

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

fab\_sisquini@hotmail.com

FABRÍCIO DE SOUZA PASSOS SISQUINI

**ESTUDO DE NOVOS CASOS DE PROBLEMA INVERSO APLICADOS EM  
ENGENHARIA**

VITÓRIA

2011

FABRÍCIO DE SOUZA PASSOS SISQUINI

**ESTUDO DE NOVOS CASOS DE PROBLEMA INVERSO APLICADOS EM  
ENGENHARIA**

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

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FABRÍCIO DE SOUZA PASSOS SISQUINI

**ESTUDO DE NOVOS CASOS DE PROBLEMA INVERSO APLICADOS EM  
ENGENHARIA**

Aprovado em 23 de setembro de 2011.

**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. Carlos Friedrich Loeffler Neto, *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

2011

“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, Artur e Márcia, e irmãos, Michelly e Pedro Artur, pelo apoio nos momentos de dúvidas e incertezas, pelo investimento, pela confiança e carinho.

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

Aos meus avós 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.

A minha noiva Simone, pela paciência e ajuda em meios às dificuldades, ajudando-me a superar os obstáculos.

Ao mestrando em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Espírito Santo, Marco Aurélio B. Zanoni, 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 – 2007/02 e agregados, por todos os momentos de risada, festas, estudos e churrascos, em especial a Rodrigo, Guilherme, Enzo, Sergio, Rogerio Breijão e Carlos Eduardo (Kadu), meus parceiros e grandes amigos.

Aos meus amigos do Laboratório de Fenômenos do Transporte Computacional – LFTC, Davi, Bruno (Bolado), Mário, Ramon e Anselmo, pela torcida e apoio junto a conversas relaxantes. Agradeço ao meu amigo Marco Aurélio B. Zanoni 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

Existem inúmeras aplicações bem sucedidas de problema inverso na engenharia, i. e., ensaios não destrutivos, caracterização de propriedades dos materiais, raio-x, termogravimetria, entre outras. Com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais, além do retorno ao cenário de ciências aplicadas para o processamento de biocombustíveis, combustíveis alternativos, etc., surge a necessidade de expansão de novas técnicas de problema inverso para suprir essas novas demandas. O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um código computacional para otimização de processos termoquímicos (reações químicas) e pseudo-termoquímicos (inativação térmica de patógenos na produção de biocombustíveis em biodigestores). Para os dois casos apresentados foram feitas análises de sensibilidade, de determinante e estimativa de erros. A função objetiva proposta foi minimizada através do algoritmo de Levenberg-Marquardt. O código foi implementado em uma linguagem computacional algébrica disponível no Laboratório Computacional de Fenômenos de Transporte (LFTC) da UFES.

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

## Abstract

There are many successful applications of inverse problem in engineering, i. e., non-destructive testing, characterization of materials properties, x-ray, thermogravimetry, among others. With the development of new experimental techniques, and the return to the scene of applied sciences for the processing of biofuels, alternative fuels, etc., there is a need for expansion of the new techniques of inverse problem to meet these new demands. This study aims to develop a computer code to optimize thermochemical processes (chemical reactions) and pseudo-thermochemical (heat inactivation of pathogens in the production of biofuels in digesters). For the two cases presented were analyzed in the sensitivity, determinant and estimating of errors. The proposed objective function was minimized by the Levenberg-Marquardt algorithmic. The code was implemented in an algebraic computer language available in the Laboratório de Fenômenos de Transporte Computacional (LFTC) in UFES.

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



## Lista de Publicações

ZANONI, M. A. B. ; MARTINS, M. F. ; FONSECA, H. M. ; SISQUINI, F. S. P. . Smoldering Combustion in Oil Shale: Kinetics Parameters Estimation using Inverse Problems. In: 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal, RN, Brazil.

SISQUINI, F. S. P. ; ZANONI, M. A. B. ; MARTINS, M. F. . Microbial Reduction Contamination During biogasification Process: Estimating the Kinetic Parameters by Inverse Problems. In: 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal, RN, Brazil.

SISQUINI, F. S. P. ; ZANONI, M. A. B. ; MARTINS, M. F. . Inativação de Microrganismos Patógenos Durante o Processo de Biogaseificação: Estimando os Parâmetros pelo Problema Inverso. In: PDPetro 2011, Florianópolis – Brasil. 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2011.

ZANONI, M. A. B. ; FONSECA, H. M. ; MARTINS, M. F. ; SISQUINI, F. S. P. . Applying Inverse Problem to Determine the Reactions Parameters for Oil Shale Combustion. In: ENCIT 2010, Uberlândia - Brasil. 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2010.

## Lista de Figuras

Figura I-1. Procedimento do problema inverso.....	16
Figura II-1. Litologia da formação de Iratí [19].....	27
Figura II-2. Silos de digestores anaeróbicos. ....	29
Figura II-3. Complexidade do processo de biodigestão. ....	31
Figura III-1. TGA do xisto betuminoso sobre atmosfera de nitrogênio – taxa de aquecimento de $10\text{ K min}^{-1}$ , (Martins, 2010).....	34
Figura III-2. DSC do xisto betuminoso sobre atmosfera de nitrogênio – taxa de aquecimento de $10\text{ K min}^{-1}$ , (Martins, 2010).....	35
Figura III-3. Processo de conversão do xisto betuminoso proposto por [20], onde IM, VM, OM e FC são, respectivamente, Matéria Inerte, Material Volátil, Matéria Orgânica e Carbono Fixo. ....	36
Figura III-4. TGA do xisto betuminoso.....	41
Figura III-5. A variação da massa de cada elemento químico no processo de degradação térmica do xisto betuminoso.....	41
Figura IV-1. Coeficientes sensibilidades.....	44
Figura IV-2. Evolução das curvas de inativação com suas respectivas taxas de aquecimento.....	46
Figura IV-3. Parâmetros estimados aplicados em duas taxas de aquecimento: Evolução da inativação para <i>L. Innocua</i> .....	47
Figura IV-4. Parâmetros estimados aplicados em três taxas de aquecimento: Evolução da inativação para <i>L. Monocytogenes</i> . ....	48
Figura IV-5. Parâmetros estimados em três taxas de aquecimento: Evolução da inativação para <i>E. Coli</i> .....	49

## Lista de Tabelas

Tabela III-1. Composição total do xisto betuminoso de Timahdit. ....	33
Tabela III-2. Parâmetros iniciais usados no procedimento iterativo. ....	39
Tabela III-3. Parâmetros estimados para a pirólise do xisto betuminoso. ....	40
Tabela III-4. Energia de ativação e fator pré-exponencial para a pirolise do xisto betuminoso. ....	40
Tabela IV-1. Valores iniciais dos parâmetros. ....	43
Tabela IV-2. Parâmetros estimados com os respectivos erros. ....	45

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO I      PROBLEMA INVERSO .....</b>	<b>15</b>
I.1    INTRODUÇÃO.....	15
I.2    METODOLOGIA .....	18
I.2.1    Introdução.....	18
I.2.2    Problema direto.....	18
I.2.3    Problema Inverso .....	19
I.2.3.1    Coeficiente sensibilidade.....	19
I.2.3.2    Matriz sensibilidade .....	20
I.2.3.3    Função objetiva.....	21
I.2.4    Procedimento iterativo.....	22
I.2.4.1    Análise do determinante .....	22
I.2.5    Critério de Parada.....	23
I.2.6    Cálculos dos erros .....	23
<b>CAPÍTULO II      NOVAS APLICAÇÕES DE PROBLEMA INVERSO .....</b>	<b>25</b>
II.1    DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO XISTO BETUMINOSO .....	25
II.2    INATIVAÇÃO TÉRMICA DE MICRORGANISMOS PATÓGENOS .....	28
<b>CAPÍTULO III      APLICAÇÃO DE PROBLEMA INVERSO E TERMOGRAVIMETRIA PARA DETERMINAR A CINÉTICA DA PIRÓLISE DO XISTO BETUMINOSO .....</b>	<b>33</b>
III.1    COMPOSIÇÃO E ANÁLISE TERMOQUÍMICA DO XISTO BETUMINOSO .....	33
III.1.1    Análise Termogravimétrica (TGA) .....	33
III.1.2    Modelo cinético .....	36
III.2    RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
III.2.1    Estimação de Parâmetros .....	39
<b>CAPÍTULO IV      INATIVAÇÃO DE MICRORGANISMOS PATÓGENOS DURANTE O PROCESSO DE BIOGASEIFICAÇÃO: ESTIMANDO PARÂMETROS CINÉTICOS PELO PROBLEMA INVERSO.....</b>	<b>42</b>
IV.1    MODELO DE INATIVAÇÃO.....	42
IV.2    RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
<b>CAPÍTULO V      COMENTÁRIOS FINAIS .....</b>	<b>50</b>

V.1	CONCLUSÕES.....	50
V.1.1	Degradação térmica do xisto betuminoso .....	50
V.1.2	Inativação térmica de microrganismos patógenos.....	50
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>
	<b>ANEXO A – CADERNO DE RESUMOS.....</b>	<b>57</b>

## Introdução e Objetivos

O problema inverso tem sido usado como um poderoso método para a obtenção de parâmetros que descrevem fenômenos físicos, químicos e biológicos. Tal metodologia tem como base um experimento que gera dados experimentais e, partir do mesmo, pretende-se estimar parâmetros ou funções que o descrevem. O campo atual de aplicação da técnica do problema inverso é bastante amplo, como em problemas de transferência de calor, vibrações mecânicas entre outros. Desse modo, estudos estão sendo realizados com o intuito de abranger a utilização dessa metodologia em novos casos.

Assim, o presente trabalho tem como objetivos:

- Elaborar uma rotina computacional para a obtenção dos parâmetros envolvidos dos casos em uma linguagem computacional algébrica.
- Otimização de processos termoquímicos (reações químicas) e pseudo-termoquímicos (inativação térmica de patógenos na produção de biocombustíveis em biodigestores).

Desta maneira, o problema inverso será aplicado à utilização de combustíveis alternativos e posterior tratamento no processo de biodigestão.

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

No Capítulo I, será apresentada uma breve introdução do problema inverso. Em seguida, uma metodologia para a sua é elaborada, com a finalidade de obtenção de parâmetros desconhecidos.

O Capítulo II mostra o motivacional de cada estudo de caso. Uma revisão bibliográfica sobre caminhos reacionários referentes à combustão de partículas de biomassa e do xisto betuminoso. Em seguida, uma revisão bibliográfica sobre mecanismos de inativação de patógenos será realizada.

No Capítulo III, será elaborado um novo e realístico caminho reacionário para combustão do xisto betuminoso, abordando processos de secagem, pirólise e descarbonatação. Os resultados do modelo reacionário juntamente com os

parâmetros estimados serão comparados com o experimento realizado por Márcio Martins [1].

O Capítulo IV abordará o mecanismo de inativação de bactérias. Um novo modelo de inativação térmica de patógenos é proposto e os parâmetros são estimados e, em seguida, validados com dados experimentais disposto em literaturas.

Finalmente, no Capítulo V uma conclusão é feita para cada estudo de caso realizado utilizando o problema inverso.

# I. Problema Inverso

## I.1 Introdução

As aplicações do problema inverso consistem do levantamento de propriedades de um meio, a partir de respostas colhidas por observação de experimentos controlados à respeito de um dado fenômeno. Por exemplo, na geofísica, a partir das respostas colhidas em sismologia das reflexões de ondas de choque produzidas por explosões, intenta-se determinar as propriedades geológicas do meio. Neste trabalho, pretendem-se determinar coeficientes e parâmetros em novas aplicações dessa tipo de problema.

