO_4 .

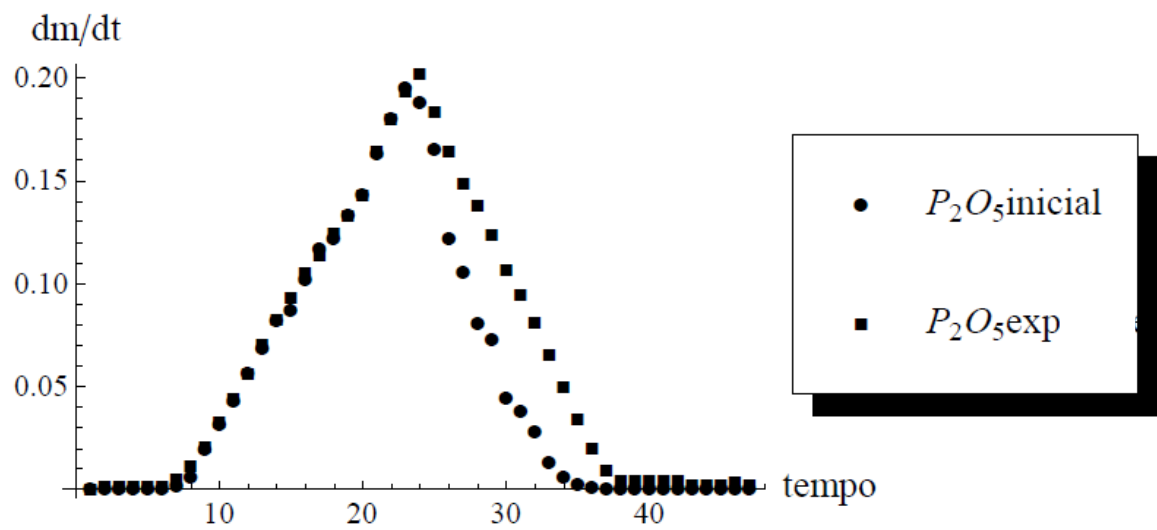


Figura IV-17: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para P_2O_5 .

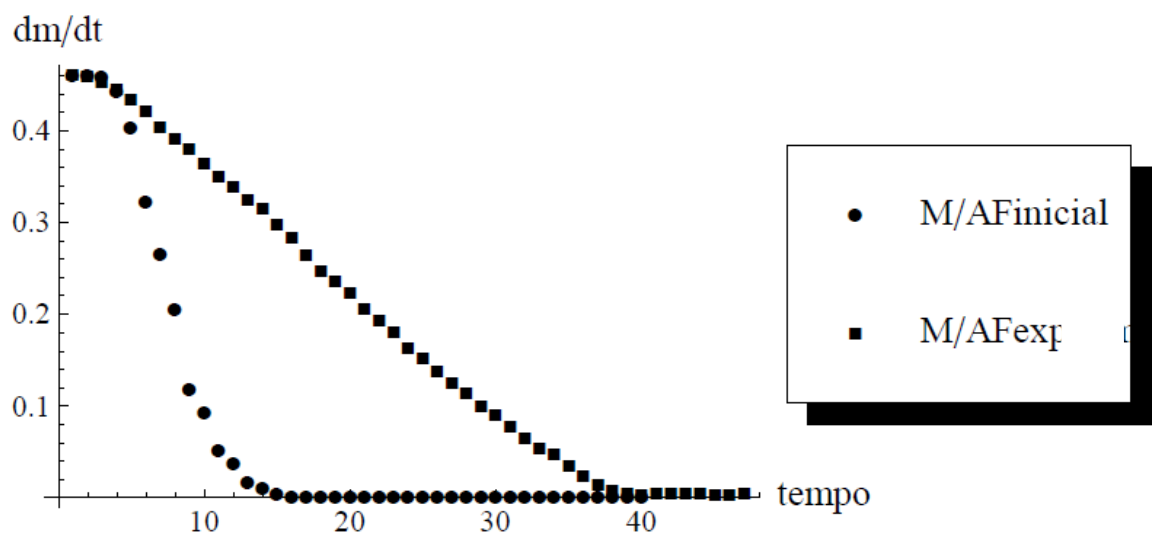


Figura IV-18: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para M/AF.

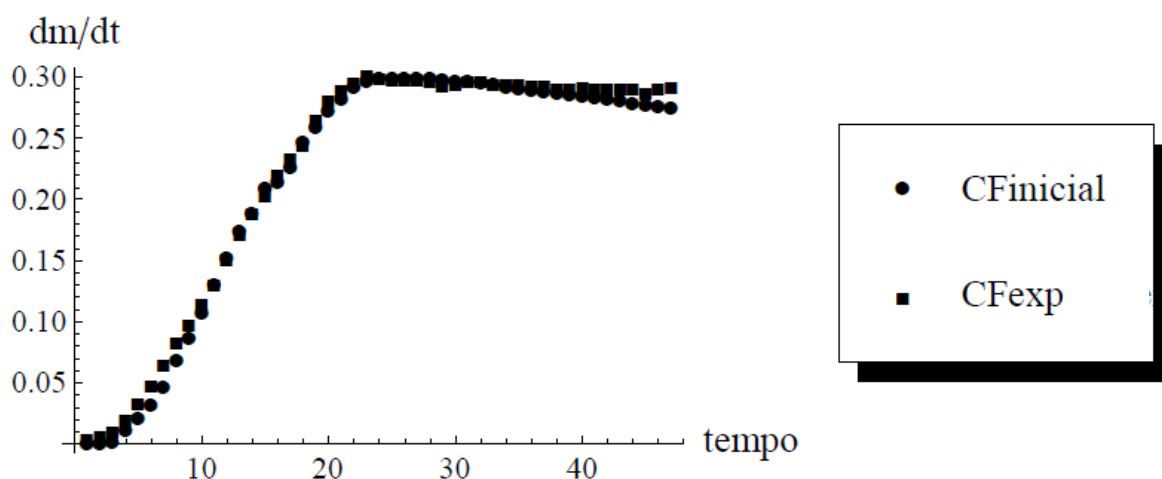


Figura IV-19: Comparação dos resultados iniciais e experimentais para o Carbono Fixo.

Dessa forma, é necessário verificar a melhor combinação entre os parâmetros A e E , onde a função objetivo atinge um mínimo. Assim, é possível fazer uma suposição mais precisa e evitar um esforço computacional desnecessário. As Figuras IV-20 à Figura IV-24, mostram o comportamento 3D da função objetivo para cada parâmetro a ser estimado, onde as setas nas regiões mais escuras indicam uma faixa de valores de A e E em que a função objetivo pode ser minimizada.

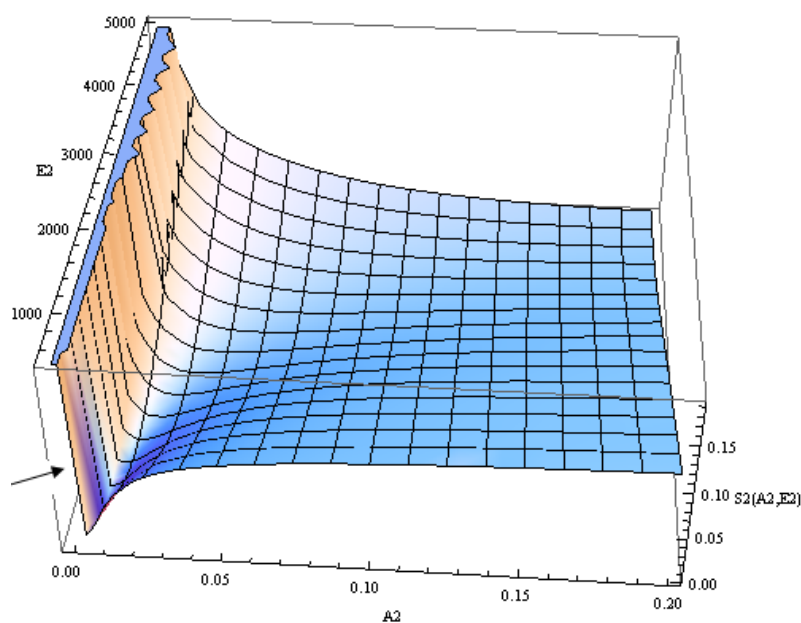


Figura IV-20: Comportamento da função objetivo para H_2O .

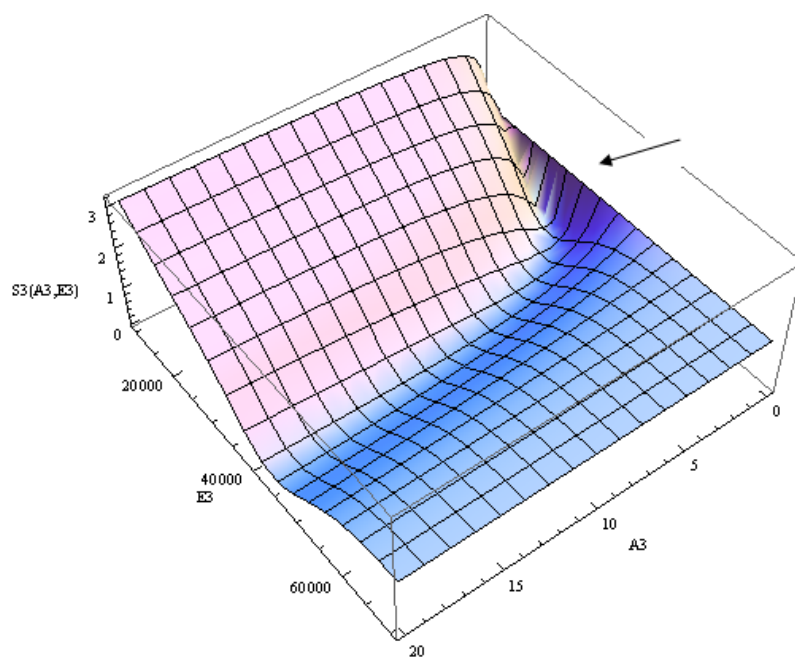


Figura IV-21: Comportamento da função objetivo para H_3PO_4 .

