

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ALINE CRISTINA SILVA DOS ANJOS

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE IGNIÇÃO NA
COMBUSTÃO DE UM MEIO POROSO REATIVO**

VITÓRIA

2015

ALINE CRISTINA SILVA DOS ANJOS

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE IGNIÇÃO NA
COMBUSTÃO DE UM MEIO POROSO REATIVO**

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Ferreira Martins.

VITÓRIA

2015

ALINE CRISTINA SILVA DOS ANJOS

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE IGNIÇÃO NA
COMBUSTÃO DE UM MEIO POROSO REATIVO**

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

Aprovado em 30 de novembro de 2015.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Márcio Ferreira Martins
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dra. Lucia Catabriga
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora interna

Prof. Dra. Thamy Cristina Hayashi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Examinadora externa

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter iluminado esta etapa da minha vida com muita fé e sabedoria.

Ao meu orientador, Márcio Ferreira Martins, por todas as ideias, apoio e, principalmente, pela enorme paciência.

Aos meus pais pelo incentivo, apoio, carinho e amor incondicional que sempre proporcionaram a mim.

Ao meu amigo, Maurício Gomes das Virgens, que de forma especial, contribuiu muito para a realização deste trabalho com sua força e conhecimento.

Aos meus amigos, principalmente à Míriam Klippel, e aos meus familiares que acreditaram no sucesso deste trabalho.

Aos professores por todo conhecimento compartilhado e aos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação e para a realização deste trabalho.

À CAPES e à ANP/PRH-29 pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

Um material suscetível a alguma transformação química é considerado um meio poroso reativo. Combustíveis são materiais capazes de liberar energia ao reagirem com o oxigênio e podem ser considerados como um meio poroso reativo. Este trabalho teve o objetivo de modelar a combustão em um meio poroso reativo. O modelo foi implementado em um programa computacional para simular a propagação da frente de combustão em um meio poroso reativo em leito fixo, levando-se em conta mecanismos de reação que podem ocorrer durante o processo. As sub-rotinas que resolvem as equações de conservação da modelagem foram validadas por meio de análises comparativas entre as soluções numéricas e soluções analíticas ou experimentais para garantir que o modelo utilizado fosse capaz de gerar resultados condizentes com a realidade. Além disso, uma investigação foi realizada sobre a influência que o mecanismo de reação, adotado na modelagem, tem sobre o perfil de temperatura na ignição do leito de combustão. Os testes mostraram que o modelo é sensível às mudanças dos mecanismos. Por fim, o modelo aponta a possibilidade de prever, na evolução da temperatura, o fenômeno da ignição.

Palavras chave: *combustível sólido, meio poroso reativo, simulação numérica.*

ABSTRACT

A material which is susceptible to a chemical changing is considered a reactive porous medium. Fuels are materials capable to release energy when react with oxygen and can be considered as a reactive porous medium. The aim of this work is to model combustion in a medium like that. The model was implemented in a computer program to simulate the propagation of the combustion front in a fixed bed reactive porous medium. It takes into account reaction mechanisms that may occur during the process. Subroutines that solve the conservation equations in the modeling were validated through comparative analysis between the numerical and analytical solutions or experimental solutions. In this way, it insures that the model was able to generate real and consistent results. Also, an investigation was carried out about the influence that the adopted reaction mechanism for the modeling of chemical reactions has on the temperature profile in the ignition of the combustion bed. The tests showed the model is sensible to the changes of the reaction mechanism. Furthermore, the model points its possibility to predict, on the temperature evolution, the ignition phenomenon.

Key words: *solid fuel, reactive porous medium, numerical simulation.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotografia do incêndio da mina de carvão em uma cidade da Pensilvânia nos Estados Unidos. FONTE: (MAES, 2014)	12
Figura 2: Fotografia do incêndio da região de turfa no município da Serra-ES. FONTE: (LYRA, 2015)	13
Figura 3: Esquema do modelo de combustão <i>smouldering</i> unidimensional utilizado por (TORERO, 1991).	18
Figura 4: Estruturas de propagação de uma frente de combustão; (a) $\Delta < 1$, (b) $\Delta > 1$ e (c) $\Delta = 1$	23
Figura 5: Ilustração da microestrutura do leito, e mecanismos inclusos na formulação microscópica do problema.	27
Figura 6: Croqui do combustor utilizado por Shin e Choi.	28
Figura 7: Curvas de evolução de temperatura obtidas por (SHIN; CHOI, 2000): (a) real e (b) simulado.....	29
Figura 8: Estrutura geral de um modelo teórico para um problema de combustão. FONTE: (KUO, 1986) (adaptado)	31
Figura 9: Temperatura e concentração de oxigênio através do leito de partículas e através da partícula individual. FONTE: (OHLEMILLER, 1985) (adaptado).....	34
Figura 10: Fluxo de massa entrando e saindo do elemento fluido. FONTE: (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).....	35
Figura 11: Malha unidimensional. FONTE: (MALISKA, 2004) (adaptado).....	40
Figura 12: Conexões espacial e temporal do volume P para cada formulação temporal. FONTE: (MALISKA, 2004) (adaptado).....	42
Figura 13: Solução de um pulso de ϕ usando o esquema CDS (a) e UDS (b). Fonte: (MALISKA, 2004)	44
Figura 14: Célula de combustão. FONTE: (MARTINS, 2008) (adaptado)	47
Figura 15: Seção transversal da célula na altura da entrada de ar. FONTE: (MARTINS, 2008) (adaptado)	47
Figura 16: Malha unidimensional. FONTE: (MALISKA, 2004) (adaptado).....	57
Figura 17: Fluxograma de solução do código computacional implementado.	71
Figura 18: Representação dos volumes de controle das fronteiras.....	74