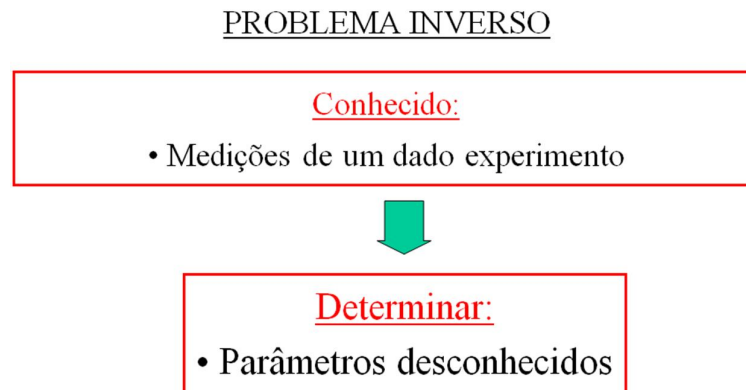
O pioneiro no campo de problemas inversos foi o astrofísico soviético-armênio Viktor Ambartsumian que publicou um artigo sobre o problema inverso de Sturm-Liouville, determinando as equações de cordas vibrantes, artigo no qual foi publicado em 1929, onde o autor tinha somente 20 anos. Porém, este artigo ficou por muito tempo no esquecimento, pois o mesmo alegou;

“Se um astrônomo publica um artigo com conteúdo matemático num periódico de física, então a coisa mais provável que irá acontecer é o esquecimento.”

Após a segunda guerra mundial, matemáticos suecos encontraram o artigo e iniciaram pesquisas sobre problemas inversos, fundamentando e transformando o tema em um assunto importante no campo de exatas.

A Figura I-1 mostra o procedimento do problema inverso. Para o entendimento dessa metodologia, torna-se útil uma compreensão considerável de álgebra linear, por causa da presença das transformações de dados para os parâmetros do modelo.





**Figura I-1. Procedimento do problema inverso.**

Outro ponto importante, na aplicação do problema inverso, é a necessidade de saber qual o comportamento experimental, i. e., se é logarítmica, exponencial ou polinomial, entre outras. Assim para problemas que são relativamente novos é importante a realização de um estudo para determinar a relação existente entre os dados experimentais e os parâmetros a serem estimados.

Inicialmente, o problema inverso era caracterizado pela aplicação de problemas bem postos. Esse conceito foi definido primeiramente por Hadamard [2], requerendo assim que sua solução satisfizesse três condições básicas, que são:

- a) a solução precisa ser única;
- b) a solução precisa existir;
- c) a solução precisa ser estável com pequenas mudanças dos dados de entradas, chamada de condição de estabilidade;

Porém, em muitos casos na engenharia, matemática e outras ciências, essas condições não são satisfeitas, caracterizando o chamado problema mal posto. Os quais por sua vez, permaneceram por muito tempo, pois existia uma grande dificuldade em estimar seus parâmetros. Sérgio Drumond Ventura [3], em sua Tese de Doutorado, definiu o problema inverso mal posto com extrema destreza;

“Alguns problemas matemáticos podem ser altamente indeterminados, sem solução única. Além disso, pequenas imprecisões oriundas do modelo podem contribuir para a situação onde tenhamos infinitas soluções matemáticas, sem, contudo, uma delas ser a solução física. Esta característica é típica dos problemas inversos e seus efeitos podem ser amenizados com a introdução, no modelo, de informações sobre o comportamento dos parâmetros a serem estimados. Por fim, modelos simplificados, às vezes, são suficientes para fornecer estimativas razoáveis.”

Com o avanço da tecnologia e o crescente interesse na estimação de parâmetros, estudiosos elaboraram técnicas que envolvem uma reformulação do problema inverso mal posto, transformando-o em um problema bem posto. Dentre esses, Tikhonov [4] se destacou, pois produziu uma metodologia robusta e simples para a solução do problema de estimação de parâmetros, chamado de procedimento de regularização de Tikhonov.

O procedimento supracitado, baseia-se nas normas dos mínimos quadrados, onde fatores de suavização são inseridos para diminuir oscilações e transformar um problema que, no início, é mal posto em um problema bem posto. Assim, desencadeou uma verdadeira revolução na metodologia do problema inverso e sua aplicação ganhou força, tornando-se nos dias atuais, uma ferramenta poderosa nas ciências exatas.

Estimativas de parâmetros obtidos pelo problema inverso não são, de certa forma, exatos e podem conter erros, em virtude de instabilidades de medições. Várias técnicas de problemas inversos tem por objetivo a minimização de uma função típica de cada método. Esta é geralmente conhecida como função objetiva, que será explicada com um maior destaque posteriormente.

## I.2 Metodologia

### I.2.1 Introdução

Existem várias técnicas de problemas inversos dispostas em literaturas, mas a que foi usada, no presente trabalho, é a do Levenberg-Marquardt para a estimação de parâmetros. Dentre outras técnicas tem-se o método do Gradiente Conjugado, método do Gradiente Conjugado com o Problema Adjunto e o método do Gradiente Conjugado com o Problema Adjunto para Estimação de Funções.

Levenberg foi o pioneiro na implementação do método no ano de 1944, [5]. Em 1963 Marquardt [6] aperfeiçoou a técnica de Levenberg e assim tornou-se o tão chamado método de Levenberg-Marquardt de estimação de parâmetros. Tais técnicas são suficientemente robustas para sobrepor as dificuldades encontradas na solução do problema inverso [7]. Logo uma metodologia foi elaborada por Osizik [7], que consiste nas etapas descritas a seguir:

- a) solução do problema direto;
- b) aplicação do problema inverso;
- c) procedimento iterativo utilizando o método de Levenberg-Marquardt;
- d) critério de parada ou convergência;
- e) cálculos dos erros;

### I.2.2 Problema direto

Para a solução do problema inverso é necessário ter a solução do problema direto, que nesse caso consiste de um conjunto de equações diferenciais parciais (EDP) que são resolvidas simultaneamente no programa *Wolfram Mathematica 7.0* com o comando *NDSolve* (solução numérica de EDP). Vários tipos de métodos numéricos podem ser usados para resolver o sistema de EDP, dentre eles: Runge-Kutta explícito, Runge-Kutta implícito, *quasi* Newton, entre outros. O método padrão do programa é o método de Newton.

A fórmula utilizada para os casos em questão é dada pela Equação I-1.

$$\frac{dF_i(t)}{dt} = -k(t)[F_i(t)]^i \quad \text{I-1}$$

Onde  $F_i$  é o objeto de interesse (grandeza física, fenômenos físicos, etc) que se pretende estudar,  $i$  é o expoente e  $K(t)$  é a equação da Lei de Arrhenius descrita abaixo.

$$k_i(t) = A_i e^{(-E_i / RT(t))} \quad \text{I-2}$$

A finalidade do problema direto é resolver as EDP acopladas que descrevem o objeto de interesse como função dos parâmetros a serem estimados, que nos casos em questão, são o fator pré-exponencial ( $A$ ) e a energia de ativação ( $E$ ). Após a solução do problema direto, analisam-se os coeficientes sensibilidade.

### I.2.3 Problema Inverso

#### I.2.3.1 Coeficiente sensibilidade

Os coeficientes sensibilidade são definidos como a primeira derivada da propriedade que se pretende simular com relação aos parâmetros desconhecidos, Equação I-3. Desta forma, pode-se analisar quão influente é o parâmetro desconhecido. Quanto maior for o coeficiente sensibilidade melhor a estimação do parâmetro, pois se torna muito sensível com pequenas variações da propriedade.

$$J_p = \frac{F_{(p+\Delta p, t)} - F_{(p, t)}}{\Delta P_j} \cong \frac{\delta F}{\delta P_j} \quad \text{I-3}$$

Para que os parâmetros tenham uma mesma ordem de grandeza, usa-se o processo de parametrização, assim a Equação I-3 é multiplicada pelo parâmetro de interesse (Equação I-4),

$$J_p = P \frac{F_{(p+\Delta p, t)} - F_{(p, t)}}{\partial P} \quad \text{I-4}$$

Portanto, dificuldades provenientes de diferentes ordens de grandeza entre os coeficientes sensibilidades são amortecidas e a análise da dependência linear entre os parâmetros pode ser feita. Os parâmetros são chamados de Linearmente Dependentes se a razão entre eles for uma constante, em consequência a solução do sistema de equações terá infinitas soluções, dificultando o processo de otimização.

#### I.2.3.2 Matriz sensibilidade

Os coeficientes sensibilidades são agrupados em uma matriz chamada de matriz sensibilidade (**J**), Equação I-5.

$$\mathbf{J} = \left[ \frac{\partial \mathbf{F}^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial p_m} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \frac{\partial F_N}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial p_m} \end{bmatrix} \quad \text{I-5}$$

Onde  $m$  é o número total de parâmetros desconhecidos e  $N$  é o número de dados extraídos dos coeficientes sensibilidade.

### I.2.3.3 Função objetiva

Os casos estudados apresentam um comportamento não linear, logo o sistema de interesse não pode ser descrito na forma de sistema linear (Equação I-6).

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad \text{I-6}$$

A grande parte dos problemas de engenharia é descrito por sistemas não lineares, principalmente para ajuste de curvas e estimação de parâmetros. Um exemplo disso é no estudo de vibrações, no qual o modelo matemático que descreve o sistema, no movimento sub-amortecido, é uma equação cíclica, tendo vários pontos mínimos. Porém o interesse é obter o mínimo global para a norma de mínimos quadrados.

O procedimento iterativo é usado para ajustar a curva de sistemas não lineares. Se a curva tiver vários mínimos o resultado da estimação dependerá do vetor  $\mathbf{x}_0$  inicial do procedimento numérico, dessa maneira o vetor solução  $\mathbf{x}$  poder ter um valor que não o mínimo global.

A norma de mínimos quadrados pode ser escrita na forma vetorial, dada pela Equação I-7.

$$\mathbf{S}(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\mathbf{P})]^T [\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\mathbf{P})] \quad \text{I-7}$$

O vetor  $\mathbf{Y}$  é o vetor de dados experimentais,  $\mathbf{F}$  é o vetor solução do problema direto,  $\mathbf{P}$  é o vetor parâmetros desconhecidos e  $T$  denota a matriz transposta. Assim, através do procedimento de iteração, a norma de mínimos quadrados é minimizada e os parâmetros são estimados.

#### I.2.4 Procedimento iterativo

O procedimento iterativo do método de Levenberg-Marquardt é dado pela Equação I-8.

$$\mathbf{P}^{(k+1)} = \mathbf{P}^{(k)} + [(\mathbf{J}^{(k)})^T \mathbf{J}^{(k)} + \mu^{(k)} \mathbf{\Omega}^{(k)}]^{-1} (\mathbf{J}^{(k)})^T [\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\mathbf{P}^{(k)})] \quad \text{I-8}$$

Onde  $k$  é o número da iteração e  $\mu$  é o fator de suavização e  $\mathbf{\Omega}$  é a matriz suavização. Esses parâmetros de suavização servem para diminuir oscilações e instabilidades devido ao mal condicionamento do problema.

##### I.2.4.1 Análise do determinante

Uma característica do problema inverso é seu mal condicionamento no início da iteração (“chute inicial”), e isso acontece quando o produto da matriz transposta da sensibilidade e a matriz sensibilidade são próximos de zero (Equação I-9). Essa condição é chamada de condição de identificabilidade, indicando se o problema é ou não mal condicionado.

$$MR = |J^T J| \approx 0 \quad \text{I-9}$$

Logo, um prévio estudo do determinante da matriz resultante (MR) torna-se importante no procedimento iterativo. Quanto mais próximo o determinante de zero maior o grau de mal condicionamento do problema.