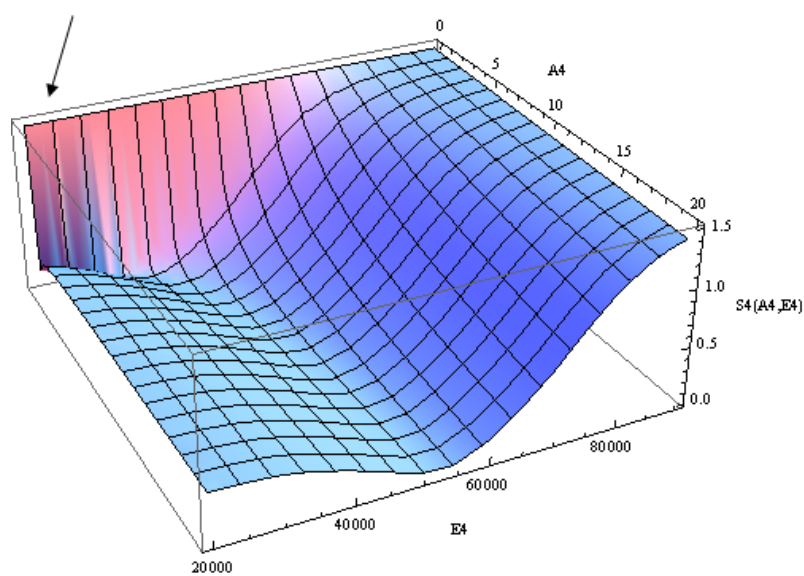


Figura IV-22: Comportamento da função objetivo para P_2O_5 .

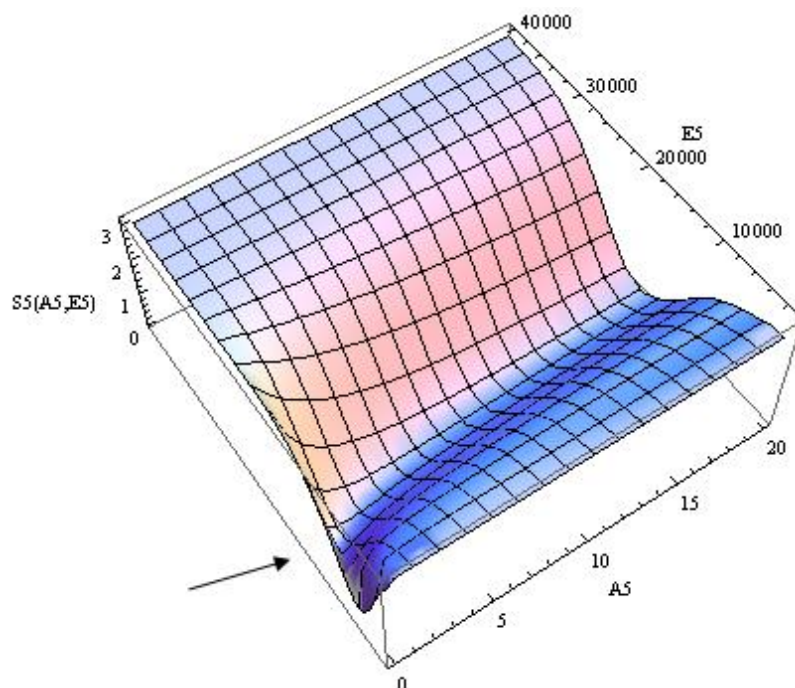


Figura IV-23: Comportamento da função objetivo para M/AF.

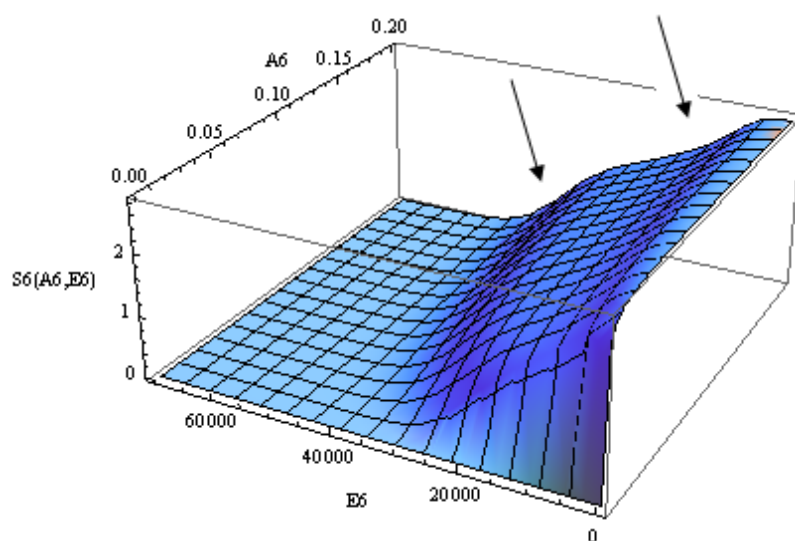


Figura IV-24: Comportamento da função objetivo para o Carbono Fixo.

Sendo assim, é possível fazer a estimação dos parâmetros e comparar com os resultados apresentados por [28]. As Figuras IV-25 à Figura IV-29, mostram o comportamento da taxa de reação para todas as espécies analisadas com os parâmetros de acordo com as suposições iniciais, com os parâmetros estimados

pelo método de Levenberg – Marquardt e com os parâmetros estimados por [28], juntamente com seus resultados experimentais.

Como citado na otimização do processo, percebe-se que a suposição inicial para todas as espécies não foi satisfatória. Já as curvas referentes aos parâmetros A e E estimados neste trabalho, aproximaram-se satisfatoriamente com a curva experimental proposta por [28]. Porém, as curvas encontradas com os parâmetros estimados pelo autor, não se aproximaram da curva experimental, gerando um resultado com uma imprecisão elevada. A Figura IV-25, apresenta uma discrepância no final do processo. Em vez de assintotizar em zero, a curva estimada apresenta um leve aumento entre 1.500 a 2.000 segundos. Isso pode estar relacionado com o tempo de experimento. Como a função objetivo não foi estimada até esse tempo, tudo o que ocorrer posterior a isso, pode ser considerado uma interpolação, não correspondendo ao fenômeno físico do problema.

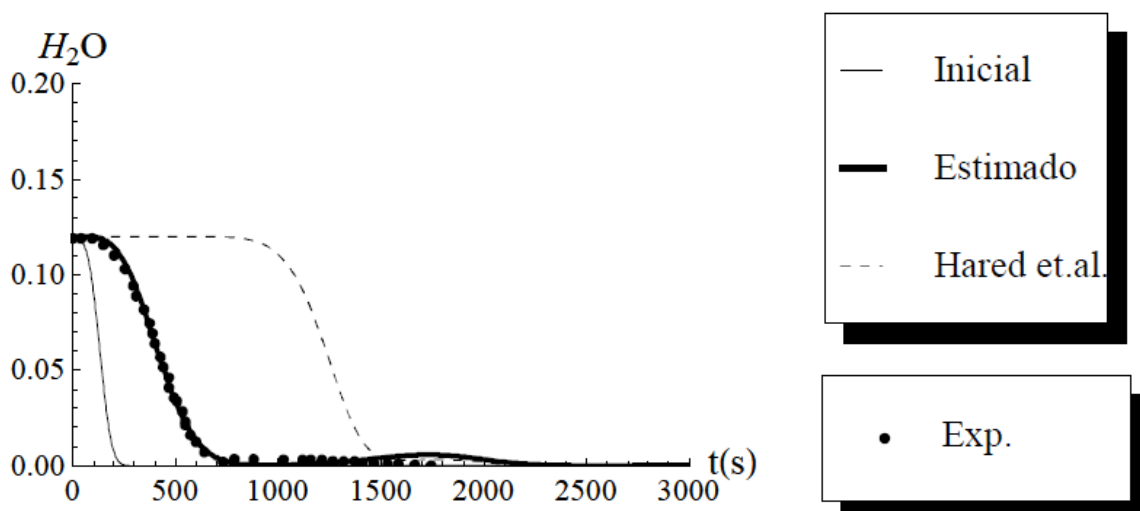


Figura IV-25: Curva de perda de massa do H_2O com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].

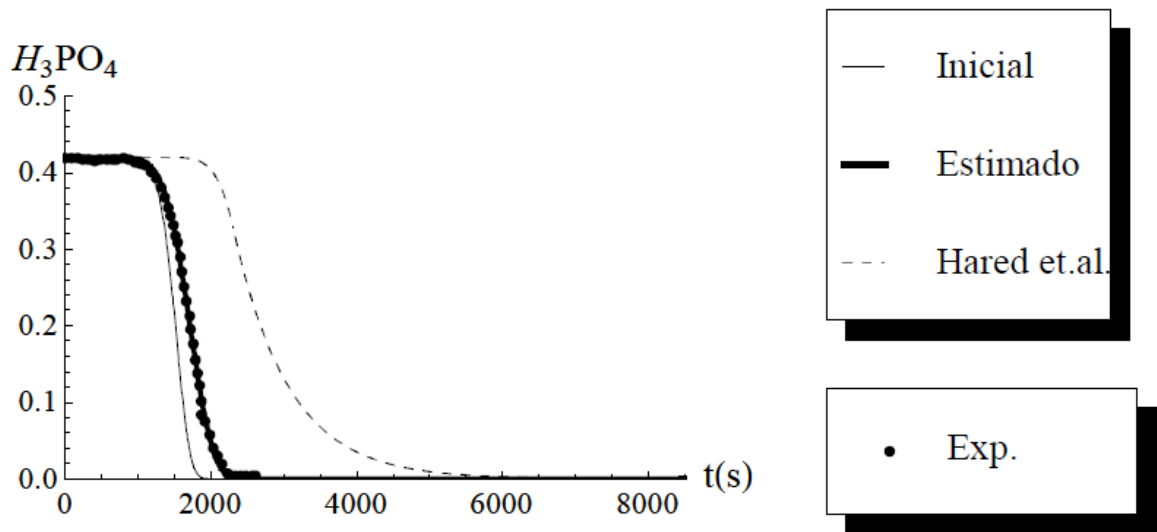


Figura IV-26: Curva de perda de massa do H_3PO_4 com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].