Figura 19: Fluxograma com as sub-rotinas utilizadas na validação da solução das equações envolvidas na troca de calor sólido-gás no meio poroso não-reactivo.....	75
Figura 20: Evolução da temperatura em função do tempo - no ponto localizado a 45 mm abaixo do topo da célula - obtida experimental (linha contínua) e numericamente para as fases sólida (símbolo azul) e gasosa (símbolo vermelho).	77
Figura 21: Curva da pressão obtida experimental (linha contínua) e numericamente (símbolo).	78
Figura 22: Fluxograma com as sub-rotinas utilizadas na validação da solução da equação o transporte das espécies.	79
Figura 23: Frações mássicas obtidas pela equação do transporte difusivo ao longo do leito nos instantes iguais a 1 s, 2 s, 5 s e 10 s.....	81
Figura 24: Frações mássicas obtidas pela equação do transporte advectivo ao longo do leito nos instantes iguais a 5 s, 10 s, 15 s e 20 s. Soluções para diferentes tamanhos de malha - de cima para baixo têm-se a solução para 100, 1.000 e 10.000 subdivisões no domínio de 0.01 m.....	83
Figura 25: Fluxograma com as sub-rotinas utilizadas na validação do modelo de obtenção das taxas de reação.....	84
Figura 26: Evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na pirólise da madeira para taxa de aquecimento de 10 K/min. À esquerda a solução obtida numericamente neste trabalho e à direita a solução obtida por (HARED et al., 2007).....	87
Figura 27: Evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na pirólise da madeira para taxa de aquecimento de 20 K/min. À esquerda a solução obtida numericamente neste trabalho e à direita a solução obtida por (HARED et al., 2007).....	87
Figura 28: Evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na pirólise da madeira para taxa de aquecimento de 900K/min.	88
Figura 29: Frações mássicas em função da temperatura obtidas para a reação de combustão do semicoque para taxa de aquecimento de 3 K/min.....	91
Figura 30: Frações mássicas em função da temperatura obtidas por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a reação de combustão do semicoque para taxa de aquecimento de 3 K/min.	91

Figura 31: Frações mássicas em função da temperatura obtidas para a reação de combustão do xisto betuminoso para taxa de aquecimento de 3 K/min.	95
Figura 32: Frações mássicas em função da temperatura por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a reação de combustão do xisto betuminoso para taxa de aquecimento de 3 K/min.	95
Figura 33: Esquema de testes avaliados neste trabalho variando mecanismos de reações e composição do combustível.	98
Figura 34: Regimes de ignição em função da taxa de aquecimento e diâmetro da partícula. FONTE: (ESSEHIGH; MISRA; SHAW, 1989) (adaptado)	99
Figura 35: Curvas de temperatura em função do tempo obtidas experimentalmente e numericamente considerando o mecanismo de reação A.	101
Figura 36: Curvas de temperatura em função do tempo obtidas experimentalmente e numericamente considerando o mecanismo de reações B.	103
Figura 37: Evolução da temperatura obtida experimentalmente e numericamente pelos os mecanismos de reações A, B e C para a composição 40% MV, 40% CF e 20% MI.	104
Figura 38: Evolução da temperatura obtida experimentalmente e numericamente pelos os mecanismos de reações A, B e C para a composição 60% MV e 40% CF.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulações geradas para diferentes valores de θ	41
Tabela 2: Parâmetros utilizados na validação das sub-rotinas da temperatura e pressão.....	76
Tabela 3: Parâmetros utilizados na validação da sub-rotina do transporte difusivo.	81
Tabela 4: Parâmetros utilizados na validação da sub-rotina do transporte advectivo.	82
Tabela 5: Parâmetros cinéticos utilizados no mecanismo de reações da pirólise de uma madeira impregnada com ácido fosfórico	86
Tabela 6: Condições iniciais e coeficientes estequiométricos para a combustão do semicoque.....	89
Tabela 7: Parâmetros cinéticos utilizados na combustão do semicoque	90
Tabela 8: Condições iniciais e coeficientes estequiométricos para a combustão do xisto betuminoso	93
Tabela 9: Parâmetros cinéticos utilizados na combustão do xisto betuminoso.....	94
Tabela 10: Dados utilizados para implementar o <i>Mecanismo A</i>	100
Tabela 11: Dados utilizados para implementar o <i>Mecanismo B</i>	102