Portanto, os fatores de suavização servem para diminuir esse mal condicionamento transformando o problema em bem condicionado. Geralmente esses fatores são grandes no começo do procedimento iterativo e a medida que os parâmetros convergem os fatores vão diminuindo de valor, em módulo, até que se torne zero e, desta forma, o procedimento de iteração aproxima-se do método de Gauss (Equação I-10).

$$\mathbf{P}^{(k+1)} = \mathbf{P}^{(k)} + [(\mathbf{J}^{(k)})^T \mathbf{J}^{(k)}]^{-1} (\mathbf{J}^{(k)})^T [\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\mathbf{P}^{(k)})] \quad \text{I-10}$$

Os fatores de suavização usados foram os intrínsecos do *software Wolfram Mathematica 7.0*.

#### I.2.5 Critério de Parada

O critério de parada utilizado foi *Accuracygoal* e o *Precisiongoal* que são próprios do programa *Wolfram Mathematica 7.0*. O valor padrão do *Software*, para o *Accuracygoal* e *Precisiongoal* é de  $10^{-8}$ .

#### I.2.6 Cálculos dos erros

Os cálculos dos erros relativos são feitos através da multiplicação da matriz sensibilidade transposta pela matriz sensibilidade. Como existe o erro dos



equipamentos de medições, os erros são acumulativos e, conseqüentemente, multiplicam-se os obtidos pelo processo de estimação pelo dos equipamentos de medições (Equação I-11).

$$Er = \mathbf{J}^T \mathbf{J} * \lambda \quad \text{I-11}$$

Onde  $\lambda$  é o erro do equipamento de medição. O erro do equipamento de medição considerado nas simulações é de  $10^{-4}$ .

Em seguida, calcula-se a variância que é dada pela Equação I-12.

$$\sigma = \sqrt{Er} \quad \text{I-12}$$

O cálculo da incerteza é baseado na distribuição normal, de forma que, para se ter 99% de certeza do intervalo do valor, multiplica-se o desvio padrão por 2,576 (Equação I-13).

$$I = \pm 2,576\sigma \quad \text{I-13}$$

Assim, todo o procedimento metodológico abordado na estimação de parâmetros foi disposto e no próximo capítulo será explicada a motivação de cada estudo.

## II. Novas Aplicações de Problema Inverso

### II.1 Degradação térmica do xisto betuminoso

Na degradação térmica de combustíveis sólidos, a estimação de parâmetros cinéticos é extremamente importante para construir o sistema de reações. Assim, para um complexo mecanismo no qual envolve reações simultâneas, um robusto procedimento numérico pode ser usado para a simulação de experimentos que descrevem tal degradação.

Vários métodos para estimar os parâmetros cinéticos estão dispostos nas literaturas [8-10]. Alguns desses provêm um relativo conjunto de informações sobre o comportamento da perda de massa, mas cálculos de parâmetros cinéticos, em hipóteses ordinárias, que corresponde ao complexo conjunto de reações químicas durante a degradação de um combustível sólido ainda são escassos [11]. Como exemplo, o método gráfico [8, 9], e o “fit” numérico [12, 13] estão limitados somente a uma reação global. No caso de reações simultâneas, um procedimento numérico pode ser usado, i. e., algoritmo genérico [14] e algoritmo do problema inverso [15, 16].

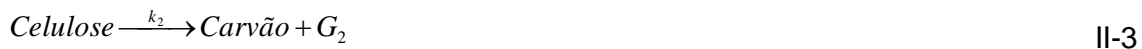
A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada com o intuito de obter os dados experimentais. TGA é uma técnica analítica usada para determinar mudanças no peso com relação à variação da temperatura. A diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência é gravada enquanto ambos são submetidos ao mesmo programa de aquecimento. Portanto, o presente problema de estimação de parâmetros é resolvido utilizando o método de Levenberg-Marquardt pelo uso de dados experimentais obtidos pela TGA estimando os parâmetros de Arrhenius do conjunto de reações do processo de pirólise.

Lolou [15] propôs a estimação de parâmetros cinéticos, com o uso da técnica do problema inverso, da pirólise do papelão usando medições coletadas da TGA. O modelo cinético da decomposição do carvão é dado pela Equação II-1,



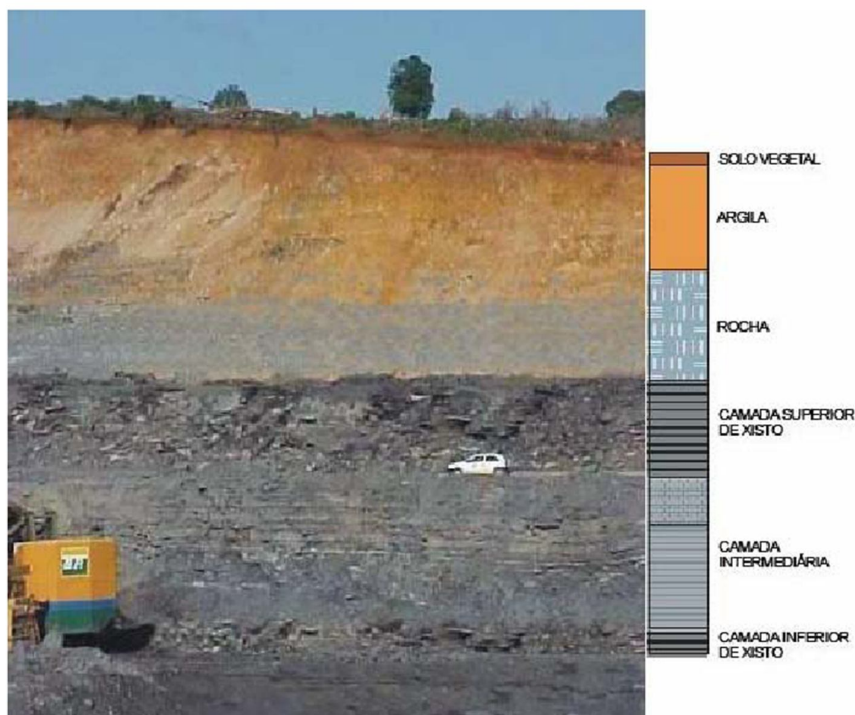
onde o papelão é convertido em um composto intermediário e o mesmo convertido em carvão. O composto intermediário é considerado uma pseudo-espécie que não tem uma composição química definida, e desta maneira não representando verdadeiramente o processo químico de conversão do papelão em carvão.

Reverte [16], descreve uma técnica numérica adicional para ajudar a determinar os parâmetros cinéticos e para projetar uma ferramenta de estimativa de parâmetros mais robusta usando o modelo cinético proposto por [17], apresentada pelas Equações (II-2) e (II-3).



onde  $G_1$  são os produtos gasosos da pirólise e  $G_2$  são os outros gases.

Para o presente trabalho o xisto betuminoso (Figura II-1) foi usado como partícula combustível para realizar o processo de pirólise. Esta substância consiste de uma matriz mineral porosa, onde os poros encontram-se cheios da matéria orgânica (óleo), chamado querogênio, representando cerca de 10 – 65% da massa total. A matriz mineral consiste de carbonatos, quartzo e argila [18].



**Figura II-1. Litologia da formação de Iratí [19].**

Devido a esta complexa composição, quando submetido a altas temperaturas, um grande número de reações paralelas ocorrem. O xisto betuminoso seca quando aquecido, e após a secagem, a fração orgânica se devolatiliza produzindo o material volátil. Parte desse material se condensa formando um óleo e o resíduo sólido é deixado na matriz, formando o carvão ativado. Quando a temperatura atinge um patamar alto começa a ocorrer a decomposição do carbonato, podendo ser total ou parcial, dependendo do tempo de exposição a tal temperatura [20].

Para se obter um melhor entendimento da cinética da pirólise do xisto betuminoso, a seguinte proposta foi elaborada para este trabalho:

- Formular um procedimento numérico baseado no algoritmo do problema inverso para a estimação de parâmetros físicos-químicos;
- Desenvolver um código utilizando a plataforma do programa MATHEMATICA 7.0 para resolver o sistema de equações diferenciais como também a solução do problema inverso na estimação dos parâmetros.

A identificação desses parâmetros para o conhecimento das medições da perda de massa para cada espécie é um *Problema Inverso*.

## **II.2 Inativação térmica de microrganismos patógenos**

Digestores anaeróbicos produzem uma série de reações químicas, no qual decompõem a matéria orgânica através da ação de bactérias na ausência de ar. Este tipo de conversão produz um método efetivo para tornar resíduos de fazenda de gado, processamento de comida, resíduos domésticos e industriais e lodo de esgoto em:

- Biogás (rico em metano), que pode ser usado para gerar calor e/ou eletricidade;
- Fibras, que pode ser usada como um nutriente rico para adubar o solo;
- Licor, que pode ser usado como fertilizante líquido;

O processo de digestão anaeróbica (Figura II-2) ocorre num recipiente selado sem ar (digestor). O digestor precisa ser aquecido e misturado cuidadosamente para propiciar as condições para a bactéria converter a matéria orgânica em biogás (uma mistura de dióxido de carbono, metano e uma pequena quantidade de outros gases). Basicamente dois tipos de processos de digestão ocorrem:

- Digestão mesofílica, o digestor é aquecido entre 30 – 35 °C e a matéria prima permanece no digestor normalmente por 15 – 30 dias. Esse tipo de digestão tende a ser mais robusto e tolerante do que o processo termofílico, mas a produção de gás é menor, os tanques de digestão são maiores e é necessário um tratamento posterior, feito separadamente.
- Digestão termofílica, o digestor é aquecido até 55 °C e o tempo de residência é de normalmente de 12 – 14 dias. Esse tipo de sistema oferece uma maior produção de metano, menor tempo de processo e uma melhor inativação de patógenos, mas requer uma tecnologia mais cara, maior gasto de energia e um maior grau de operação e monitoramento.



**Figura II-2. Silos de digestores anaeróbicos.**

O tratamento posterior do processo de digestão é muito importante para controlar a presença de patógenos na lama de estação de tratamento para a proteção de humanos, animais e plantas [21]. O grau de desinfecção é influenciado por uma interação de variáveis operacionais e condições, que são altamente dependentes do tempo e temperatura [22].

Com o objetivo de determinar o tempo requerido para um dado processo de inativação, é necessário ter uma informação sobre a taxa de aquecimento da massa de lama que se encontra dentro do digestor. A taxa de aquecimento é medida por um termopar no centro da lama para registrar a temperatura durante a digestão anaeróbica. Além disso, é necessário conhecer a resistência ao calor dos microrganismos com o intuito de definir um tempo para uma determinada temperatura de processo.

Existe uma variedade de modelos para a descrição de inativação de microrganismos. O modelo comumente usado é dado por [23] que prediz a população sobrevivente quando a população inicial foi exposta a temperaturas elevadas durante um tempo. Esse modelo considera a hipótese no qual todos os microrganismos têm sua própria característica de resistência ao calor, definido como o tempo requerido para que a população se reduza em 90% da população inicial a

uma temperatura constante [24]. Por isso, esse tipo de modelo é conhecido como modelo isotérmico. No entanto, o processo de digestão não é realizado a uma temperatura constante, mas envolve períodos distintos – modelos não-isotérmicos. Com respeito a tais modelos, existe um grande número que estão dispostos em literaturas [25, 26].

Atualmente técnicas de modelos e simulações estão sendo desenvolvidos para transferência de calor, crescimento de microrganismos e sua inativação, entre outros. Modelos para crescimento de bactérias com a variação de temperatura também são propostos na literatura. Um deles é o proposto por [27] que desenvolve uma fórmula empírica, no qual relaciona a raiz quadrada entre a taxa máxima de crescimento específico e a temperatura. Ratkowsky [28] expandiu seu modelo para descrever a taxa de crescimento em torno das temperaturas ótimo e a máximo.