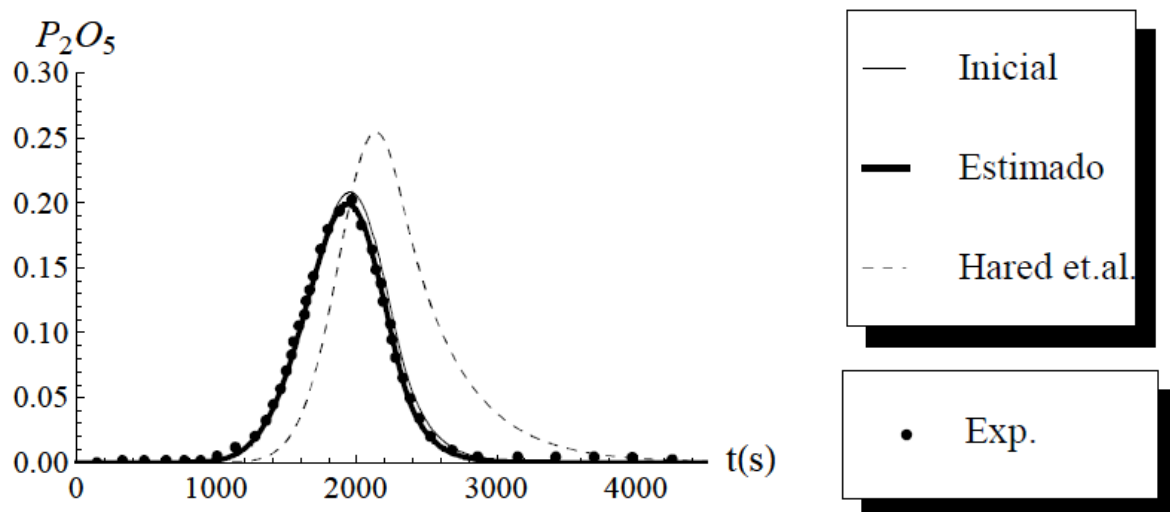


Figura IV-27: Curva de perda de massa do P_2O_5 com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].

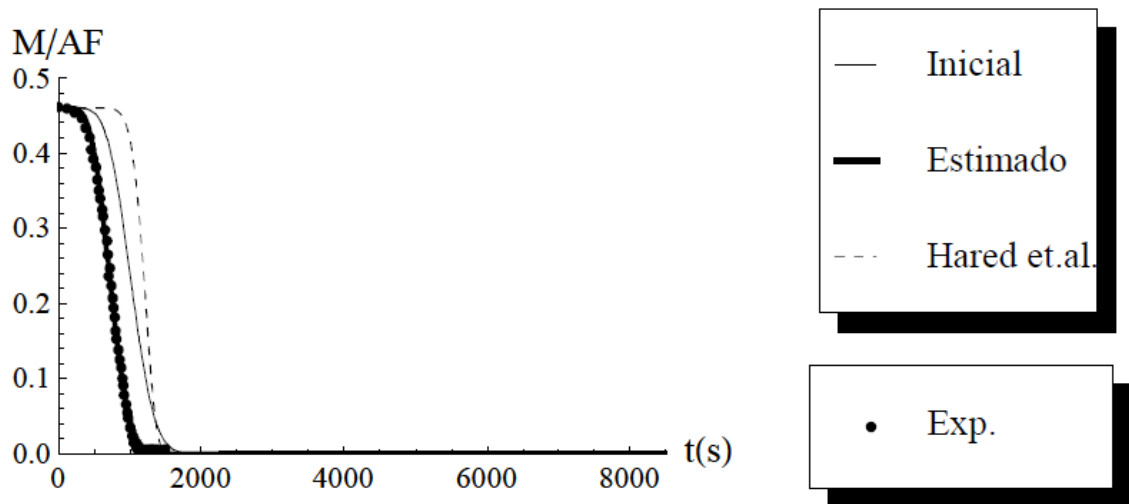


Figura IV-28: Curva de perda de massa do composto M/AF com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].

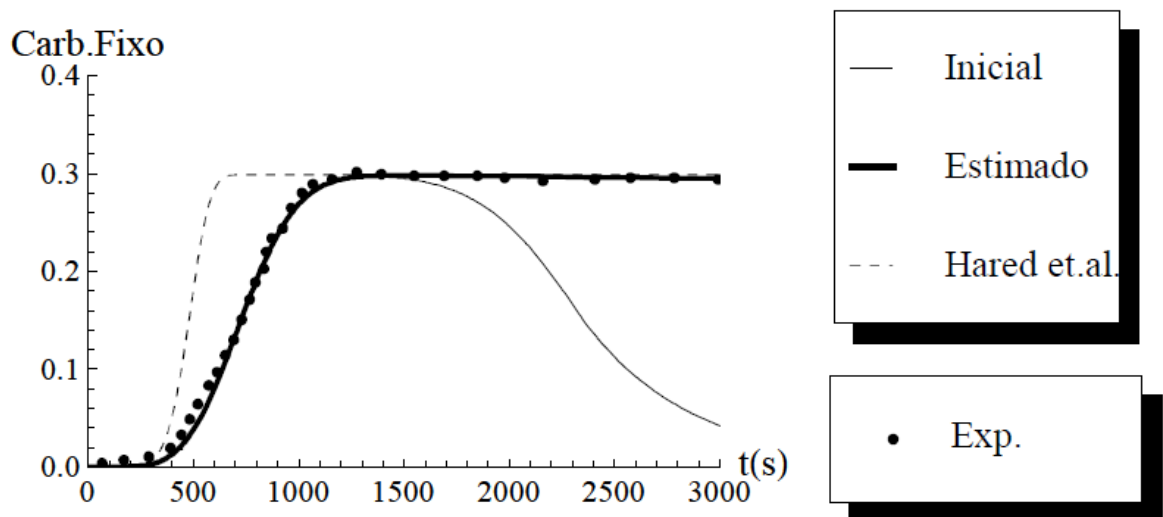


Figura IV-29: Curva de perda de massa do Carbono Fixo com os parâmetros estimados, iniciais e experimentais propostos por [28].

A Figura IV-30, retrata uma comparação entre a taxa de reação total para os parâmetros estimados e o experimento realizado por [28]. Percebe-se uma grande diferença entre as curvas. A curva referente aos parâmetros estimados, capturou

todas as taxas de reação envolvidas no processo. Já a curva experimental, não utiliza o mesmo procedimento, devido às limitações do aparelho de termogravimetria (TG), utilizado nos experimentos realizados pelo autor.

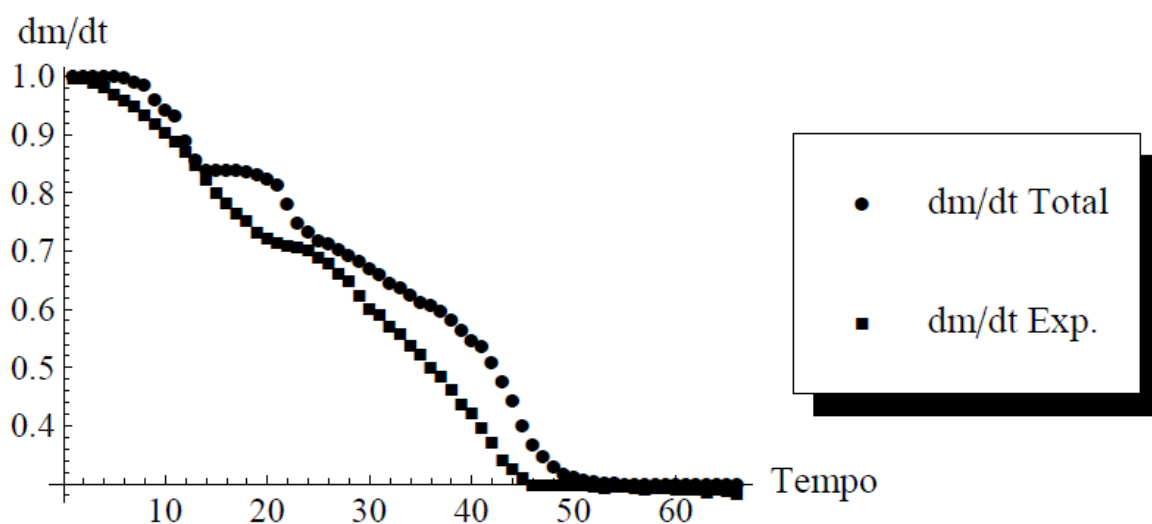


Figura IV-30: Comparação entre a perda de massa total experimental e a perda de massa total estimada.

Como citado anteriormente, os resultados estimados neste trabalho, apresentam uma grande diferença com os apresentados por [28]. Tal diferença pode estar relacionada ao tipo de estimação escolhido pelo autor, que estima os parâmetros por meio de um programa comercial (*EasyFit*), fazendo uma aproximação numérica dos resultados, ou seja, seleciona uma distribuição que melhor se aproxima dos dados experimentais. Outra possibilidade pode estar relacionada com a estimação dos parâmetros em conjunto ou separadamente. No caso da estimação em conjunto, realizada neste trabalho, a estimação encontra um par de parâmetros que minimizam a função objetivo. Como visto nas Figuras IV-20 à Figura IV-24, existem zonas de combinações de parâmetros que minimizam a função objetivo. Dessa forma, os resultados encontrados por uma estimação dos parâmetros separadamente, poderia encontrar uma resposta com uma ordem de grandeza parecida com a encontrada pelo autor.

Para o método de estimação apresentado neste trabalho, pode-se fazer algumas ponderações. Para os parâmetros A_3 e E_3 e A_5 e E_5 , a estimação foi mais fácil, devido a não-dependência de parâmetros acoplados nas equações de taxa de reação. Assim, para a convergência de A_3 e E_3 necessitou-se somente de 29 iterações, e para A_5 e E_5 a convergência ocorreu com 54 iterações.