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1 ESTADO DA ARTE DA COMBUSTÃO EM MEIO POROSO REATIVO.....	17
1.1 MODELOS TEÓRICOS E ANALÍTICOS	17
1.2 MODELOS NUMÉRICOS.....	24
1.3 MODELOS EXPERIMENTAIS	27
2 REVISÃO TEÓRICA.....	31
2.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS	32
2.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO	33
2.2.1 Equação da continuidade	35
2.2.2 Equação do momento	36
2.2.3 Equação da conservação da energia.....	36
2.2.4 Equação do transporte das espécies	38
2.3 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS.....	39
3 MODELAGEM NUMÉRICA UNIDIMENSIONAL DA COMBUSTÃO EM MEIO POROSO REATIVO	46
3.1 MODELO FÍSICO	46
3.2 MODELO MATEMÁTICO	48
3.2.1 Lista de símbolos.....	48
3.2.2 Hipóteses adotadas.....	49
3.2.3 Equações de conservação.....	49
3.2.4 Condições iniciais e de contorno	51
3.2.5 Cálculo dos termos fonte de massa e calor.....	55
3.2.6 Discretização das equações de conservação pelo método dos volumes finitos.....	57
3.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO COMPUTACIONAL	65
3.3.1 Descrição das sub-rotinas externas <i>gband</i> e <i>dlsode</i>	66
3.3.2 Fluxograma de solução.....	68
4 VALIDAÇÃO DAS SUB-ROTINAS DO CÓDIGO COMPUTACIONAL.....	73
4.1 TROCA DE CALOR SÓLIDO-GÁS NO MEIO POROSO.....	73
4.2 QUEDA DE PRESSÃO NO MEIO POROSO	77

4.3 TRANSPORTE DIFUSIVO E ADVECTIVO	78
4.4 SOLUÇÃO DE MECANISMOS DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO	84
5 APLICAÇÃO DO MODELO NA IGNIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS	98
5.1 INFLUÊNCIA DE MECANISMOS DE REAÇÃO NA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE A IGNIÇÃO.....	98
5.2 SIMULAÇÕES PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DO COMBUSTÍVEL	103
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

INTRODUÇÃO

Um material suscetível a alguma transformação química é considerado um meio poroso reativo. Na natureza um clássico exemplo de meio poroso reativo são as minas de carvão mineral que, no Brasil, estão mais concentradas na Região Sul. Nas minas existe uma grande quantidade de sólido altamente reativo. Simplesmente pelo fato de este sólido (combustível) estar exposto ao ar ambiente que contém oxigênio, um incêndio pode ser iniciado em uma mina com uma simples fagulha que seja capaz de fornecer a energia de ativação necessária para iniciar a combustão. Uma vez ocorrida a ignição, a combustão pode se propagar de maneira descontrolada.

A Figura 1 mostra imagens de uma mina de carvão que está em combustão há mais de cinco décadas nos Estados Unidos, em uma cidade da Pensilvânia. Um simples incêndio em um depósito de lixo se propagou para o subsolo que é um depósito de carvão mineral. Desde então, a cidade foi evacuada e abandonada, pois a todo tempo saem gases tóxicos e fumaça do solo ao longo de toda a cidade.



Figura 1: Fotografia do incêndio da mina de carvão em uma cidade da Pensilvânia nos Estados Unidos. FONTE: (MAES, 2014)

Na Figura 2 pode-se observar outro exemplo de meio poroso reativo, que é uma região na qual o solo é formado pela turfa (material originado pela decomposição de matéria orgânica vegetal). No ano de 2015 no município da Serra, no Estado do Espírito Santo, um incêndio foi iniciado em uma região de turfa e este levou cerca de dois meses para ser controlado. A demora foi devida ao fato de não ser possível prever para onde ou a que velocidade a frente de combustão se propagava, pois o incêndio propagava-se no subterrâneo.