Já os modelos mais realísticos são dependentes não só do tempo e temperatura, como os propostos por [29-33], como também da umidade, ph, pressão parcial de hidrogênio, entre outros (Figura II-3). Três principais hipóteses, nesses tipos de modelos, são necessárias para um primeiro passo no desenvolvimento, como sublinhado em [32]: (i) nenhum crescimento de microrganismos ocorre durante o período de aquecimento, (ii) existe uma temperatura limite na qual a inativação começa, (iii) e o histórico de temperaturas não afeta a resistência térmica da bactéria.

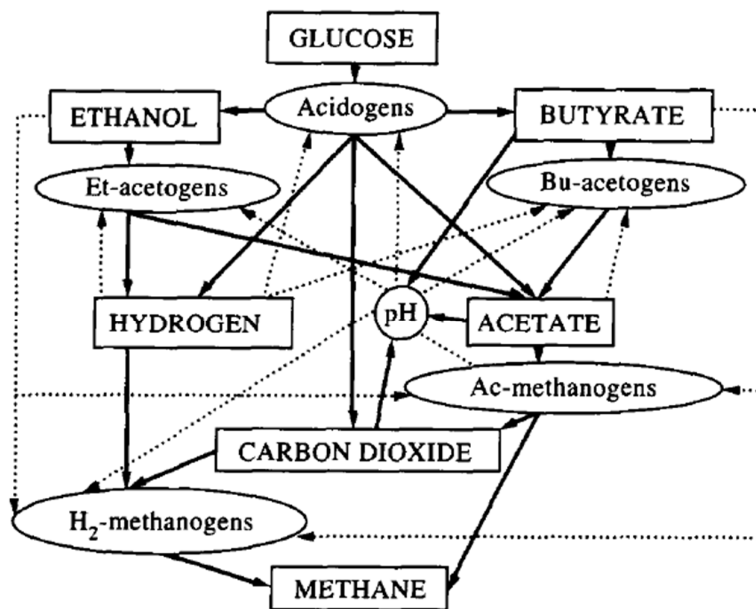


Figura II-3. Complexidade do processo de biodigestão.

Ressalta-se ainda, que [31] desenvolveu um modelo integrado baseado na influência da temperatura usando a equação de Arrhenius. A validação foi obtida pelo confronto de informações experimentais usando a *Listeria Monocytogenes*. Os experimentos usados foram ensaiados em duas taxas de aquecimento: 16,0 e 90,0 K min<sup>-1</sup> com um intervalo de temperatura de 15 até 90 °C. Os autores admitiram uma cinética de inativação de primeira ordem e como principal conclusão reconheceram que a maioria das curvas de microrganismos de células vegetais não segue a cinética de inativação de primeira ordem, logo esta aproximação deve ser considerada com extrema cautela.

Alguns autores, com o intuito de confrontar seus modelos, usam dados pseudo-experimentais. Esse tipo de aproximação sempre foi usado em estudos de cinética de inativação [34, 35]. Em [30], os dados pseudo-experimentais para a *Listéria Monocytogenes* foi gerado usando o modelo modificado de Gompertz [33]. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 18,3 e 110,0 K min<sup>-1</sup> e com uma temperatura final de 60 °C. Concluiu-se que o período de aquecimento afeta consideravelmente a inativação de microrganismos.



Em [36], foi realizado experimentos para a *Escherichia Coli* com o intuito de comparar a evolução da inativação com o modelo Weibullian (ou lei da potência – power law), [37]. O principal parâmetro controlado foi a taxa de aquecimento com os seguintes valores: 1,56, 0,76, 0,52 e 0,14 K min<sup>-1</sup> e todos os processos com a temperatura final de 55 °C. Os autores relataram que a inativação segue uma cinética de primeira ordem, e enfatiza as facilidades da solução da cinética de primeira ordem, pela eliminação de um parâmetro desconhecido.

Outro tipo de modelo, reparametrização do modelo de Gompertz [30, 38, 39], foi usado em [40] e validados contra três taxas de aquecimento para a inativação da *Listeria Innocua*. Os experimentos foram feitos em um meio líquido no qual é similar a situação observada na biogaseificação da lama de estação de tratamento. As taxas de aquecimento usadas para a inativação de microrganismo foram 1,50, 1,80 e 2,60 K min<sup>-1</sup> e com temperatura final de 65 °C. Os parâmetros para os diferentes meios foram estimados e os autores observaram que o meio afeta consideravelmente a resistência térmica dos microrganismos.

O principal objetivo para este trabalho é a obtenção de um melhor entendimento da cinética de inativação de microrganismos no processo de biogaseificação utilizando diferentes taxas de aquecimento. Nesta linha de raciocínio, a seguinte visão foi estabelecida:

- Formular um procedimento numérico baseado no algoritmo no qual utiliza o problema inverso para estimar os parâmetros no processo de inativação;
- Validar o modelo sobre dados experimentais dispostos na literatura.

### III. Aplicação de Problema Inverso e Termogravimetria Para Determinar a Cinética da Pirólise do Xisto Betuminoso

#### III.1 Composição e análise termoquímica do xisto betuminoso

O experimento Termogravimétrico adotado foi usado por [20] para a pirólise do xisto betuminoso. O autor usou o extrato de xisto betuminoso de Timahdit em Marrocos, onde sua composição total está presente na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

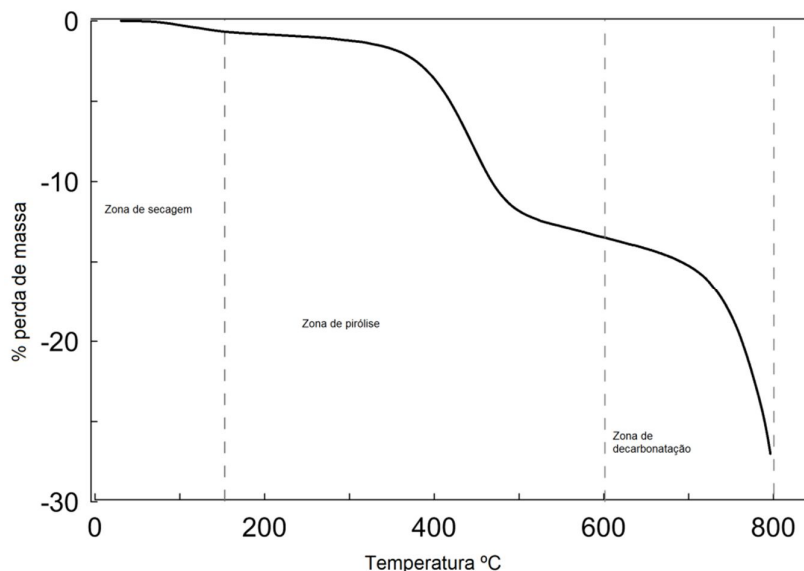
Tabela III-1. Composição total do xisto betuminoso de Timahdit.

Composição	Presente trabalho (%)
Água	0,99
Matéria orgânica	17,01
Carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ )	34,60
Matéria inerte	47,40

##### III.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os experimentos foram realizados usando um TG – DSC 111 (Setaram) com um micro balanço muito sensível (limite de detecção: 1  $\mu\text{g}$ ). As medições de temperatura foram reproduzidas com uma precisão de  $\pm 0,1$  K em uma escala de temperatura com incerteza de  $\pm 0,5$  K. As amostras com 40 mg, aproximadamente, foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  até  $800^\circ\text{C}$ . A Figura III-1 mostra a pirólise do xisto betuminoso sobre uma atmosfera de nitrogênio. Os

experimentos TGA foram repetidos e mostram uma boa reprodutibilidade, com um máximo desvio de alguns % de perda de massa.



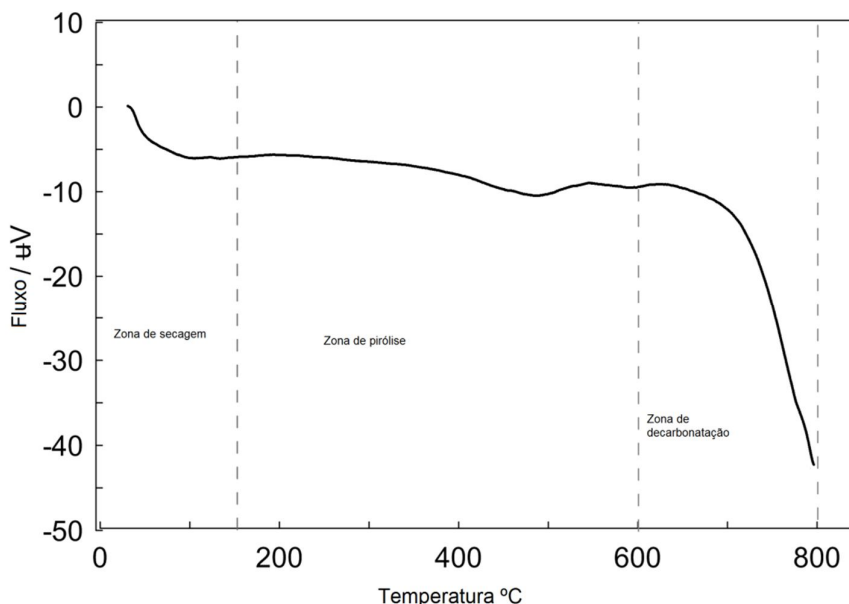
**Figura III-1. TGA do xisto betuminoso sobre atmosfera de nitrogênio – taxa de aquecimento de  $10\text{ K min}^{-1}$ , (Martins, 2010).**

Assim, a presença de uma grande variedade de minerais no óleo da matriz de xisto complica significativamente o comportamento térmico, consequentemente, uma diversidade de reações são trazidas pela aplicação do aquecimento nas amostras de xisto betuminoso. Em geral, as seguintes reações podem ser identificadas:

- a) evaporação da água em gases;
- b) conversão de querogênio em betumem;
- c) alteração do betumem;
- d) dissociação do betumem em óleos, gases e outros compostos;
- e) vaporização dos óleos;
- f) queima do carbono fixo;
- g) decomposição de resíduos orgânicos e minerais inorgânicos.

Na decomposição da amostra de óleo como mostrado na Figura III-1, muitos estágios são indicados:

- no intervalo de temperatura 50 – 150 °C a perda de massa de alguns % pode ser observada. Isso pode ser atribuído a vaporização da água;
- no intervalo de temperatura 150 – 600 °C um importante perda de massa pode ser observado. O teste de escaneamento diferencial calorimétrico (DSC) foi realizado posteriormente, Figura III-2, e não indica uma significativa reação térmica. Este estágio foi atribuído a decomposição da matéria orgânica em material volátil – incluindo óleo condensável – e em carbono fixo sólido;
- no intervalo de temperatura 600 – 800 °C, um último e importante perda de massa foi observado. O teste de escaneamento de diferencial calorimétrico (DSC) foi realizado posteriormente, Figura III-2, e indica uma intensa reação endotérmica. Esse estágio foi atribuído à decomposição térmica do carbonato produzindo dióxido de carbono.