Já para os parâmetros acoplados, A_2 e E_2 , A_4 e E_4 e A_6 e E_6 , a estimação levou um tempo computacional maior para a total convergência. Isso se deve a utilização do comando NDSolve, onde, em seu processo de resolução, encontra uma solução numérica para as equações diferenciais parciais, diferentemente do comando DSolve, utilizado anteriormente para os parâmetros não-acoplados, que encontra um resultado para as equações na forma de funções. Dessa maneira, para os parâmetros A_2 e E_2 a convergência ocorreu em 77 iterações. Já para A_4 e E_4 , necessitou-se de um número maior de iterações, totalizando 104. Porém, para os parâmetros A_6 e E_6 , antes da adimensionalização dos coeficientes de sensibilidade, os mesmos apresentaram uma grande dificuldade na estimação, atingindo a convergência somente na iteração 246. Após as modificações, necessitou-se de 172 iterações para a total convergência. Para todo o processo, o tempo computacional foi de 2 horas e 10 minutos.

Sendo assim, a Tabela IV-1 mostra os resultados encontrados na estimação dos parâmetros A e E para todas as espécies, utilizando o método de Levenberg – Marquardt juntamente com o desvio padrão e incertezas de estimação, comparados com os resultados encontrados por [28].

Tabela IV-1: Resultados encontrados para a estimação dos parâmetros A e E.

Parâmetros	Estimado	Desvio Padrão	Incerteza de Estimação	Incerteza de Estimação (%)
A_2 ($s^{-1} \times 10^{-2}$)	5,8906	4,3192	11,1263	88,885
E_2 ($kJ \times mol^{-1}$)	3,3142	0,0062	0,0161	0,486
A_3 ($s^{-1} \times 10^{-2}$)	130,8301	2,1775	5,6092	4,287
E_3 ($kJ \times mol^{-1}$)	30,1207	0,0027	0,0071	0,024
A_4 ($s^{-1} \times 10^{-2}$)	829,1202	100,0564	259,0521	31,244
E_4 ($kJ \times mol^{-1}$)	47,9109	0,0109	0,0281	0,058
A_5 ($s^{-1} \times 10^{-2}$)	6,6231	0,3258	0,8393	12,672
E_5 ($kJ \times mol^{-1}$)	6,4475	0,0008	0,0022	0,034
A_6 ($s^{-1} \times 10^{-2}$)	0,0021	7811,8401	20123,3001	$9,58 \times 10^8$
E_6 ($kJ \times mol^{-1}$)	6,0763	0,0094	0,0242	0,398

Observa-se nessa tabela, uma grande incerteza de estimação para o parâmetro A em todas as equações, exceto para os parâmetros A_3 e A_5 , pois como retratado em todos os procedimentos anteriores (Análise de sensibilidade, otimização do processo e estimação dos parâmetros), esses parâmetros apresentam uma melhor estimação devido ao não-acoplamento de suas equações, ou seja, não dependem de outros parâmetros. Já para os parâmetros onde as equações são acopladas (A_2 , A_4 e A_6), a incerteza é maior devido à propagação de incerteza, ou seja, a incerteza de um parâmetro influencia na incerteza do outro parâmetro a ser analisado. Em relação aos parâmetros E, os mesmos apresentaram uma boa estimação, como visto anteriormente, com uma incerteza relativamente pequena.

Outro problema relacionado à incerteza na estimação aplica-se ao desvio padrão dos dados experimentais. De acordo com a Equação III-16, o desvio padrão dos dados experimentais é encontrado de acordo com a incerteza do equipamento utilizado para a medição da massa nos experimentos. Dessa forma, como tal desvio não era conhecido, uma suposição de $\sigma = 0,0001$ foi feita para a análise do erro de estimação dos parâmetros. Esse valor, como é inserido ao quadrado na Equação III-16, interfere diretamente na ordem de grandeza da incerteza de estimação.

A seguir, apresentam-se os comentários finais, juntamente com a conclusão e as recomendações futuras de novos trabalhos.

Capítulo V Comentários Finais

Nas seções seguintes estão retratadas as conclusões alcançadas com esses resultados, juntamente com as dificuldades encontradas e as recomendações futuras para trabalhos relacionados à combustão de partículas sólidas.

V.1 Conclusões

O presente trabalho teve como principais objetivos, propor um novo método de estimação dos parâmetros de Arrhenius e desenvolver um código em MATHEMATICA, a fim de estimar tais parâmetros, utilizando o método de Levenberg – Marquardt por meio de problemas inversos. Sabe-se que a estimação dos parâmetros cinéticos utilizando um caminho realístico de reação, é extremamente complexa devido às reações intermediárias que ocorrem no processo. Dessa forma, os objetivos foram atingidos com sucesso, pois os resultados encontrados foram satisfatórios quando comparados com os experimentais encontrados por [28], validando o código proposto.

Em relação ao desenvolvimento do trabalho, notou-se que a análise de sensibilidade e a otimização dos testes para calcular o determinante da matriz $J^T J$, tem uma importância significativa no processo de estimação dos parâmetros, pois por meio deles, é possível prever o tempo e a temperatura do experimento, bem como verificar se a frequência de aquisição das medidas é suficiente para estimar os parâmetros de maneira adequada. No caso deste trabalho, a análise de sensibilidade foi importante para verificar a qualidade de estimação, percebendo, dessa forma, que a Energia de Ativação (E) foi melhor estimada que o fator de frequência (A) para todas as espécies. O cálculo do determinante foi importante para verificar qual era a frequência máxima de aquisição das medidas experimentais para que o determinante da matriz de sensibilidade não sofresse nenhuma alteração e atingisse a convergência.

O esforço computacional foi alto devido às equações acopladas que dificultaram o processo de estimação dos parâmetros. Verificou-se também, que as incertezas na

estimação do fator de frequência (A), foram elevadas necessitando de uma análise mais apurada em relação à propagação das incertezas entre os parâmetros.

V.2 Dificuldades Encontradas

Neste trabalho, as dificuldades encontradas estão listadas a seguir:

- *Sintaxe*: O principal problema encontrado foi com relação à linguagem de programação do software MATHEMATICA. Tal software, possui uma linguagem diferente das demais utilizadas na literatura (Matlab e Fortran), necessitando de um estudo mais assíduo. Um exemplo que pode ser citado envolve a sintaxe do NDSolve. O comando apresentou problemas na estimação devido ao valor numérico gerado. Isso acarretava em uma mudança inesperada na programação e no tempo de processamento, deixando a estimação mais trabalhosa.
- *Equações Acopladas*: Equações acopladas, ou seja, equações que dependem umas das outras, dificultam o processo de estimação, ocasionando em um esforço computacional elevado.
- *Estimação dos Parâmetros Realizada em Conjunto*. Como visto na otimização do processo, a estimação dos parâmetros realizada em conjunto, implica em um processo de iteração mais difícil, devido ao determinante ser pequeno.
- *Caminho Reacionário*: A estimação dos parâmetros cinéticos para caminhos realísticos de reação é mais difícil devido às reações intermediárias, existindo um grande número de parâmetros a serem estimados, dificultando o processo.

V.3 Recomendações Futuras

A combustão de partículas sólidas envolve complexos procedimentos de análise, muitos ainda, em desenvolvimento. A simulação numérica para tais processos é uma ferramenta de crucial importância, unindo-se a testes experimentais, objetivando a validação do modelo numérico em análise. Sendo assim, a união dessas duas ferramentas traz algumas percepções de possíveis continuações e complementações, tais como as listadas a seguir.

- *Melhorias referentes a este trabalho:* Necessidade de encontrar uma maneira mais eficiente e menos trabalhosa de resolver as equações diferenciais parciais que envolvam equações acopladas com mais de uma espécie. Tais equações utilizam o comando NDSolve para serem resolvidas, gerando um esforço computacional elevado. A análise da propagação de incertezas nos resultados estimados para as equações acopladas é necessária, pois como uma equação depende de mais de uma espécie, a incerteza de uma une-se a da outra, gerando resultados com alta imprecisão. Essa análise é de crucial importância na equação do carbono fixo, pois a mesma apresentou incertezas muito elevadas. O condicionamento do determinante também precisa ser melhorado, a fim de maximizar o determinante com a mínima frequência de aquisição de dados experimentais. A estimação dos parâmetros separadamente é de crucial importância para verificar a ordem de grandeza dos resultados e comparar com os resultados apresentados por [28]. Por fim, uma análise mais aprimorada da equação da evaporação da água também é importante, a fim de verificar a discrepância encontrada no final do processo.
- *Implementação do caminho reacionário referente à combustão do xisto betuminoso no código de estimação dos parâmetros cinéticos por problemas inversos:* Dessa forma, os parâmetros estimados poderão ser implementados no código proposto por [38, 50] para a combustão e gaseificação do xisto betuminoso em leito fixo, gerando resultados mais realísticos. O autor, nesse trabalho, estima os parâmetros cinéticos utilizando métodos gráficos. Sendo assim, uma comparação entre os resultados estimados por problemas inversos e métodos gráficos poderia ser feita.

- *Generalização do código de estimação dos parâmetros reacionários para outras linguagens computacionais:* A linguagem utilizada neste trabalho necessita de uma boa familiaridade com os comandos. Dessa forma, a construção de um código em uma linguagem bem consolidada na literatura (Matlab e Fortran) seria de extrema valia, podendo ser implementado na forma de função ou subrotina como parte integrante do programa principal.

Referências

1. Hobbs, M.L., P.T. Radulovic, and L.D. Smoot, *Combustion and gasification of coals in fixed-beds*. Progress in Energy and Combustion Science, 1993. 19(6): p. 505-586.
2. Babu, B.V. and A.S. Chaurasia, *Dominant design variables in pyrolysis of biomass particles of different geometries in thermally thick regime*. Chemical Engineering Science, 2004. 59(3): p. 611-622.
3. Moreira, A.C., *As Eras Geológicas condensadas em 24 horas*. Jornal Jovem; http://www.jornaljovem.com.br/edicao13/semanasp03_eras_geologicas.php Acessada em 11 de Junho de 2010, 2009.
4. Dogan, Ö.M. and B.Z. Uysal, *Non-isothermal pyrolysis kinetics of three Turkish oil shales*. Fuel, 1996. 75(12): p. 1424-1428.
5. Kleinberg, R.L., *Oil Shales and Hydrates Subgroup of the Technology Task Group of the NPC Committee on Global Oil and Gas*. National Petroleum Council, 2007.
6. Andrews, A., *Oil Shale: History, Incentives, and Policy*. CRS Report for Congress, 2006.
7. Dyni, J.R., *Geology and Resources of Some World Oil-Shale Deposits*. Scientific Investigations Report 2005–5294, 2005.
8. Epifanio, D., *Petrosix Technology*. Petrobras International, 2009.
9. SIX - Superintendência de Industrialização do Xisto. <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/index.asp>; Acessada em 09 de Junho de 2010
10. EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Plano Nacional de Energia 2030, 2007.
11. IEA - International Energy Agency. World Energy Outlook 2009.
12. Hickl, A.J., et al., *A Biomassa no Processo TECNORED*. 2001.
13. Renner, R.M., *Sequestro de Carbono e a Viabilização de Novos Reflorestamentos no Brasil*. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais do Curso de Pós- Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2004.