Figura 2: Fotografia do incêndio da região de turfa no município da Serra-ES. FONTE: (LYRA, 2015)

Vê-se que os meios porosos reativos estão presentes em muitas situações, tanto na natureza quanto na indústria. Casos nos quais o próprio meio poroso é o combustível se encaixam perfeitamente nesta classificação. Combustíveis são materiais capazes de liberar energia ao reagirem com o oxigênio. Na classe de combustíveis sólidos se enquadram tanto os combustíveis fósseis quanto os biocombustíveis. Dentre eles pode-se citar a madeira, carvão vegetal, turfa, xisto betuminoso, semicoque, milho, trigo, centeio, entre outros. Existem muitas aplicações para a utilização de combustíveis sólidos. A madeira foi amplamente utilizada para colocar locomotivas a vapor em funcionamento. A queima da turfa e do carvão é, até hoje, utilizada na geração de eletricidade em usinas termelétricas (THRÄN; HÄRDTLEIN; KALTSCHMITT, 2005). O carvão, uma mistura de matéria orgânica e de matéria mineral, é um combustível sólido que merece destaque por seu longo tempo de utilização e sua diversidade de aplicação. Os tipos de carvão são comumente diferenciados por sua composição, inclusive de materiais voláteis e, também, de acordo com as suas características físico-químicas (SKORUPSKA, 1993). Segundo (SPLIETHOFF, 2010), em usinas de energia, por exemplo, vários tipos de análises são realizadas para avaliar as propriedades do carvão, pois as mesmas têm influência e devem ser consideradas no projeto e operação dos componentes. Várias organizações realizam estudos para a padronização dos ensaios realizados para a determinação das propriedades deste combustível sólido.

Saber quais são os parâmetros que influenciam na ignição e quais são os processos verdadeiramente envolvidos nela são, de fato, relevantes para compreensão do fenômeno da combustão. Estudos a respeito da combustão de combustíveis sólidos ainda são escassos, principalmente estudos a respeito do fenômeno da ignição destes combustíveis, que é de extrema relevância no processo, pois dependendo da maneira na qual a ignição se inicia, a propagação da frente de combustão pode ser variada.

A composição do combustível e os tipos de reações que ocorrem durante a ignição são parâmetros que vem sendo discutidos com relação à sua influência no processo. Estudos mostram que a ignição pode ser devida às reações homogêneas ou heterogêneas dependendo das características do combustível e da taxa de aquecimento do processo. Recentemente, (MONHOL, 2015), realizou uma série de experimentos, medindo parâmetros como a temperatura durante a ignição de combustíveis sólidos com diferentes composições.

Os estudos experimentais são de extrema relevância para a compreensão do processo de ignição, porém nem sempre é capaz de fornecer muitas informações a respeito do processo. Dados que são comumente medidos nos experimentos são a temperatura e a partir dela a velocidade de propagação da frente, composição dos gases de saída. Para compreender melhor o fenômeno da combustão além de estudos experimentais é também viável encontrar uma maneira de modelá-lo matematicamente.

Todo este contexto gerou a motivação para este trabalho que tem o objetivo de modelar a combustão em um meio poroso reativo. O modelo foi implementado em um programa computacional para simular a propagação da frente de combustão em um meio poroso reativo em leito fixo, levando-se em conta mecanismos de reação que podem ocorrer durante o processo. O programa é capaz de responder às variações como, por exemplo, a composição do combustível sólido envolvido e mecanismos de reações que governam um processo de combustão, principalmente a ignição, que normalmente é a etapa mais difícil de ser modelada numericamente.

O programa foi feito utilizando-se a linguagem de programação *Fortran* (F90) e gera dados na forma de arquivos tipo “.dat”. Estes podem ser utilizados para análise em programas gráficos. A validação do programa foi realizada considerando separadamente as sub-rotinas garantindo, assim, o funcionamento individual delas. Ou seja, cada sub-rotina, que calcula o comportamento de uma variável termodinâmica no processo de combustão, tem os resultados numéricos comparados diretamente com resultados obtidos por ensaios em laboratório e por meio de soluções analíticas.

Este trabalho foi organizado em seis capítulos:

- O Capítulo 1 contém a descrição de alguns trabalhos já realizados na área de combustão de combustíveis sólidos compreendendo estudos que utilizam modelos teóricos, numéricos e experimentais.

- O Capítulo 2 contém uma breve revisão a respeito da teoria envolvida e necessária para modelar os parâmetros envolvidos em um problema que envolve um meio poroso reativo.
- No Capítulo 3 está descrita a metodologia utilizada para a implementação do programa computacional, descrevendo o modelo físico simulado, bem como os modelos matemáticos utilizados juntamente com a metodologia numérica utilizada para a solução das equações de conservação do problema.
- No Capítulo 4 será realizada a validação da modelagem por meio de análises comparativas entre as curvas obtidas numericamente com a aplicação do modelo desenvolvido e as curvas obtidas analítica e experimentalmente.
- No Capítulo 5 o modelo será aplicado em um caso simulando a temperatura ao longo do tempo na posição da ignição do leito de combustão. O perfil de temperatura será obtido para diferentes mecanismos de reação para que se verifique o quanto a estrutura do mecanismo é capaz de influenciar o resultado numérico. E a tendência de melhora do mecanismo de reação será verificada para diferentes composições do combustível sólido.
- No Capítulo 6 estão apresentadas as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Estado da arte da combustão em meio poroso reativo