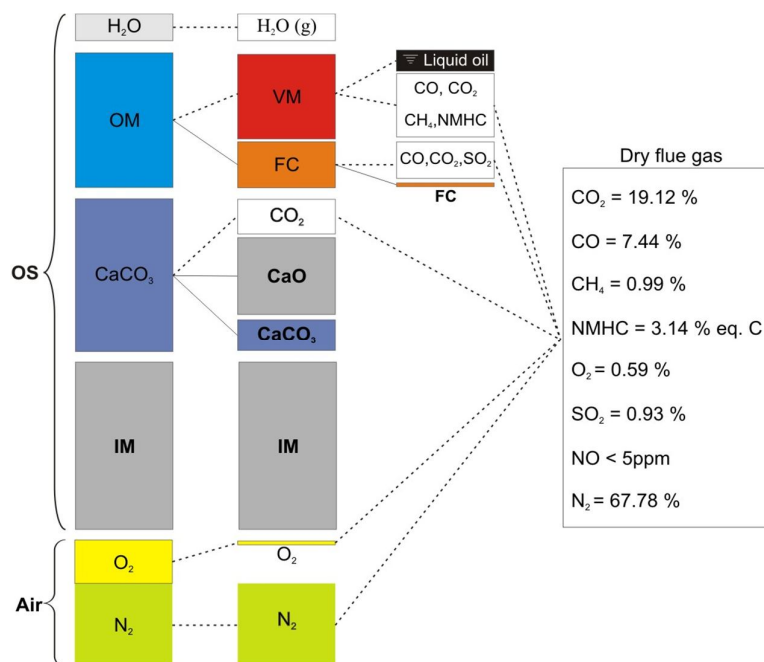


**Figura III-2. DSC do xisto betuminoso sobre atmosfera de nitrogênio – taxa de aquecimento de 10 K min<sup>-1</sup>, (Martins, 2010).**

Não há separação clara entre as duas fases da decomposição da matéria orgânica e decarbonatação junto ao teste. Por esta razão, foi difícil de determinar com precisão a quantidade de matéria orgânica e carbonato.

### III.1.2 Modelo cinético

A decomposição do xisto betuminoso é extremamente complexa (Figura III-3) por causa da presença de reações paralelas e consecutivas.



**Figura III-3. Processo de conversão do xisto betuminoso proposto por [20], onde IM, VM, OM e FC são, respectivamente, Matéria Inerte, Material Volátil, Matéria Orgânica e Carbono Fixo.**

Desta maneira, um esquema realístico de reações foi proposto para a pirólise do xisto betuminoso, apresentada pelas Equações III-1–5. A primeira reação é a reação global da decomposição do xisto betuminoso (XB), resultado em matéria orgânica (MO), Carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e Matéria Inerte. A segunda reação corresponde a secagem do xisto betuminoso, onde a água sofre vaporização no

intervalo de temperatura de 100 – 250 °C. A subsequente reação envolve a devolatização da matéria orgânica, liberando material volátil (MV) e carbono fixo (CF) em uma matriz sólida. Finalmente, a decarbonatação térmica do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) tem lugar no intervalo de temperatura de 600 – 800 °C. No resíduo sólido após a combustão permanece a matéria inerte.



Os coeficientes estequiométricos,  $\alpha = 0,758$  e  $\beta = 0,56$ , foram determinados por [20]. O taxa de primeira ordem das equações para a decomposição xisto betuminoso, Equação III- 6–13, pode então ser estabelecida como a seguir:

$$\frac{dY_{H_2O}}{dt} = -k_2 Y_{H_2O} \quad \text{III-6}$$

$$\frac{dY_{MO}}{dt} = -k_3 Y_{MO} \quad \text{III-7}$$

$$\frac{dY_{MV}}{dt} = (\alpha) k_3 \frac{MM_{MV}}{MM_{MO}} Y_{MO} \quad \text{III-8}$$

$$\frac{dY_{CF}}{dt} = (1 - \alpha) k_3 \frac{MM_{CF}}{MM_{MO}} Y_{MO} \quad \text{III-9}$$

$$\frac{dY_{CaCO_3}}{dt} = -k_4 Y_{CaCO_3} \quad \text{III-10}$$

$$\frac{dY_{CaO}}{dt} = (\beta) k_4 \frac{MM_{CaO}}{MM_{CaCO_3}} Y_{CaCO_3} \quad \text{III-11}$$

$$\frac{dY_{CO_2}}{dt} = (1 - \beta) k_4 \frac{MM_{CO_2}}{MM_{CaCO_3}} Y_{CaCO_3} \quad \text{III-12}$$

$$Y = Y_{H_2O} + Y_{MO} + Y_{CF} + Y_{CaCO_3} + Y_{MI} \quad \text{III-13}$$

onde  $Y_i$  é a massa normalizada do componente  $i$ , e  $MM$  sua massa molar. As condições iniciais para as Equações III-6 a III-13 foram:  $Y_{H_2O} = 0,0099$ ,  $Y_{MO} = 0,1701$ ,  $Y_{CaCO_3} = 0,346$ ,  $Y_{MI} = 0,474$ ,  $MM_{VM} = 11$  g/mol,  $MM_{MO} = 11$  g/mol,  $MM_{CF} = 12$  g/mol,  $MM_{CaO} = 57$  g/mol,  $MM_{CaCO_3} = 101$  g/mol,  $MM_{CO_2} = 44$  g/mol.

## III.2 Resultados e Discussões

### III.2.1 Estimação de Parâmetros

Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  para estimar os parâmetros  $A_i$  e  $E_i$  através do algoritmo de Levenberg-Marquardt. Para a estimação de  $A_2$  e  $E_2$ ,  $A_3$  e  $E_3$ ,  $A_4$  e  $E_4$  foram retirados 43, 43 e 41, pontos do ensaio de termogravimetria, respectivamente. Os valores iniciais usados no procedimento iterativo do método de Levenberg-Marquardt foram tomados de acordo com a Tabela III-2. Esses valores adotados foram escolhidos por comparação de valores encontrados em reações similares disponíveis na literatura.

**Tabela III-2. Parâmetros iniciais usados no procedimento iterativo.**

Parâmetros	$A_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_2 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$A_3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_3 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$A_4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_4 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
Valores	0,016	10000	1,6	39500	400000	176400

Na zona de secagem, as amostras de xisto betuminoso perdem toda a quantidade de água. Esta reação ocorre em um intervalo de tempo de 0 – 1200 s e os parâmetros de Arrhenius estimados foram  $A_2 = 0,851 \text{ s}^{-1}$  e  $E_2 = 19,87 \text{ KJ mol}^{-1}$ . No intervalo de tempo de 1200 – 3400 s, a energia de ativação e o fator pré-exponencial encontrados para a zona de pirólise foram  $A_3 = 1616 \text{ s}^{-1}$  e  $E_3 = 79,76 \text{ KJ mol}^{-1}$  e o intervalo entre 3200 – 3400 s, os parâmetros de Arrhenius encontrados foram  $A_4 = 1,09 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  e  $E_4 = 196,54 \text{ KJ mol}^{-1}$  para a zona de decarbonatação. Os parâmetros estimados nesse presente trabalho, para a pirolise do xisto betuminoso, encontra-se na Tabela III-3.



**Tabela III-3. Parâmetros estimados para a pirólise do xisto betuminoso.**

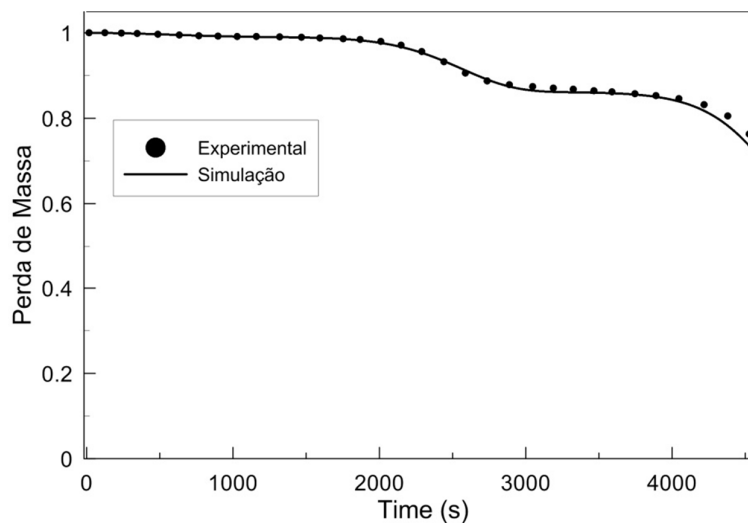
Parâmetros	Estimados	Desvio Padrão	Erro (%)
A2 ( $s^{-1}$ )	8,61E-01	2,22E-04	0,00
E2 ( $J \times mol^{-1}$ )	19,95E+03	1,95E+02	2,50
A3 ( $s^{-1}$ )	16,42E+02	7,69E-03	0,00
E3 ( $J \times mol^{-1}$ )	79,94E+03	5,16E+01	0,01
A4 ( $s^{-1}$ )	1,11E+07	0,40E+01	0,00
E4 ( $J \times mol^{-1}$ )	196,84E+03	6,55E+01	0,00

A Tabela III-4 apresenta os parâmetros estimados neste trabalho comparados com resultados encontrados na literatura. Pode-se notar que apesar da discrepância entre os valores encontrados por muitos autores, os resultados obtidos aqui estão de acordo com os dados da literatura.

**Tabela III-4. Energia de ativação e fator pré-exponencial para a pirolise do xisto betuminoso.**

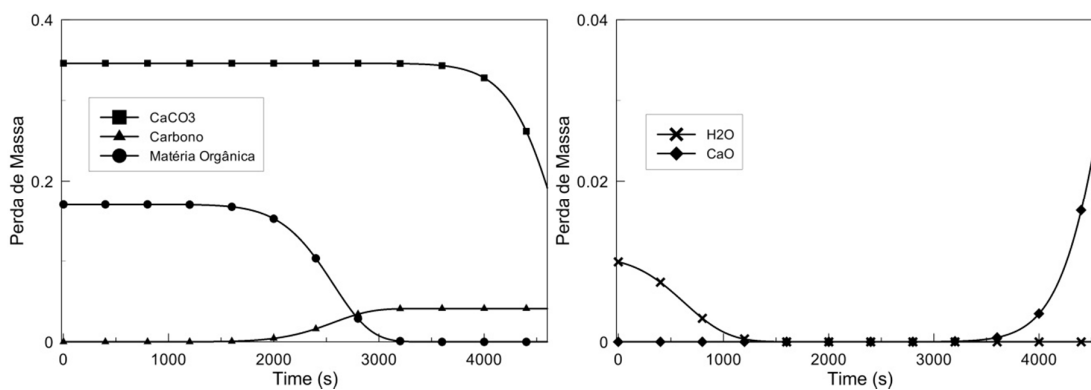
Literatura	Zona de secagem		Zona de pirólise		Zona de decarbonatação	
	E ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ )	A ( $s^{-1}$ )	E ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ )	A ( $s^{-1}$ )	E ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ )	A ( $s^{-1}$ )
(Presente trabalho)	19,87	8,51E-01	79,76	16,16E+02	196,54	1,09E+07
[41]	—	—	75,0	3,95E-01	—	—
[11]	—	—	53,1	0,94E+01	—	—
[42]	—	—	46,0	8,1E-03	—	—
[43]	—	—	—	—	205,00	—
[44]	—	—	—	—	215,00	—
[45]	—	—	—	—	135,00	4.46E+02

A Figura III-4 mostra o resultado comparativo dos dados experimentais com a simulação utilizando os parâmetros estimados. O mecanismo reacionário junto com os parâmetros estimados obteve um resultado satisfatório, descrevendo todo o processo de reações que acontecem durante o mesmo. Pode-se observar que somente no final do processo de degradação, onde ocorre a reação de decarbonatação, a curva experimental tende a descolar-se dos resultados experimentais.



**Figura III-4. TGA do xisto betuminoso.**

Dessa maneira, o comportamento de cada elemento pode ser simulado em todo o processo de degradação térmica do xisto betuminoso (Figura III-5), estando de acordo com os experimentos realizados por Márcio Martins em sua tese de Doutorado [1].



**Figura III-5. A variação da massa de cada elemento químico no processo de degradação térmica do xisto betuminoso.**

## IV. Inativação de Microrganismos Patógenos Durante o Processo de Biogaseificação: Estimando Parâmetros Cinéticos Pelo Problema Inverso.