14. Landim, A.B., et al., *Sistema de Lavagem e Recuperação de Biomassa*. 34º Congresso Anual de Celulose e Papel, 2001.
15. ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*, 2003.
16. Saastamoinen, J. and J.-R. Richard, *Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles*. Combustion and Flame, 1996. 106(3): p. 288-300.
17. Simms, D.L., *Ignition of cellulosic materials by radiation*. Combustion and Flame, 1960. 4: p. 293-300.
18. Simms, D.L. and M. Law, *The ignition of wet and dry wood by radiation*. Combustion and Flame, 1967. 11(5): p. 377-388.
19. Mikkola, E., *Ignition and Charring Models for Wood Based Materials*. International Timber Engineering Conference London, 1991: p. pp. 4.83-4.90.
20. Roberts, A.F., *A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances*. Combustion and Flame, 1970. 14(2): p. 261-272.
21. Pyle, D.L. and C.A. Zaror, *Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids*. Chemical Engineering Science, 1984. 39(1): p. 147-158.
22. Roberts, A.F., *The heat of reaction during the pyrolysis of wood*. Combustion and Flame, 1971. 17(1): p. 79-86.
23. Blasi, C.D., *Analysis of Convection and Secondary Reaction Effects Within Porous Solid Fuels Undergoing Pyrolysis*. Combustion Science and Technology, 1993. 90(5): p. 315 - 340.
24. Shafizadeh, F. and P. Chin, *Thermal deterioration of wood*. ACS Symp, 1977. 43: p. 57–81.
25. Di Blasi, C., *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. 34(1): p. 47-90.
26. Babu, B.V. and A.S. Chaurasia, *Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle*. Chemical Engineering Science, 2004. 59(10): p. 1999-2012.
27. Koufopoulos, C.A., et al., *Modelling of The Pyrolysis of Biomass particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991. 69: p. 907–915.
28. Ahmed Hared, I., et al., *Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. 79(1-2): p. 101-105.

29. Peters, B. and C. Bruch, *Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. 70(2): p. 233-250.
30. Bellais, M., et al., *Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulations[small star, filled]*. Fuel, 2003. 82(12): p. 1541-1548.
31. Benkoussas, B., et al., *Modelling thermal degradation of woody fuel particles*. International Journal of Thermal Sciences, 2007. 46(4): p. 319-327.
32. Martins, M.F., M.A.B. Zanoni, and E.N. Macêdo, *Modeling the Thermochemical Conversion of Single Wood particle*. 2010.
33. Rajeshwar, K., R.N. Nottenburg, and J.B. Dubow, *Review Thermophysical properties of oil shales*. Journal of Materials Science 1979. 14: p. 2025-2052.
34. Hubbard, A.B. and W.E. Robinson, *USBM. Rept. Inv.*, 1950. 4744.
35. Allred, V.D., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1966. 62.
36. Reynolds, J.G., A.K. Burnham, and T.O. Mitchell, *Kinetic analysis of California petroleum source rocks by programmed temperature micropyrolysis*. Organic Geochemistry, 1995. 23(2): p. 109-120.
37. Debenest, G., *Simulation numérique 3D, à la microéchelle, de la combustion en lit fixe de schistes bitumineux*. Tese de doutorado da Universidade de Poitiers, 2003.
38. Martins, M.F., et al., *Co-current combustion of oil shale - Part 1: Characterization of the solid and gaseous products*. Fuel, 2010. 89(1): p. 144-151.
39. Bento, M.S., *Estudo Cinético da Pirólise de Precursores de Materiais Carbonosos*. Tese de mestrado do Instituto Tecnológico de Engenharia, 2004.
40. Atkins, P.W., *Physical Chemistry.*, 1998. 6.ed. New York: Oxford University Press: p. 1014p.
41. Brown, T.L.e.a., *Chemistry: The Central Science*. 1991. 5.ed.: p. 1045p.
42. Ozawa, T., *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bulletin Of The Chemical Society of Japan, 1965. v. 38(n.11): p. p. 1881-1886.
43. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical chemistry, 1957. v. 29(n. 11): p. p. 1702-1706.
44. Gal, A., J.M. Soper, and R.H. Dalitz, *A shell-model analysis of [Λ] binding energies for the p-shell hypernuclei II. Numerical Fitting, Interpretation, and Hypernuclear Predictions*. Annals of Physics, 1972. 72(2): p. 445-488.

45. Rein, G., et al., *Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion*. Combustion and Flame, 2006. 146(1-2): p. 95-108.
46. Loulou, T., S. Salvador, and J.L. Dirion, *Determination of Reaction Parameters for Cardboard Thermal Degradation Using Experimental Data*. Chemical Engineering Research and Design, 2003. 81(9): p. 1265-1270.
47. Özisik, M.N. and H.R.B. Orlande, *Inverse heat transfer*. 2000: p. 35 - 114.
48. Reverte, C., J.-L. Dirion, and M. Cabassud, *Kinetic model identification and parameters estimation from TGA experiments*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. 79(1-2): p. 297-305.
49. Wendhausen, P.A.P., *Análises Térmicas*. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2000.
50. Martins, M.F., et al., *Co-current combustion of oil shale - Part 2: Structure of the combustion front*. Fuel, 2010. 89(1): p. 133-143.

Anexo A – Modelagem da Conversão Termoquímica de Partículas de madeira

Modeling the Thermochemical Conversion of Single Wood particle

Márcio F. Martins^a, Marco A. B. Zanoni^a, Emanuel N. Macêdo^b

^a Federal University of Espírito Santo, LFTC, Vitória(ES), Brazil

^b Federal University of Pará, Belém(PA), Brazil

Abstract: For the optimal design of different reactors using fuel particles, it is necessary to know the effect of moisture and devolatilization rate on solid fuel. These both rates impact directly on the combustion process. Only the drying and pyrolysis module were presented, which integrate a complete thermochemical conversion code for single particles. One-dimensional and transient conservation equations for mass and energy were assumed and written in spherical coordinates. The thermal equilibrium between phases also was considered. The thermochemical conversions that happen during heating, drying and pyrolysis processes were simplified in two-step reactions. By calculating the Damköhler number, it was verified the overlap of drying and pyrolysis process. An external heat transfer controlling regime is established using Biot number and Thiele modulus. The runs were carried out to simulate thermogravimetry experiments in environment temperature range of 573 – 973 K, and for the particles diameters range of 1 – 20 mm. To validate the model, the results were confronted with those numerical models and experimental data proposed by other authors, having satisfactory accuracy and overall agreement when compared. The developed model takes into account variations in the wood particle by means of thermal, physical and chemical properties. The effects of the environment temperature, particle diameter, and initial moisture on the conversion time were evaluated with success.

Keywords: Drying, pyrolysis, overlap reactions, external heat transfer control.

1. Introduction

The thermochemical conversion process of solid fuel particles have been investigated for decades [1, 2]. Especially on wood particles, a lot of experimental and numerical investigation can be found easily, [1]. This is explained due to a variety of wood species found in all part of the world, also because of the understanding of the governing mechanisms, and rates of wood decomposition process are important for designing wood stoves, furnaces, and boilers, and finally, wood is one of the few renewable source of energy available.

All these experimental data allowed the emergence of numerical models. In all of these models the particle size seems to be a very important parameter. For example, fires in buildings involve large wood slabs. Stoves typically use stick wood and small logs. Furnaces and boilers are designed for sawdust, woodchips, or logs. In terms of labs experiments, [1] classified the small sample as the particles having less than 10 mm tick. About the numerical simulation, the term “large particle” has been employed for the particles having between 8 – 22 mm of diameter

In relation to the thermochemical mechanism, the current models allow a *fine* investigation of its

various aspects, such as: - chemical structure (drying, pyrolysis and oxidation reaction), [3-7]; - shrinkage particle effect [8-11]; devolatilization regime (if limited by kinetics or by heat transfer), [2, 3, 12]. Each one of these existing numerical models has its advantages and disadvantages, and none has a clear advantage over the others, since all of them require some kind of simplification.

Initially, drying, pyrolysis and char burn processes were modeled as taking place sequentially, [4, 8]. After a new model to compute simultaneous drying and pyrolysis inside a wood and biomass particle was proposed by [3]. The authors report three situations: - for large particles, drying and pyrolysis overlap greatly in combustion rate of devolatilization. The moisture in the fuel can significantly delay devolatilization and reduce its rate; - there is always a small overlap due to the excess temperature of the start of pyrolysis; and - the overlap is insignificant for small particles, due to the kinetics being slower than heat transfer.

Recently, [6] have made a contribution to the study of the temporal relation between drying and devolatilization - this information is useful when one chooses a model -. The authors investigate the influence of Damköhler number (*Dr*). This number

relates the kinetic rate of devolatilization to the rate of evaporation. If the $Dr < 10^{-1}$, drying and devolatilization can be modeled separately; if the Dr is around unity, a more detailed description is needed; if $Dr > 10^2$, drying and devolatilization are coupled, as observed by [3].

Concerning physical structure of a solid particle, the importance of the shrinkage effect has been motivated a few number of investigation.

Not long ago, [6] report that wood typically shrinks by 10 vol. % during drying. In this particular example shrinkage has a very small influence on the final result; it reduces the diameter by less than 4% for a sphere and less than 5% for a cylinder. Reference [10] tested three types model: - Uniform of shrinkage model; - Shrinking shell model; - and Shrinking cylinders model. Regarding their results, the models do not significantly differ from each other.