1 ESTADO DA ARTE DA COMBUSTÃO EM MEIO POROSO REATIVO

Como a combustão é uma reação química exotérmica que ocorre entre um combustível e um oxidante, o processo é muito utilizado como fonte de energia para diversas aplicações. Muitos trabalhos a respeito da combustão já foram realizados de diferentes formas. Existem estudos que se baseiam em resultados obtidos por meio de experimentos construídos para simular e observar o comportamento do processo de combustão e a influência de seus principais parâmetros. Por outro lado, outros têm uma abordagem analítica, que, por meio de modelos matemáticos e teorias, investigam e propõe análises a respeito do comportamento do processo de combustão com base em parâmetros calculados. E ainda existem trabalhos que simulam o fenômeno com a utilização de métodos computacionais para a solução das equações diferenciais envolvidas na modelagem que pode ser do tipo unidimensional, bidimensional ou tridimensional.

1.1 MODELOS TEÓRICOS E ANALÍTICOS

(DOSANJH et al., 1986) desenvolveram um modelo teórico para a combustão com um escoamento contracorrente o qual (TORERO, 1991) utilizou para correlacionar parâmetros envolvidos na frente de combustão descendente de seu estudo experimental desenvolvido para investigar os efeitos da combustão *smouldering* de uma espuma de poliuretano.

O modelo proposto por (DOSANJH et al., 1986) considera a combustão *smouldering* com uma configuração contra-corrente. Na Figura 3 é possível observar um esquema do processo modelado. Sabe-se que a combustão *smouldering* é um tipo de combustão limitada pela quantidade de oxidante e, por esse motivo, o calor liberado pela reação é dependente do fluxo de massa do oxidante presente na reação, que normalmente é o oxigênio. Desta forma o calor de combustão pode ser expresso em termos do fluxo de massa do oxidante na zona de reação. Os mecanismos pelos quais o calor de combustão pode ser transferido são a condução e a radiação que chegam à zona de reação e esse é responsável pela propagação da frente de combustão *smouldering*. O mecanismo de radiação é relativamente muito importante na transferência de calor do processo, visto que a maioria dos combustíveis de interesse possui uma estrutura muito porosa, o que faz com que a condução de calor não seja muito favorecida no processo.

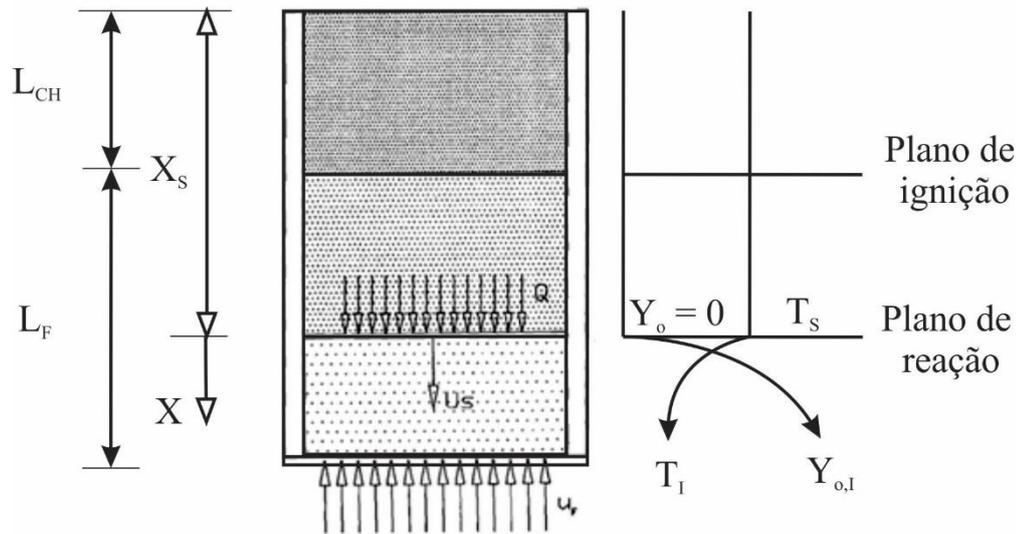
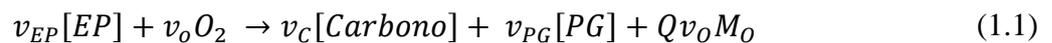


Figura 3: Esquema do modelo de combustão *smouldering* unidimensional utilizado por (TORERO, 1991).

Fonte: (TORERO, 1991) (adaptado)

O modelo desenvolvido por (DOSANJH et al., 1986) considera o mecanismo de combustão com apenas uma reação estando os reagentes e produtos acompanhados com seus respectivos coeficientes estequiométricos, v , como mostra a Equação (1.1), na qual EP representa a Espuma de Poliuretano, PG representa os Produtos Gasosos formados na combustão e Q é o calor liberado na combustão por unidade de massa de comburente.