### IV.1 Modelo de inativação

O modelo matemático usado para descrever a inativação de microrganismos é um modelo clássico comumente aplicado em mecanismos de reações químicas, onde o negativo do produto de um exponencial (relação de Arrhenius da temperatura) e a lei da potência (power Law) é proporcional a taxa de inativação (logaritmo da população). O processo não acontece a uma temperatura constante e envolve períodos distintos. Consequentemente, o processo de inativação é tratado como uma reação química irreversível, Equação (IV-1)



então, a velocidade da taxa de inativação é dada por, Equação (IV-2)

$$k(t) = A \exp^{-E/RT(t)} \quad \text{IV-2}$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante de gás ideal e  $T(t)$  é o perfil de temperatura definido como linear para controlar a taxa de aquecimento. Então, a equação da taxa de inativação de 1ª ordem é dada pela Equação (IV-3)

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k(t)[N(t)]^l$$

IV-3

onde  $N(t)$  é o logaritmo da população de microrganismo em um instante  $t$ . A condição inicial para a Equação (IV-3) é  $N(0)$ , que é população inicial de um microrganismo no tempo zero.

A Equação (IV-3) é então resolvida numericamente para obter uma expressão numérica em função dos parâmetros de Arrhenius. Essa expressão é chamada de solução do problema direto. Esse procedimento é um passo inicial para a aplicação do problema inverso.

## IV.2 Resultados e Discussões

Aplicou-se o procedimento para três diferentes microrganismos distintos: *Listeria Innocua* (*L. Innocua*), *Listeria Monocytogenes* (*L. Monocytogenes*) e *Escherichia Coli* (*E. Coli*). Esses microrganismos foram escolhidos devido a disponibilidade de dados experimentais encontrados na literatura. Para cada microrganismo os parâmetros de Arrhenius ( $A$ ,  $E$  e  $l$ ) foram estimados para uma taxa de aquecimento e depois foram testados em outras taxas de aquecimento para verificar seu intervalo de aplicação.

Um conjunto de dados experimentais foi necessário para a obtenção do termo  $[Y-N(P)]$ , iniciando assim o procedimento iterativo para a estimação dos parâmetros. Para a *L. innocua* a taxa de aquecimento utilizada na estimação foi de  $1,80 \text{ K min}^{-1}$ , para a *L. Monocytogenes* foi de  $90,00 \text{ K min}^{-1}$  e para a *E. Coli* foi de  $1,56 \text{ K min}^{-1}$ .

Na Figura IV-1, é apresentado o comportamento transiente dos coeficientes sensibilidades para os três parâmetros estimados. Para a análise da sensibilidade foram utilizados os valores aleatórios iniciais, conforme relata a Tabela (IV-1).

**Tabela IV-1. Valores iniciais dos parâmetros.**

	<i>L. Innocua</i>				<i>L. Monocytogenes</i>				<i>E. Coli</i>			
Parâmetros	$N(0)$ (Log cfu mL <sup>-1</sup> )	$A_1$ (min <sup>-1</sup> )	$E_1$ (J mol <sup>-1</sup> )	$I_1$ (-)	$N(0)$ (Log cfu mL <sup>-1</sup> )	$A_2$ (min <sup>-1</sup> )	$E_2$ (J mol <sup>-1</sup> )	$I_2$ (-)	$N(0)$ (Log cfu mL <sup>-1</sup> )	$A_3$ (min <sup>-1</sup> )	$E_3$ (J mol <sup>-1</sup> )	$I_3$ (-)
Valores	7,913	$3,33 \times 10^9$	75251,1	1	7,577	5	5000	1	7,913	250	27000	1

Na Figura IV-1a, o menor coeficiente sensibilidade observado é o do parâmetro  $A_1$ , que representa fisicamente o fator pré-exponencial, que por sua vez, teve maiores dificuldades em sua estimação. Na Figura IV-1b e IV-1c o mesmo comportamento foi observado para os parâmetros  $A_2$  e  $A_3$ , respectivamente. Outro aspecto importante que precisa ser ressaltado é a aparente dependência linear entre os parâmetros  $A_1/I_1$ ,  $A_2/I_2$  e  $A_3/I_3$ , mas um cuidadoso exame das diferentes taxas de todos os coeficientes mostra que eles não são linearmente dependentes e, desta forma, sua simultânea estimação foi possível.

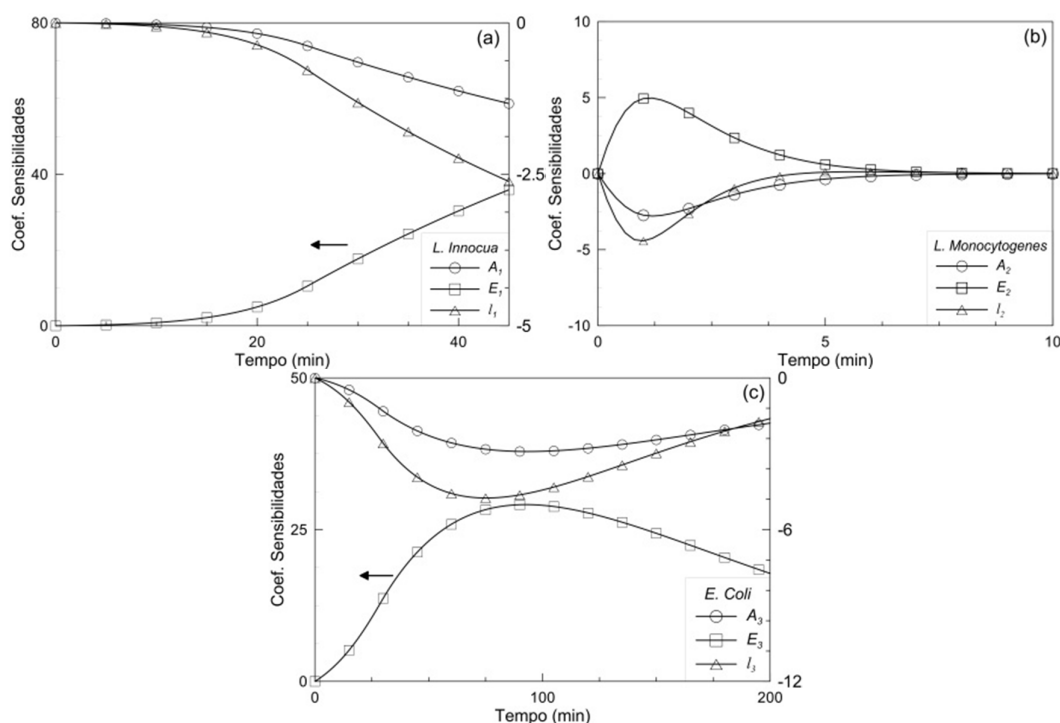


Figura IV-1. Coeficientes sensibilidades.

Pode-se notar pelo comportamento transiente dos coeficientes sensibilidades, que um pequeno valor da magnitude indica uma grande mudança em seus parâmetros,

logo uma maior dificuldade no processo de estimação [7]. De outro lado, os valores dos coeficientes sensibilidade  $E_i$  são maiores para os três parâmetros e, analisando os erros, pode-se notar um menor erro na estimação.

A partir de experimentos realizados para os seguintes microrganismos: *L. Innocua* [40], *L. Monocytogenes* [31] e *E. Coli* [36], os dados foram extraídos e os parâmetros foram estimados pela minimização da norma de mínimos quadrados (Método de Levenberg-Marquardt), e os resultados são apresentados na Figura IV-2. Os valores dos parâmetros estimados, como também os erros relativos são apresentados na Tabela IV-2.

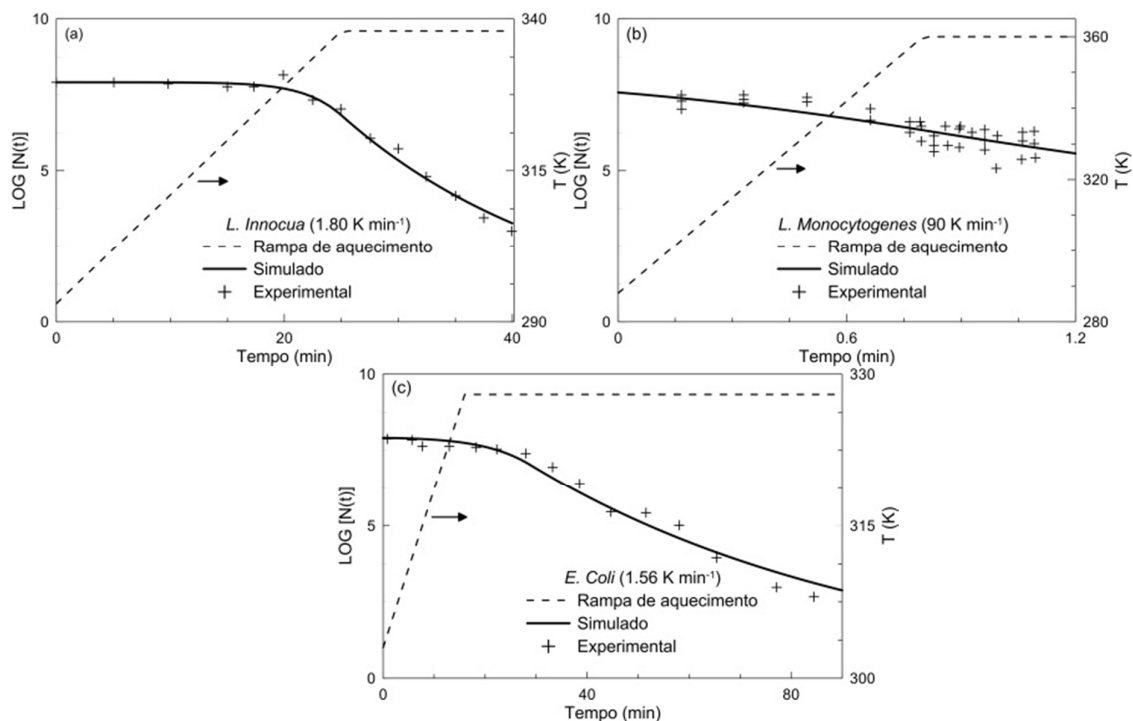
**Tabela IV-2. Parâmetros estimados com os respectivos erros.**

	<i>L. Innocua</i>			<i>L. Monocytogenes</i>			<i>E. Coli</i>		
Parâmetros	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$I_1$ (-)	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$I_2$ (-)	$A_3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_3$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$I_3$ (-)
Valores	$8,808 \times 10^{24}$	169876,0	0,997	151,580	17826,9	1,004	$1,801 \times 10^8$	63355,1	0,996
Erros (%)	0,193	0,0034	0,183	0,299	0,056	0,113	0,049	0,0018	0,028

Para a *L. Innocua*, Figura IV-2a, o modelo está de acordo com os dados experimentais. Como o experimento foi realizado com uma pequena taxa de aquecimento, o tempo para atingir a inativação é maior, formando um “plateau” que se estende por aproximadamente 20 minutos. Foi observado que a inativação começa perto de 323 K e segue a tendência experimental até o tempo final.

Na Figura IV-2b, uma taxa de aquecimento de  $90,0 \text{ K min}^{-1}$  foi usada para a inativação da *L. Monocytogenes*. O modelo mostra uma boa concordância com os dados experimentais. Neste caso, o “plateau” não se encontra presente, indicando que a temperatura de inativação é quase que instantaneamente atingida.