With respect to the devolatilization regime, in other words, the relative velocity between the temperature and reaction fronts, [2] developed in the decade of the 1980's, a new theory to define the parameters controlling the pyrolysis rate of single particles. The devolatilization regime can be estimated whether pyrolysis is limited kinetically or by heat transfer and as of which diameter heat transfer has to be taken into account, by considering two dimensionless, Thiele modulus (Py) and Biot (Bi) number. The Py modulus gives us a measure of the relative importance of the two internal processes – conduction heat transfer and intrinsic pyrolysis reaction. The Bi number gives us a measure of the relative importance of internal temperature gradients. According to their modeling calculations, if $Py \gg 1$, the reaction proceeds slowly in comparison to the temperature front. If $Py \ll 1$, the reaction proceeds virtually instantaneously, and the kinetic expression can be integrated directly at the temperature in question. For $Bi \gg 1$, internal heat transfer is relatively slow as compared with external heat transfer, and internal temperature gradients will be significant, For $Bi \ll 1$, internal heat transfer is rapid and the sample temperature can be assumed essentially uniform. How quickly the sample reaches the temperature of the environment will depend on the heat transfer coefficient.

From the question addressed previously, the follow aims were formulated for the present work:

- Present the module of drying and pyrolysis process for single particles;
- Validate the presented module for a large range of cases, found in the literature;
- Evaluate the main non-dimensionless number and to establish the thermochemical regimes;
- To perform a parametric study to evaluate the impact on the conversion time.

2. Description of model

2.1. Chemical reactions and heat transfer processes

Considering a spherical wood particle initially at the environment temperature, T_0 , the particle is suddenly exposed to a stagnant and inert atmosphere at the temperature, T_∞ .

For the mathematical formulation, we assume here the validity of the following general assumption:

- one-dimensional and transient problem is assumed;
- the principles of the local average volume are used for the development of conservation equations, [13];
- the porous matrix is formed by two distinct phases - solid and fluid, with a perfect contact between them. Thus, the local thermal equilibrium can be adopted;
- the transport mechanisms in the mass conservation equation are neglected, the changes in time are only due to the reaction terms;
- biomass is considered an isotropic porous material where the porosity (ϕ) depends on the moisture;
- The radiation within the porous matrix, the effects of viscous dissipation and work done by changes in the pressure field are neglected;
- The effective specific heat and thermal conductivity of biomass depends on the temperature and moisture fields;
- The effects of mass transport by diffusion of moisture and steam water are neglected in the energy equation;
- It is assumed that heat transfer to the solid from the surrounding gas and furnace is made by a combination of convection and radiation;
- the temperature of the gas phase is assumed constant and equal to the furnace wall temperature, T_∞ .

Taking a differential control volume, energy and material balances are easily derived; the energy balance becomes:

$$\rho_w C_{p_w}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + Q \quad (1)$$

at $\{0 < r < R_0 \text{ and } t > 0\}$,

where ρ , C_p and λ are the solid density, the temperature dependent specific heat capacity and effective thermal conductivity, respectively. T is the local temperature and r is the radial position. Q compute the apparent enthalpy change associated with the set of reactions and physical changes, Table 1.

The pyrolysis reactions are complex and involve both endothermic and exothermic processes. Most solids fuels are chemically and physically heterogeneous and their components have different reactivities and products [11, 14, 15]. Despite this complexity, it should be possible to use simplified models. The most commonly simple model used to describe the chemical kinetics of pyrolysis is the single-step Arrhenius equation, Fig. 1. The process of drying was described by a heterogeneous reaction between liquid water and vapor, [16].

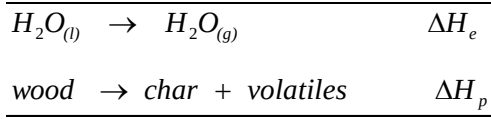


Fig. 1. Reaction scheme for wood decomposition.

Consequently the reaction kinetics is given by (2) and (3).

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{r_e}{\rho_{s0}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -r_p \quad (3)$$

at $\{0 < r < R_0 \text{ and } t > 0\}$,

where, the rates of weight loss per unit volume due to evaporation and pyrolysis are represented by $\partial w / \partial t$ and $\partial \rho / \partial t$, respectively, and r_e and r_p are the evaporation and pyrolysis conversion rates, it is assumed to follow first order kinetics, given by (4) and (5):

$$r_e = (\rho_w - \rho_s) A_e \text{Exp} \left(-\frac{E_e}{R_g T} \right) \quad (4)$$

$$r_p = (\rho_s - \rho_c) A_p \text{Exp} \left(-\frac{E_p}{R_g T} \right) \quad (5)$$

with A and E as the apparent kinetic parameters and R as the ideal gas constant. ρ is the density. A constant value for the final char density is assumed. According to [17], density and particle porosity, ϕ , can be determined as function of the density (S_g) and moisture content (W) by:

$$\rho_w = \rho_s(1 + W); \quad \rho_s = \rho_{H_2O} S_g \quad (6)$$

$$\phi = 1 - (0.667 + W) S_g \quad (7)$$

2.2. Initial and boundary conditions

The boundary conditions are assumed that heat transfer to the solid from the surrounding gas and furnace is by a combination of convection and radiation; the temperature of the gas phase is assumed constant and equal to the furnace wall temperature. Thus, at the solid surface ($r = R$):

$$r = R \rightarrow k \frac{\partial T}{\partial r} = F(T) \quad (8)$$

where $F(T)$ compute the heat transfer combination of convection and radiation, Table 1.

Assuming symmetry with respect to the axis of the solid:

$$r = 0 \rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

Thus, (10) and (11) form the boundary conditions for (12), (13) and (14). The initial conditions follow from the assumption that at time zero the solid has uniform temperature, T_0 , the initial density ρ_0 , and the initial moisture content w_0 , thus,

$$t = 0 \rightarrow \begin{cases} T = T_0 \\ W = W_0 \\ \rho_s = \rho_{H_2O} S_g = \rho_{s0} \end{cases} \quad (15)$$

Table 1 presents the sub-models and data required for heat transfer.

Table 1. List of sub-models used in calculations

Heat transfer	Unit	Ref.
$Q = -[\phi r_e \Delta H_e + (1 - \phi) r_p \Delta H_p]$	$J m^3 s^{-1}$	-
$F(T) = h(T_\infty - T) + \varepsilon \sigma (T_\infty^4 - T^4)$	$W m^{-2}$	-

$$A = (0.2 + 0.404W)S + 0.238 \quad - \quad [18]$$

$$\lambda = A(0.002T + 0.40368) \quad \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1} \quad [18]$$

$$Cp = \left(\frac{B + 4.19W}{1 + W} + C \right) 1000 \quad \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \quad [18]$$

$$B = 0.1031 + 0.003867T \quad [18]$$

$$C = (0.02355T^{-1.32}W^{-6.191})W \quad [18]$$

Note. [10, 12]: $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ (W m}^{-2} \text{K}^{-4})$ and $\varepsilon = 0.9$, $h = 5.0 \text{ (W m}^{-2} \text{K)}$.

2.3. Dimensionless groups

The set of equations (1-8) can be converted in the dimensionless form by using the following dimensionless quantities:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{r}{R_0}; \phi = \frac{W}{W_0}; \theta = \frac{T}{T_\infty}; Z_0 = \frac{\rho_{W0}}{\rho_{S0}}; \\ X &= \frac{\rho_s}{\rho_{S0}}; X_c = \frac{\rho_c}{\rho_{S0}}; \tau = \frac{\alpha t}{R_0^2}; \\ \alpha &= \frac{\lambda}{\rho_s C_p}; \gamma = \frac{C_p}{C_{p0}}; \beta = \frac{\rho_s}{\rho_{W0}}; \\ \vartheta &= \beta \gamma; \Omega = \frac{Q R_0^2}{\lambda T}; \Gamma = \frac{R_0 F(T)}{\lambda T}; \\ \xi &= \frac{\varepsilon \sigma R_0^3 T_\infty^3}{\lambda}; Bi = \frac{h R_0}{\lambda}; A_e^* = \frac{A_e R_0^2}{\alpha W_0}; \\ A_p^* &= \frac{A_p R_0^2}{\alpha}; E_e^* = \frac{E_e}{R_g T}; \Delta H_e^* = \frac{\rho_{S0} \alpha W_0 \Delta H_e}{\lambda T}; \\ \Delta H_p^* &= \frac{\rho_{S0} \alpha \Delta H_p}{\lambda T}; Dr = \frac{R_p}{R_e}; \\ R_p &= (X - X_c) A_p^* \exp(-E_p^* / \theta); \\ R_e &= (Z_0 \beta - X) A_e^* \exp(-E_e^* / \theta); \\ \Gamma(\theta) &= Bi(1 - \theta) + \varphi(1 - \theta^4) + Q_{rad}; \\ \Omega &= -[\varphi R_e \Delta H_e^* + (1 - \varphi) R_p \Delta H_p^*]. \end{aligned} \quad (1)$$

Consequently, the differential system equation and its respective initial and boundary conditions become:

$$\begin{cases} \vartheta \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\lambda \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right] + \frac{2}{\eta} \lambda \frac{\partial \theta}{\partial \eta} + \Omega \\ \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = -R_e, \quad \frac{\partial X}{\partial \tau} = -R_p \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} \theta = \theta_0 \\ \phi = 1 \\ X = 1 \end{cases} \quad \text{at } 0 < \eta < 1, \tau = 0 \quad (3)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \\ \lambda \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \Gamma(\theta) \end{cases} \quad \text{at } \eta = 0, 0 < \tau \leq \tau_0 \quad (4)$$

2.4. Numerical integration

The conservation equations for the solid domain are solved using second-order accurate finite differencing. The differenced equations developed were implemented in a Fortran-based computer code. In this code was used the subroutine IVPAG from the Fortran IMSL library to solve the system of ODE's, [19]. The number of grid points was chosen to provide good spatial resolution of the steep temperature, moisture and wood density profiles found. The time step was chosen to ensure stability and accuracy of the solution. The time step order was between 0.0125 and 0.05s. The convergence tolerance used was 10^{-4} . The values and correlations used for the physical parameters are presented in Table 2.