O modelo considerado é unidimensional e em regime permanente. É considerado que há equilíbrio térmico local no qual as fases sólida e gasosa têm a mesma temperatura. A fase sólida é considerada contínua com uma fração volumétrica de vazios constante. Foram negligenciados o transporte de energia devido a gradientes de concentração, a energia dissipada por viscosidade, o trabalho realizado pelas forças de corpo, e a energia cinética da fase gasosa. Além disso, pelo fato de a velocidade da frente de combustão *smouldering* ser muito menor do que àquelas dos escoamentos, estas velocidades podem ser tomadas em quantidades conhecidas em cada localização da amostra, x_S .

Com as considerações supracitadas e desprezando as perdas de calor para o ambiente, a forma unidimensional da equação da conservação de energia pode ser expressa pela Equação (1.2).

$$(\dot{m}''_{Comb} c_{p_{Comb}} + \dot{m}''_{Ar} c_{p_{Ar}}) \frac{dT}{dx} = (\lambda_{eff} + \lambda_{rad}) \frac{d^2T}{dx^2} + Q \frac{d\dot{m}''_O}{dx} \quad (1.2)$$

Onde os fluxos de massa de combustível e oxigênio que entram na zona de reação para a combustão em contra-corrente são dados pelas Equações (1.3a), (1.3b) e (1.3c).

$$\dot{m}''_{Comb} = (1 - \phi) \rho_{Comb} U_S \quad (1.3a)$$

$$\dot{m}''_{Ar} = \rho_{Ar} u_g + \rho_{Ar} \phi U_S \quad (1.3b)$$

$$\dot{m}''_O = Y_O \dot{m}''_{Ar} - \phi \rho_{Ar} D \frac{\partial Y_O}{\partial x} \quad (1.3c)$$

A condutividade térmica efetiva é dada pela Equação (1.4).

$$\lambda_{eff} = \phi \lambda_{Ar} + (1 - \phi) \lambda_{Comb} \quad (1.4)$$

A radiação é incorporada na análise, usando uma aproximação para difusão com uma condutividade térmica equivalente dada pela Equação (1.5).

$$\lambda_{rad} = \frac{16\sigma d_p T^3}{3} \quad (1.5)$$

As condições de contorno para a equação acima são expressas pelas Equações (1.6) e (1.7) a seguir.

- $x = x_S$:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (1.6a)$$

$$T = T_S \quad (1.6b)$$

$$\dot{m}''_O = 0 \quad (1.6c)$$

- Em $x \rightarrow \infty$:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (1.7a)$$

$$T = T_i \quad (1.7b)$$

$$\dot{m}''_O = \dot{m}''_{O,i} \quad (1.7c)$$

Integrando com relação a x tomando os limites inferior e superior como x_S e infinito (∞), a Equação (1.8) é obtida para a velocidade de propagação *smouldering* na combustão em contracorrente.

$$U_S = \frac{\rho_{Ar} [QY_{O,i} - Cp_{Ar}(T_S - T_i)]}{\rho_{Comb} Cp_{Comb} (1 - \phi)(T_S - T_i)} u_g \quad (1.8)$$

Esta é apenas uma parte do modelo teórico proposto por (DOSANJH et al., 1986) que permite calcular a velocidade de propagação da frente de combustão *smouldering* com os parâmetros relacionados na Equação (1.8). Trabalhos recentes ainda são baseados em modelos analíticos para estudo da combustão como os de (YANG; THOVERT; DEBENEST, 2015), (DEBENEST; MOURZENKO; THOVERT, 2005a) e (DEBENEST; MOURZENKO; THOVERT, 2005b).

Ainda no âmbito dos modelos teóricos ou analíticos, (ALDUSHIN; RUMANOV; MATKOWSKY, 1999; SCHULT, 1995) estudaram outro modelo para estimar a velocidade de propagação de uma frente, e a máxima temperatura de uma frente de combustão. O modelo é unidimensional e considera uma única temperatura. A solução analítica é baseada em uma série de hipóteses propostas por (SCHULT, 1995).

A concentração de oxigênio é caracterizada por valores a montante e a jusante da frente de combustão, $[O_2]_{in}$ e $[O_2]_{out}$, e o mesmo é válido para a concentração de carbono fixo $[C]_{in}$ e $[C]_{out}$. Considerando a hipótese de regime estacionário pode-se dizer que as diferenças entre

as concentrações de oxigênio $[O_2]_{in}$ e $[O_2]_{out}$, e carbono fixo $[C]_{in}$ e $[C]_{out}$ são constantes, e ligadas à sua estequiometria. Este relacionamento pode ser escrito da seguinte forma:

$$\varepsilon \cdot v^* ([O_2]_{in} - [O_2]_{out}) = (1 - \varepsilon) \cdot U_f ([C]_{in} - [C]_{out}) \quad (1.9)$$

Onde v^* é a velocidade intersticial do gás, e U_f é a velocidade da frente de combustão dada por:

$$U_f = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[C]_{in} - [C]_{out}} v^* \quad (1.10)$$

Considerando as hipóteses supracitadas a equação de energia é dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon \rho_g c_{pg} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} + \{ \varepsilon \rho_g c_{pg} v^* - [\varepsilon \rho_g c_{pg} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s c_{ps}] U_f \} \frac{\partial T}{\partial x} \\ - \lambda^* \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \delta_{XF} H_S \end{aligned} \quad (1.11)$$

Onde, λ^* é o coeficiente efetivo de condução, H_S é uma fonte de calor localizada na frente de combustão e δ_{XF} é a função Delta de Dirac.