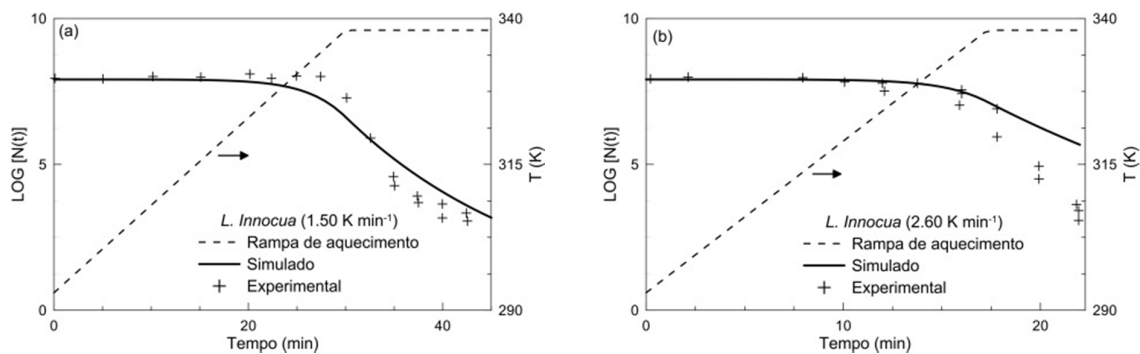
Da Figura IV-2c (*E. Coli*), foi observado o mesmo comportamento quando comparado com a *L. Innocua*. A temperatura de inativação foi por volta de 305 K. É importante notar que a *E. Coli* tem resistência ao calor menor que *L. Innocua*. Pode-se ressaltar na Figura IV-2a e IV-2c, que quando a temperatura isotérmica é alcançada, as curvas de inativação tendem a ser log-linear como relatado por [46, 47].



**Figura IV-2. Evolução das curvas de inativação com suas respectivas taxas de aquecimento.**

As Figuras IV-3–5 apresentam os resultados da comparação do processo de inativação, utilizando os parâmetros estimados, com resultados experimentais obtidos por [40], [30, 31] e [36] realizados em diferentes taxas de aquecimento.

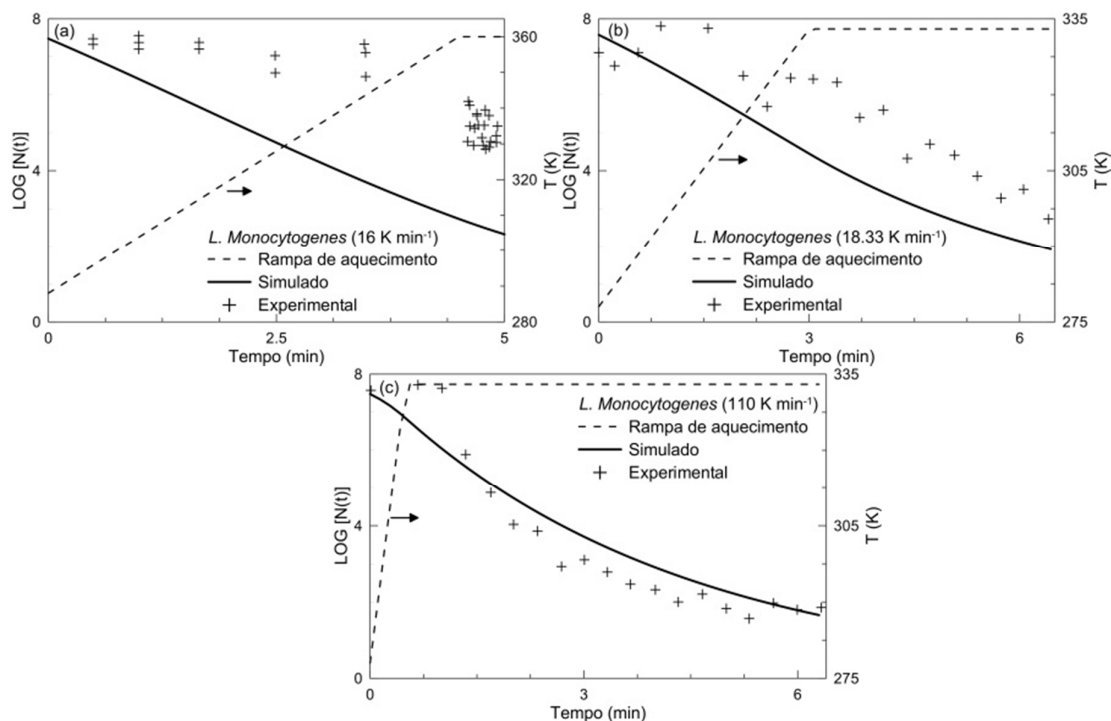
Em relação a *L. Innocua*, o intervalo de aplicação da taxa de aquecimento com os parâmetros estimados foram: perto de 1,50 K min<sup>-1</sup> como limite inferior e perto de 2,60 K min<sup>-1</sup> como limite superior. Na Figura IV-3a, o modelo mostrou ser coerente com o experimento. Ainda, o modelo reproduziu o clássico “plateau” comentado anteriormente, e a temperatura em que a inativação começa é a mesma que a observada na Figura IV-2a. Analisando a curva obtida com os dados experimentais, observamos que as hipóteses propostas por [32] são razoáveis. De outro lado, no limite superior (Figura IV-3b), notou-se que quando o processo de inativação alcança a temperatura isotérmica o curva tende a descolar-se dos dados experimentais.



**Figura IV-3. Parâmetros estimados aplicados em duas taxas de aquecimento: Evolução da inativação para *L. Innocua*.**

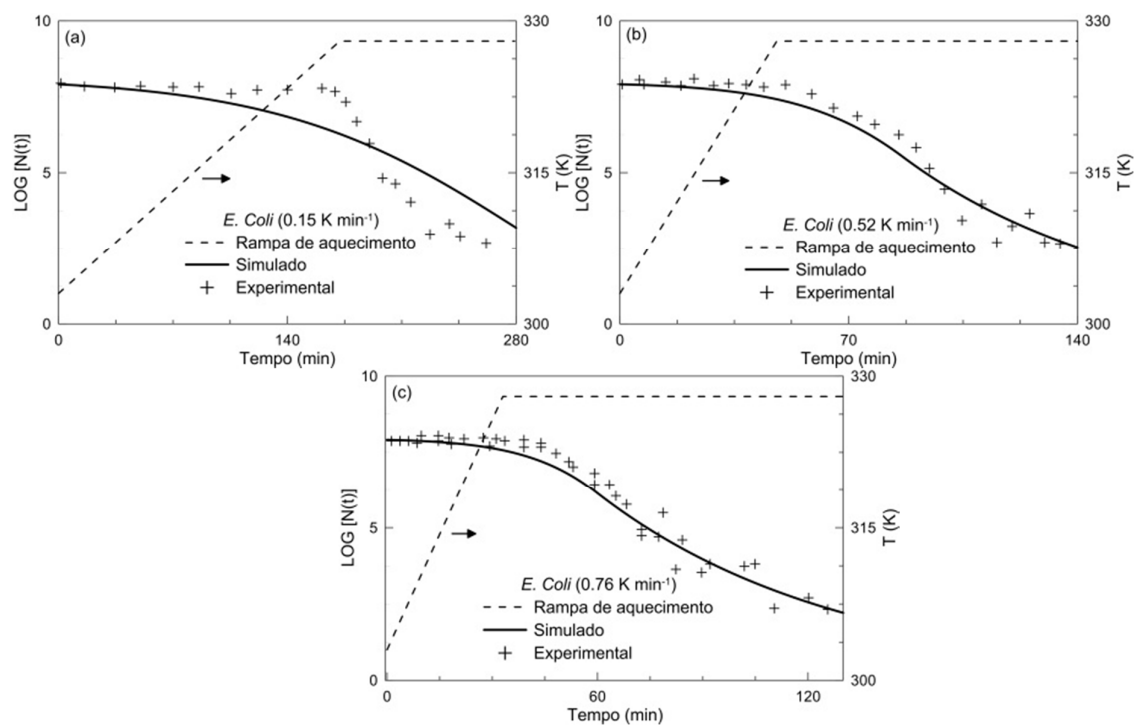
Para *L. Monocytogenes*, o intervalo de validade dos parâmetros estimados, com respeito às taxas de aquecimento, foi testado, e obteve-se como limite inferior  $16,0 \text{ K min}^{-1}$  e limite superior com  $110,0 \text{ K min}^{-1}$ . Na Figura IV-4c, os parâmetros estimados, juntamente com o modelo, produzem um resultado satisfatório. Mas, analisando as Figuras IV-4a e IV-4b fica claro que as curvas se distanciam dos dados experimentais. Isso é explicado pela relativa diferença entre as taxas de aquecimento usada na estimação e as taxas de aquecimento das Figuras IV-4a e IV-4b.





**Figura IV-4. Parâmetros estimados aplicados em três taxas de aquecimento: Evolução da inativação para *L. Monocytogenes*.**

Para *E. Coli*, Figura IV-5, em todos os casos testados o modelo mostrou ser eficiente na reprodução do comportamento das curvas, temperatura de inativação e tempo de processo. O intervalo de validade estende-se de 0,15 a 1,56 K min<sup>-1</sup>. Não se pode determinar o limite superior tendo em vista a ausência de dados experimentais.



**Figura IV-5. Parâmetros estimados em três taxas de aquecimento: Evolução da inativação para *E. Coli*.**

## V. Comentários Finais

### V.1 Conclusões

#### V.1.1 Degradação térmica do xisto betuminoso

Uma rotina numérica para estimar parâmetros cinéticos da degradação térmica para combustíveis sólidos foi desenvolvida com sucesso. Esta rotina se aplica tanto o problema inverso quanto ensaios TGA para propor um mecanismo de reação para a degradação térmica do xisto betuminoso. Aqui, a cinética do xisto betuminoso foi estabelecida e seus parâmetros estimados com precisão, tendo um máximo desvio padrão de alguns %.

Explorando os dados obtidos pela TGA, foi estabelecido que a amostra de xisto betuminoso contém 0,98 % de mistura e produz 12,13 % de material volátil quando aquecido de 150 até 600 °C. A amostra contém cerca de 47,40 % de matéria inerte e 34,60 % de carbonato no qual produz 15,90 % de gás carbônico. Alguns desses valores foram usados como condições iniciais no sistema de equações diferenciais e mostraram estar de acordo com os experimentos realizados por (Martins, 2010), juntamente com os parâmetros estimados  $A_i$  e  $E_i$ . Os mesmos estão de acordo com os parâmetros encontrados nas literaturas, como demonstrado pela Tabela III-4.

#### V.1.2 Inativação térmica de microrganismos patógenos

Comparando o perfil de temperatura fica evidente a influência da taxa de aquecimento no “plateau” e no tempo de espera da inativação. Pode-se concluir que se uma taxa de aquecimento lenta é escolhida, o tempo de processo precisa ser estendido para alcançar uma meta específica da população de microrganismos quando comparado com uma rápida taxa de aquecimento.

O modelo de inativação de microrganismo ilustra as duas partes em todo o processo, tanto na fase de aquecimento quando na fase isotérmica, quando o

decaimento de microrganismos se aproxima do modelo de inativação log-linear. É importante sublinhar que os parâmetros estimados, junto com o modelo de inativação proposto, descrevem o processo de inativação em um intervalo de aquecimento e não em todas as taxas de aquecimento. Esse limite necessita ser testado e estudos para o entendimento do funcionamento da inativação precisam ser feitos.

Um problema deste procedimento é a necessidade de um gradiente de temperatura maior que 10 °C. Este problema foi notado com a tentativa de simular a inativação em [48], no qual a curva não seguiu o comportamento dos dados experimentais. Alguns estudos de inativação admitem uma cinética de primeira ordem, esta hipótese é válida pelo fato de que nas estimações dos parâmetros / os valores estimados foram, aproximadamente, um.

O meio é um aspecto importante, como também a influência de outras propriedades (pH, umidade, entre outras), pois a mudanças dessas propriedades trazem consigo fenômenos físicos, químicos e biológicos para o processo de inativação. Os resultados obtidos, com o intuito de representar a inativação no processo de digestão anaeróbica, são satisfatórios e seus parâmetros podem ser utilizados na simulação do decaimento da população de microrganismos.