3. Results

3.1. Model validation

The model is validated against the numerical models of [12], [7] and [10]. Pyrolysis model are discussed using fuel properties and thermokinetic constants summarized in Table 2.

The biggest uncertainty is related to the coefficients of the pyrolysis model given in the literature. The values of the pre-exponential factor and the activation energy adopted are close to those used by the references cited above. Each one of these authors use a set of heat transfer parameters indicated in the Table 1 footnote.

The code was validated for variations on the particles diameter, moisture content, and the impact for not considering the shrinkage of the particles. Figures 2-4 show the evolution of the

normalized mass loss of particles for every one of these respective variations.

Table 2: Fuel property values and thermokinetic constants.

Property	I. [12]	II. [7]	III [10]
W	33. %	11. – 47. %	0. %
ρ_c (Kg m ⁻³)	95.0	147.0	-
S_g (Kg m ⁻³)	450.0	650.0	530.0
T_0 (K)	300.0	-	293.15
ΔH_p (KJ Kg ⁻¹)	- 4500	430.	-
ΔH_e (KJ Kg ⁻¹)	2.268	-	-
E_e (KJ Mol ⁻¹)	24.0	48.22	-
E_p (KJ Mol ⁻¹)	123.1	137.0	-
A_e (s ⁻¹)	1.026×10^{10}	6.0×10^5	-
A_p (s ⁻¹)	1.35×10^9	3.5×10^{10}	-

In Fig. 2 is presented mass evolution for different particles diameter. Using configuration I (Table 2) and fixing the temperature T_∞ at 743 K, the developed code in general presented a quite good agreement when compared to simulations of [12] that investigated, among others, the effect of size particles variations on drying and pyrolysis processes.

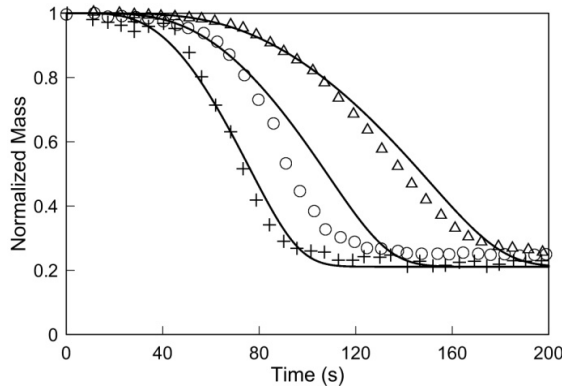


Fig. 2. Solid mass fraction as functions of time as predicted for particle diameter exposed a $T_\infty = 743$ K. 8mm (+), 12mm (o) and 17mm (Δ) – numerical results reported in [12]. Present work simulations, solid line (—).

Concerning the variations of the moisture content in the particle, Fig. 3, the model simulations presented a good agreement with numerical results reported by [5] and [7], at both W values considered, 11 and 47%. For this case, model configuration II was used. The cited works considered wood cylinders of radius 0.02 m submitted to an external heat flux of 49 kW m⁻².

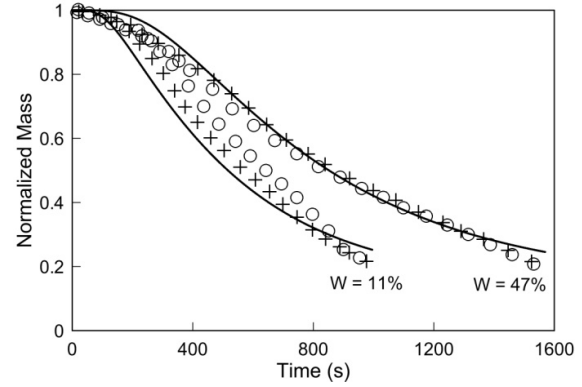


Fig. 3. Solid mass fraction as functions of time as predicted for moisture content of 11% and 47%. Numerical results reported by in [5], (o), and by [7], (+). Present work simulations (—).

The last confrontation was to know if not considering the shrinkage effect of the particle would result in major uncertainty to the model. In this time, the model was run with the configuration III. In [10] are considered two first order reactions, wood $\rightarrow$ char, and wood $\rightarrow$ volatiles. Thus, one use the set of Arrhenius parameters adopted by [12] that is equivalent to our reaction scheme, Fig. 1. Figure 4 presents the confrontation of the present model against both the numerical and experimental results of shrinkage undergone by dried particle reported by [10]. At a $T_\infty = 873$ K, one can see that even that exist a strong volume change, the mass loss is unaffected by the particle shrinkage. Accordingly, the present model shows a quite good agreement.

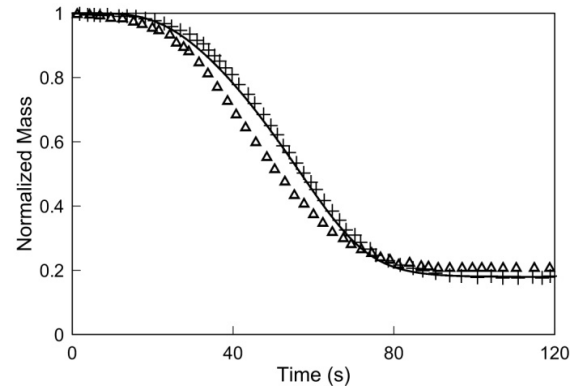


Fig. 4. Solid mass fraction as functions of time. Uniform shrinkage model data reported in [10], (+), as well their experimental results, (Δ). Present work simulation, (—).

3.2. Non-dimensionless number significance

The degree of separation of drying and devolatilization within a fuel particle can be defined whether plotting the conversion rates versus time, Fig. 5, or calculating a Dr number that relates the kinetic rate of devolatilization to the rate of evaporation. For the presented model, high values of Dr were verified more than 500 meaning an overlap of the processes, [6]. The values of Dr were found running all configuration presented at the Table 2, with particles diameter between 10^{-2} and 10^{-3} m and $T_{\infty} = 873$ K. The main observations are showed in Fig. 5. It was verified that increasing T_{∞} increases reaction rates and decreasing the time of conversion. It can also be observed that decreasing in particles diameter leads to total overlap of the processes.

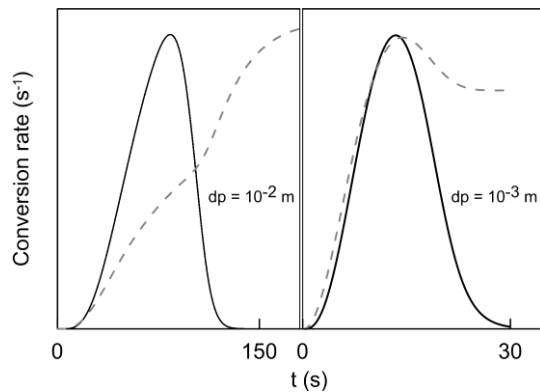


Fig. 5. Characteristic conversion behaviour at high Dr number. The rate of devolatilization (solid line) and the evaporation rate of moisture (dashed line).

Another important parameter in the analysis is the Biot number, Bi , which indicates whether internal or external heat transfer controls the process. The relative importance of internal heat transfer can also be found by means of Py modulus that gives us the comparison between reaction and temperature fronts velocities. For particle diameter range of 10^{-1} to 10^{-4} m, Bi values of 0.7 and 10^{-4} were found. Concerning the Py modulus, values about 10^{-3} were found for the referred particle range. According to [2] small values of the Bi meaning that internal heat transfer is rapid and the temperature of the particle can be assumed essentially uniform. This information can be established plotting the temperature profile in the particle, Fig. 6. In agreement with [3], the verification of the heat transfer control requires the simultaneous measurement of density and temperature at a point inside a piece of wood. In

the Fig. 6, it can be seen that as smaller the particle diameter, the internal temperature gradient becomes not significant. In relation to the small values of Py modulus, it means that the reaction occurs virtually instantaneously. As a result of the analysis of these numbers, the process regime cannot be considered controlled by internal heat transfer or kinetics. Thus, the appropriate measure to the control regime is called, external Thiele modulus, Py^* , defined by the product $Bi.Py$. Small values of Py^* correspond to a regime controlled by external heat transfer, [5, 6].

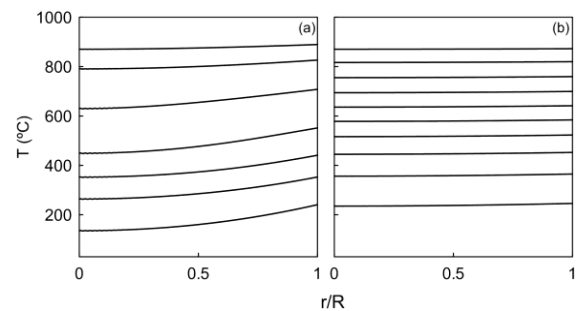


Fig. 6. Temperature profiles inside a 10^{-2} m (a) and 10^{-3} m (b) particle diameters.

3.3. Further discussions

Since the presented model to simulate the pyrolysis of the fuel particles occurs in the external heat transfer regime, it is important to know: what is the impact of the variation in the main parameters on conversion time? It was chosen three parameters for this evaluation: - initial moisture content at 30% and 50%; - environment temperature at 573K and 873K; and finally, - particles diameter between 1mm and 20mm. The results are summarized in the Fig. 7. It was observed that fixing the particle diameter and temperature, and varying the content of the initial moisture, this can significantly delay the conversion time for the large particle, due to reduction in the devolatilization rate. This is also observed earlier by [3]. Increasing the environment temperature, decreases the conversion time of about 1.27 times for all particles diameter and initial moisture content studied. Finally, it was verified that increasing the particle diameter in the range of 1mm to 20mm, increases in 7.25 times the conversion time.

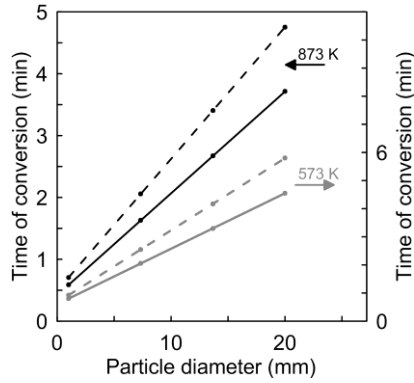


Fig. 7. Time to reach the final process of drying and pyrolysis as function of the particle diameter, for T_{∞} at 573K, gray line (—), and 873 K, black line(—) with initial moisture content of 30%, dashed line, and 50%, solid line.