Associando a fonte de calor com a velocidade da frente, tem-se:

$$H_S = (1 - \varepsilon) \cdot ([C]_{in} - [C]_{out}) \cdot U_f \cdot \Delta h_C = \varepsilon \cdot ([O_2]_{in} - [O_2]_{out}) \cdot v^* \cdot \Delta h_C \quad (1.12)$$

Onde Δh_C é a entalpia de reação para $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

A temperatura adiabática pode ser obtida pela relação entre a produção de calor gerada pela reação de oxidação e a capacidade volumétrica global de calor. Logo,

$$T_{ad} = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot ([C]_{in} - [C]_{out}) \cdot \Delta h_C}{\varepsilon \rho_g c_{pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s c_{ps}} \quad (1.13)$$

Aqui, será introduzida a variável \widehat{D} , definida como:

$$\widehat{D} = \frac{\lambda^*}{\varepsilon\rho_g c_{pg} + (1 - \varepsilon)\rho_s c_{ps}} \quad (1.14)$$

O balanço de energia pode ser escrito como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\varepsilon\rho_g c_{pg} v^*}{\varepsilon\rho_g c_{pg} + (1 - \varepsilon)\rho_s c_{ps}} - U_f \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \widehat{D} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \delta_{XF} \cdot U_f \cdot T_{ad} \quad (1.15)$$

A solução em regime permanente da equação acima é dita ser constante por partes, onde a constante é uma função exponencial dada por:

$$\left| \frac{x}{\Lambda} \right| \quad (1.16)$$

Em (1.15), tem-se:

$$\Lambda = \frac{\widehat{D}}{U_f |1 - \Delta|} \quad (1.17)$$

Por outro lado,

$$\Delta = \frac{\varepsilon\rho_g c_{pg} v^*}{\varepsilon\rho_g c_{pg} + (1 - \varepsilon)\rho_s c_{ps} U_f} = \frac{(1 - \varepsilon)\rho_g c_{pg}}{\varepsilon\rho_g c_{ps} + (1 - \varepsilon)\rho_s c_{ps}} \cdot \frac{([C]_{in} - [C]_{out})}{([O_2]_{in} - [O_2]_{out})} \quad (1.18)$$

É importante notar que o valor de Δ não é uma função da taxa de geração de energia, mas somente das capacidades caloríficas do sólido e do gás, e suas concentrações.

Foram identificados três tipos de estruturas para a propagação da frente de uma combustão em acordo com os trabalhos anteriores (RABINOVICH; GUREVICH, 1984), (ALDUSHIN; RUMANOV; MATKOWSKY, 1999) e (SCHULT, 1995). A obra de (ALDUSHIN; RUMANOV; MATKOWSKY, 1999) apresenta um esquema para ilustrar as três estruturas de combustão, conforme mostra a Figura 4 a seguir.