## Referências

1. Martins, M.F., The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale: co-current configuration, in MEGeP2008, Univerté de Toulouse.
2. Hadarmard, J., Determination of Heat Loads from a Solution of the NonLinear Inverse Problem. High Temperature, 1923.
3. Ventura, S.D., Técnicas de otimização para estimação de parâmetros de filmes finos, in IMECC2005, UNICAMP.
4. Tikhonov, A.N. and V.Y. Arsenin, Solution of Ill-Posed Problems1977, Washington, DC: Winston & Sons.
5. Levenberg, K., A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. Quart. Appl. Math., 1944: p. 164-168.
6. Marquardt, D.W., An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters. J. Soc. Ind. Appl. Math, 1963. 11: p. 431-441.
7. Özisik, M.N. and H.R.B. Orlande, Inverse heat transfer. 2000: p. 35 - 114.
8. Kissinger, H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry, 1957. v. 29(n. 11): p. p. 1702-1706.
9. 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.
10. Park, T.-Y. and G.F. Froment, A hybrid genetic algorithm for the estimation of parameters in detailed kinetic models. Computers & Chemical Engineering, 1998. 22(Supplement 1): p. S103-S110.
11. Kök, M. and M. Pamir, Non-Isothermal Pyrolysis and Kinetics of Oil Shales. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. 56(2): p. 953-958.
12. Gal, A., J.M. Soper, and R.H. Dalitz, A shell-model analysis of [ $\Lambda$ ] binding energies for the p-shell hypernuclei II. Numerical Fitting, Interpretation, and Hypernuclear Predictions. Annals of Physics, 1972. 72(2): p. 445-488.

13. Horgan, R., Baryon spectroscopy and the quark shell model (II). Numerical fitting to the data and the baryonic predictions. *Nuclear Physics B*, 1974. 71(3): p. 514-545.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Bradbury, A.G.W., Y. Sakai, and F. Shafizadeh, A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979. 23(11): p. 3271-3280.
18. Saoiabi, A., et al., Schistes bitumineux de Timahdit (Maroc) : composition et propriétés physicochimiques Timahdit (Morocco) oil shales: composition and physicochemical properties. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 2001. 4(5): p. 351-360.
19. Epifanio, D., Petrosix Technology. Petrobras International, 2009.
20. 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.
21. Lepeuple, A.S., et al., Rapid and automated detection of fluorescent total bacteria in water samples. *International Journal of Food Microbiology*, 2004. 92(3): p. 327-332.
22. Pepper, I. and C. Gerba, *Environmental Microbiology: A Laboratory Manual* 2004: Elsevier.
23. Heldman, D.R. and R.P. Singh, *Introduction To Food Engineering* 2001: ACADEMIC PRESS.

24. Brennan, J.G., Food processing handbook 2006: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim.
25. Casolari, A., Heat resistance of prions and food processing. Food Microbiology, 1998. 15(1): p. 59-63.
26. Holdsworth, D. and R. Simpson, Thermal processing of packaged foods 2007: Springer.
27. Ratkowsky, D.A., et al., Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures. J. Bacteriol., 1982. 149(1): p. 1-5.
28. Ratkowsky, D.A., et al., Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range. J. Bacteriol., 1983. 154(3): p. 1222-1226.
29. Van Impe, J.F., et al., Predictive microbiology in a dynamic environment: a system theory approach. International Journal of Food Microbiology, 1995. 25(3): p. 227-249.
30. Gil, M.M., T.R.S. Brandão, and C.L.M. Silva, A modified Gompertz model to predict microbial inactivation under time-varying temperature conditions. Journal of Food Engineering, 2006. 76(1): p. 89-94.
31. Valdramidis, V.P., et al., Quantitative description of *Listeria monocytogenes* inactivation kinetics with temperature and water activity as the influencing factors; model prediction and methodological validation on dynamic data. Journal of Food Engineering, 2006. 76(1): p. 79-88.
32. Valdramidis, V.P., et al., Development of predictive modelling approaches for surface temperature and associated microbiological inactivation during hot dry air decontamination. International Journal of Food Microbiology, 2005. 100(1-3): p. 261-274.
33. Zwietering, M.H., et al., Modeling of bacterial growth as a function of temperature. Appl. Environ. Microbiol., 1991. 57(4): p. 1094-1101.
34. Haralampu, S.G., I. Saguy, and M. Karel, ESTIMATION OF ARRHENIUS MODEL PARAMETERS USING THREE LEAST SQUARES METHODS. Journal of Food Processing and Preservation, 1985. 9(3): p. 129-143.

35. Nunes, R.V., J.W. Rhim, and K.R. Swartzel, Kinetic Parameter Evaluation with Linearly Increasing Temperature Profiles: Integral Methods. *Journal of Food Science*, 1991. 56(5): p. 1433-1437.
36. Corradini, M.G., M.D. Normand, and M. Peleg, Modeling non-isothermal heat inactivation of microorganisms having biphasic isothermal survival curves. *International Journal of Food Microbiology*, 2007. 116(3): p. 391-399.
37. Peleg, M. and M.B. Cole, Reinterpretation of Microbial Survival Curves. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1998. 38: p. 353-380.
38. Huang, L., Thermal inactivation of *Listeria monocytogenes* in ground beef under isothermal and dynamic temperature conditions. *Journal of Food Engineering*, 2009. 90(3): p. 380-387.
39. Char, C., S. Guerrero, and S.M. Alzamora, Survival of *Listeria innocua* in thermally processed orange juice as affected by vanillin addition. *Food Control*, 2009. 20(1): p. 67-74.
40. Miller, F.A., et al., Heat inactivation of *Listeria innocua* in broth and food products under non-isothermal conditions. *Food Control*, 2011. 22(1): p. 20-26.
41. Sonibare, O.O., O.A. Ehinola, and R. Egashira, Thermal and geochemical characterization of Lokpanta oil shales, Nigeria. *Energy Conversion and Management*, 2005. 46(15-16): p. 2335-2344.
42. Kök, M., J. Sztatisz, and G. Pokol, Characterization of Oil Shales by High Pressure DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999. 56(2): p. 939-946.
43. Galwey, A.K. and M.E. Brown, Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. *Thermochimica Acta*, 1997. 300(1-2): p. 107-115.
44. Liu, J. and J. Zhang, Assessment of the apparent activation energies for gas/solid reactions carbonate decomposition. *JOURNAL OF UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING*, 2003. Vol. 10 p. P.25-29.



45. 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.
46. Chen, H., Use of linear, Weibull, and log-logistic functions to model pressure inactivation of seven foodborne pathogens in milk. *Food Microbiology*, 2007. 24(3): p. 197-204.
47. Aragao, G.M.F., et al., Evaluation of the Weibull and log normal distribution functions as survival models of *Escherichia coli* under isothermal and non isothermal conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 2007. 119(3): p. 243-257.
48. Valdramidis, V.P., et al., Identification of non-linear microbial inactivation kinetics under dynamic conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 2008. 128(1): p. 146-152.

## Anexo A – Caderno de Resumos

ENCIT – 2010

### APPLICATION OF INVERSE PROBLEM AND THERMOGRAVIMETRY TO DETERMINE THE KINETICS OF OIL SHALE PYROLYSIS

Marco A. B. Zanoni, [mabzanoni@yahoo.com.br](mailto:mabzanoni@yahoo.com.br)

Márcio F. Martins, [marciofm@ct.ufes.br](mailto:marciofm@ct.ufes.br)

Fabício de S. P. Sisquini, [fab\\_sisquini@hotmail.com](mailto:fab_sisquini@hotmail.com)

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

Henrique M. da Fonseca, [hmassard@mines-albi.fr](mailto: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, 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 reactionary scheme to oil shale pyrolysis, where the kinetics parameters are estimate using the Levenberg-Marquardt method of minimization of the ordinary least square norm. A code developed under the MATHEMATICA platform is developed to solve the partial differential equations system as well as the solution of the inverse problem of parameter estimation.

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

COBEM – 2011

### Erro! Fonte de referência não encontrada.MICROBIAL REDUCTION CONTAMINATION DURING BIOGASIFICATION PROCESS: ESTIMATING THE KINETIC PARAMETERS BY INVERSE PROBLEM.

Fabício de S. P. Sisquini, [fab\\_sisquini@hotmail.com](mailto:fab_sisquini@hotmail.com)

Marco A. B. Zanoni, [mabzanoni@yahoo.com.br](mailto:mabzanoni@yahoo.com.br)

Márcio F. Martins, [marciofm@ct.ufes.br](mailto:marciofm@ct.ufes.br)

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

**Abstract.** The health risk of sludge from wastewater is associated to possible presence of pathogens microorganisms. These microorganisms are derived from human and animal waste contaminated. Many authors have studied the mechanism of microbial inactivation taking into account an isothermal process. Recently, authors are studying microbial inactivation non-isothermal which approaches of the real processes. The objective of this work is to propose the kinetics mechanism for the microbial inactivation, specifically in the process of anaerobic digestion using the sludge sewage. Thus, the posterior treatment in the sludge sewage is very important to eliminate the health risk possibility. The inactivation mechanism was applied to simulate the microbial inactivation by the Arrhenius equation. Using the inverse problem, the Arrhenius parameters were estimated by minimization of least squares norm, Levenberg-Marquardt method, and then validated with experimental data. The model was applied in three microorganisms with different heating rates. Analyzing the results, some restrictions were observed.

**Keywords:** Inverse Problem, Anaerobic Digestion, Levenberg-Marquardt method, Microorganisms inactivation.

COBEM – 2011

## SMOLDERING COMBUSTION IN OIL SHALE: KINETICS PARAMETERS ESTIMATION USING INVERSE PROBLEMS

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

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

**Fabício de S. P. Sisquini**, fab\_sisquini@hotmail.com

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

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

COPPE, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, F-81013 Albi cedex 09, France

**Abstract.** *Smoldering Combustion is a slow, low-temperature and flameless form of combustion and involves complex chemical reactions caused by the mechanisms of the solid fuel degradation. The smoldering combustion phenomena is found in smoking problems, deep seated fires, hidden fires, low oxygen combustion, in-situ combustion, fireflood and underground gasification. Thus, this paper proposes the estimation of the Arrhenius parameters for a reaction scheme of oil shale combustion in a fixed bed reactor. The kinetic parameters were estimated by using the Levenberg-Marquardt method through the ordinary least square norm minimization with the experimental data extracted from TGA experiments. A code was developed under a symbolic mathematics platform to solve the differential equations system and solve the inverse problem. The oil shale kinetics was established and its parameters were estimated in good agreement with the ones found in the literature.*

**Keywords:** *smoldering combustion, oil shale, parameter estimation, inverse problem, Levenberg-Marquardt method.*

# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Inativação de Microorganismo Patógenos Durante o Processo de Biogaseificação: Estimando os Parâmetros Cinéticos Pelo Problema Inverso.

## AUTORES:

Fabício de Souza Passos Sisquini  
Marco A. B. Zanoni  
Márcio Ferreira Martins

## Abstract

The health risk of sludge from wastewater is associated to possible presence of pathogens microorganisms. These microorganisms are derived from human and animal waste contaminated. Many authors have studied the mechanism of microbial inactivation taking into account an isothermal process. Recently, authors are studying non-isothermal microbial inactivation which approaches of the real process. The objective of this work is to study the kinetics of microbial inactivation, specifically in process of aerobic digestion using the sludge sewage. Thus, the posterior treatment in the sludge sewage is very important to eliminate the possible health risk. The model of inactivation was applied in order to try the simulating of the microbial inactivation, using the Arrhenius equation. Using the inverse problem, the Arrhenius parameters were estimated by use of minimization of least squares norm, Levenberg-Marquardt method, and then validates with experimental data. The model was applied in three microorganisms different and, each one, with heating rates different. The range of applicability for the parameters estimated was defined. Analyzing the results some restrictions was observed. The model describes the "classical" comportment in the graphic of inactivation in the regions of heating an isothermal.