3.3. Conclusion

A flexible and stable 1D numerical method to predict thermal decomposition of fuel particles was developed with success. This is an external heat transfer controlling numerical model. It was tested changes on the input conditions as particles diameter, environment temperature, radiative flux, physical properties and sub-models for heat transfer, not causing significant disturbances in the runs. The model is applicable for dry or moist fuel particles which are porous and contains volatile matter and fixed carbon in its composition.

The model was validated face a three different models data found in the literature and showing a quite good agreement. Because it is an external heat transfer controlling regime, high values of Biot number and small values of external Thiele modulus, were found. For this type of regime the internal temperature gradient becomes not significant and the temperature can be assumed as uniform inside the particle.

The overlap of the drying and pyrolysis process was established by means of Damköhler number. It also was observed that decreasing in particles diameter leads to total overlap of the processes.

A parametric study was performed to verify the impact of variations of particles diameter, initial moisture content and environment temperature on the conversion time. Increasing the environment temperature decreases the conversion time of about 1.27 times, and increasing the particle diameter increases in 7.25 times the conversion time.

Finally, the current results found are been used to feed the combustion module, that incorporate a more realistic reaction mechanism for a variety of solid fuel (including bituminous ones).

Nomenclature

A_j	pre-exponential factor of Arrhenius (s^{-1})
b	blowing parameter
C_p	specific heat of biomass ($J kg^{-1} K^{-1}$)
E_j	activation energy ($J mol^{-1}$)
h	convective heat transfer ($J m^{-2} s K$)
m	mass
q	heat transfer ($W m^{-2}$)
Q	source term ($W m^{-2} K^{-1}$)
r_j	rate of water evaporation or devolatilization
R_g	universal gas constant ($J mol^{-1} K^{-1}$)
R_0	initial radius (m)
S_g	specific gravity
t	time (s)
T	temperature (K)
W	Moisture wood
Main non-dimensionless number	
Bi	Biot number
Dr	Damköhler number
Py	Thiele Modulus
Py^*	External Thiele Modulus
Greek letters	
ΔH_j	reaction enthalpy ($J kg^{-1}$)
ε	emissivity
φ	porosity
σ	Stefan-Boltzmann constant
λ	thermal conductivity ($W m^{-1} K^{-1}$)
μ	viscosity ($N s m^{-2}$)
ρ	density ($kg m^{-3}$)
Subscripts	
0	initial
c	coal
g	gas
j	components (e, p)

e evaporation
P pyrolysis
rad radiation
s dry biomass

References

1. Roberts, A.F., *A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances*. Combustion and Flame, 1970. **14**(2): p. 261-272.
2. Pyle, D.L. and C.A. Zaror, *Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids*. Chemical Engineering Science, 1984. **39**(1): p. 147-158.
3. Saastamoinen, J. and J.-R. Richard, *Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles*. Combustion and Flame, 1996. **106**(3): p. 288-300.
4. Macêdo, E.N., R.M. Cotta, and H.R.B. Orlando, *A solution via generalised intergral transform technique for the simultaneous transport processes during combustion of wood cylinders*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 2000. **49**(11): p. 1455-1477.
5. Galgano, A. and C. Di Blasi, *Modeling the propagation of drying and decomposition fronts in wood*. Combustion and Flame, 2004. **139**(1-2): p. 16-27.
6. Thunman, H., K. Davidsson, and B. Leckner, *Separation of drying and devolatilization during conversion of solid fuels*. Combustion and Flame, 2004. **137**(1-2): p. 242-250.
7. Benkoussas, B., et al., *Modelling thermal degradation of woody fuel particles*. International Journal of Thermal Sciences, 2007. **46**(4): p. 319-327.
8. Ouedraogo, A., J.C. Mulligan, and J.G. Cleland, *A Quasi-steady Shrinking Core Analysis of Wood Combustion*. Combustion and Flame, 1998. **114**(1-2): p. 1-12.
9. Babu, B.V. and A.S. Chaurasia, *Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(10): p. 1999-2012.
10. Bellais, M., et al., *Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulations[small star, filled]*. Fuel, 2003. **82**(12): p. 1541-1548.
11. Di Blasi, C., *Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(7): p. 1121-1132.
12. Peters, B. and C. Bruch, *Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **70**(2): p. 233-250.
13. Whitaker, S., *Simultaneous Heat, Mass, and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying*, in *Advances in Heat Transfer*, P.H. James and Thomas F. Irvine, Jr., Editors. 1977, Elsevier. p. 119-203.
14. Villermaux, J., et al., *A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(1): p. 151-157.
15. Larfeldt, J., B. Leckner, and M.C. Melaaen, *Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles*. Biomass and Bioenergy, 2000. **18**(6): p. 507-514.
16. Chan, W.-C.R., M. Kelbon, and B.B. Krieger, *Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle*. Fuel, 1985. **64**(11): p. 1505-1513.
17. Siau, J.S., ed. *Transport processes in wood*. Springer series in wood science. 1974, T. E. Timell, Ed. p. 1-34.
18. Borman, G.L., Ragland, K. W. , *Combustion Engineering*. 1998, McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 1 Ed.
19. [Anon], *Visual numerics news: IMSL Fortran 90 Library ported to Red Hat Linux*. Computational Statistics & Data Analysis, 2001. **35**(4): p. 503-503.

Anexo B – Aplicação de Problemas Inversos para Determinar os Parâmetros Reacionários para a Combustão do Xisto betuminoso

APPLYING INVERSE PROBLEM TO DETERMINE THE REACTION PARAMETERS FOR OIL SHALE COMBUSTION

Marco A. B. Zanoni, mabzanoni@yahoo.com.br

Márcio F. Martins, marciofm@ct.ufes.br

Federal University of Espírito Santo, LFTC, Vitória(ES), Brazil

Henrique M. da Fonseca, hmassard@mines-albi.fr

Université de Toulouse, Centre RAPSODEE, UMR CNRS 2392, Ecole des Mines d'Albi, 81013 Albi, France

ABSTRACT

For the optimal design of different reactors using fuel particles, it is necessary to know the effect of chemical mechanism on physical properties and thermal heat transfer. Thus, build of mathematical models that describe the reaction scheme happening in the thermochemical conversions, as well as methods to estimate the Arrhenius parameters for chemical reactions are objects of study. This paper proposes a more realistic reaction scheme to combustion of oil shale particles in a fixed bed reactor, which was implemented in an external heat transfer model.

Reactive porous medium is a complex problem, caused by the interactions between the gas phase and solid phase, and between particles. The problem is further aggravated by the transportation of chemical species directly dependent on the porous medium composition in which the combustion front is propagated. For a bed constituted by oil shale particles, four main zones can be identified Fig. 1.

Due to the chemical composition of oil shale be very complex, often misunderstood, variable depending on their origin, the chemical processes proposed include many stages and different species, Fig. 2. For a case of simultaneous reactions, a numerical procedure based on the inverse problem algorithm was used to determine the set of Arrhenius parameters involved. The kinetics parameters were estimated by using the Levenberg-Marquardt method of minimization of the least square norm. For this purpose, the sensitivity analysis coefficients and the sensitivity matrix determinant were carried out. Sensitivity matrix is composed by the sensitivity coefficients that are established by applying the derivative of the Arrhenius equation in relation to the parameters to be estimated. The analysis of sensitivity coefficients is important because there are combinations of temperature and time at which the curve of mass loss show greater response, which facilitates the process of parameter estimation, Fig. 3.

A code for MATHEMATICA software was developed to solve the partial differential equations system for the set of parameters. The thermogravimetric data were used as a priori information to solve the inverse problem.

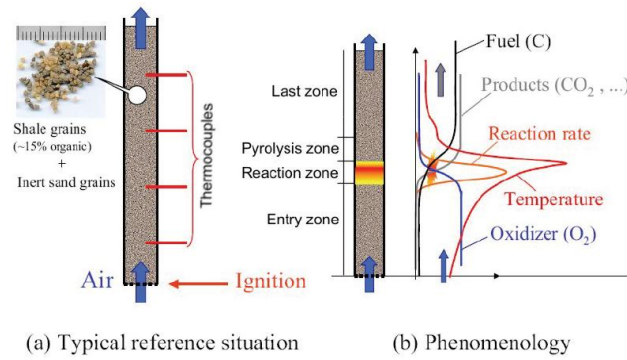


Figure 1. Oil shale combustion zones in fixed bed reactor.

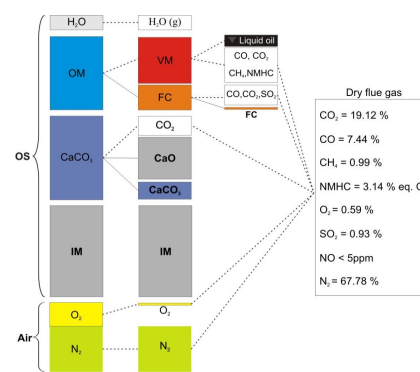


Figure 2. Oil shale conversion process, where IM, OM, VM and FC are, respectively, Inert Matter, Organic Matter, Volatiles Material and Fixed Carbon.

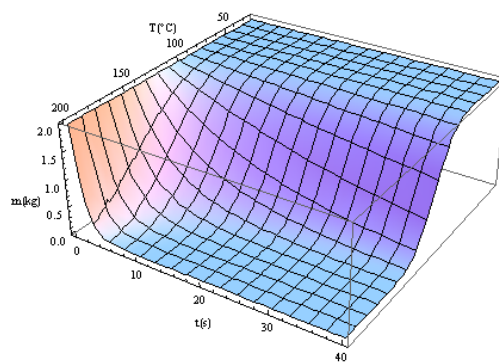


Figure 3. Sensitivity coefficients contour

Keywords: oil shale combustion, kinetic model, Levenberg-Marquardt, parameter estimation, inverse problem