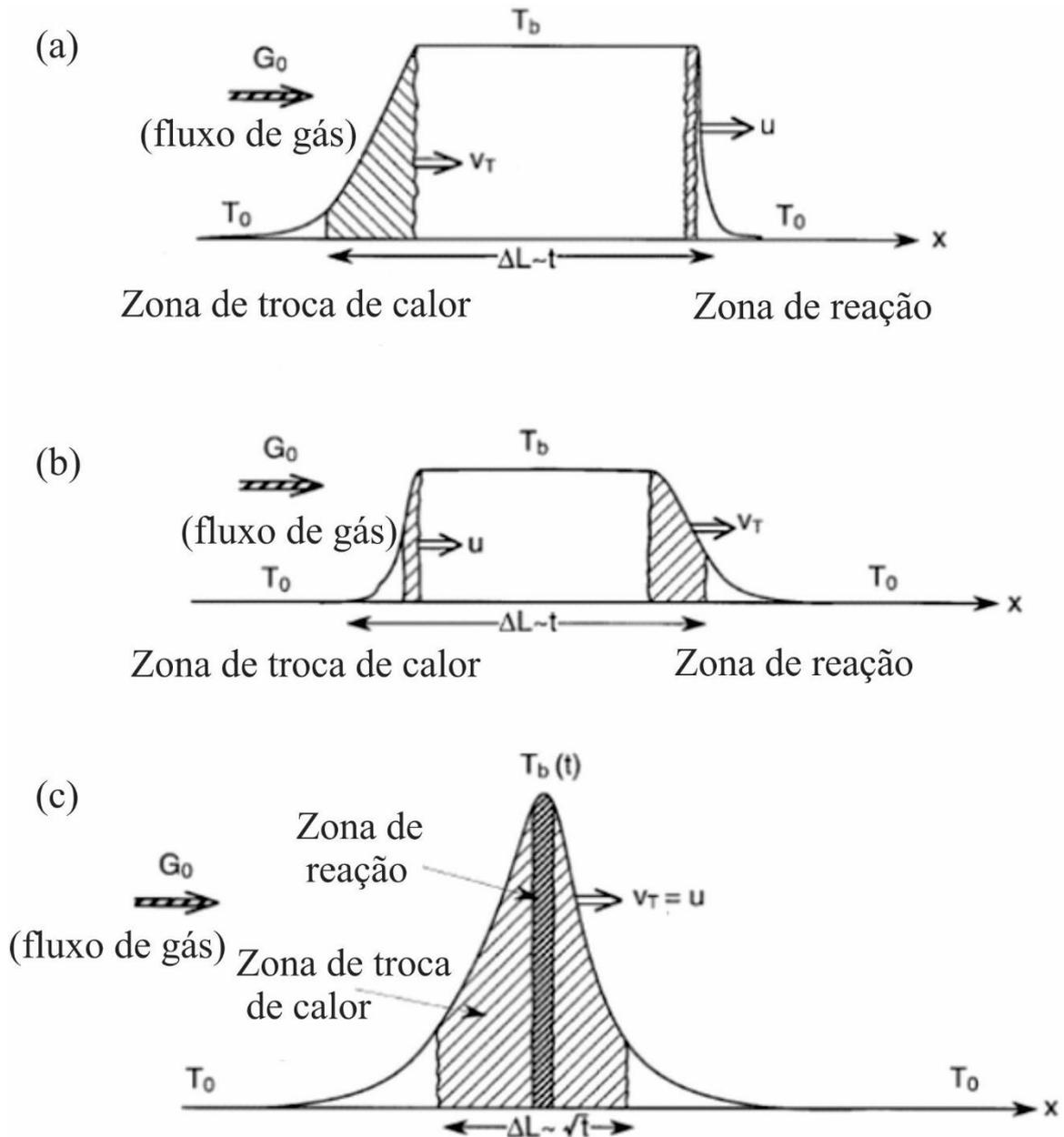


Figura 4: Estruturas de propagação de uma frente de combustão; (a) $\Delta < 1$, (b) $\Delta > 1$ e (c) $\Delta = 1$.

Fonte: (MARTINS, 2008) (adaptado)

Na primeira estrutura, se $\Delta < 1$, a zona de combustão precede a zona de transferência de calor, o sólido transfere calor para o gás de entrada (fresco e frio), para levá-lo em equilíbrio térmico com o sólido. Uma vez que os processos em duas zonas são diferentes, cada um progride com sua própria velocidade. Neste tipo de estrutura, a zona de reação progride mais rápido e, portanto, a frente da zona de transferência de calor.

Na segunda estrutura, se $\Delta > 1$, a zona de transferência de calor precede a zona de reação. Observações experimentais de ambos os casos apresentaram o efeito superadiabático. O caso $\Delta = 1$ separa as duas estruturas anteriores e corresponde a uma temperatura de combustão T_b

infinita, ou seja, não são mais possíveis soluções para descrever a propagação da frente de combustão. No entanto, esta situação corresponde às condições onde o efeito superadiabático se manifesta mais fortemente.

Nesta seção foram apresentados alguns dos principais modelos analíticos que envolvem o processo de combustão. Além dos modelos analíticos, existem também muitos modelos numéricos dedicados aos estudos da combustão que podem seguir uma abordagem em macroescala ou em microescala que serão apresentados nas próximas seções deste capítulo.

1.2 MODELOS NUMÉRICOS

As equações de conservação em um meio poroso reativo podem ser descritas por modelos distintos, que são aqueles em macroescala e os modelos em microescala. Modelos numéricos em macroescala (OHLEMILLER, 1985; KIEHNE; WILSON; MATTHEWS, 1990; MOALLEMI; ZHANG; KUMAR, 1993; FATEHI; KAVIANY, 1994; AKKUTLU; YORTSOS, 2003; OLIVEIRA; KAVIANY, 2001; BIYIKOGLU; SIVRIOGLU, 2004; YANG; SHARIFI; SWITENBANK, 2004; ZHOU et al., 2005; RYU et al., 2006; REIN et al., 2006 apud MARTINS, 2008) permitem simulações numéricas na escala de Darcy, ou seja, uma descrição de um meio contínuo com propriedades efetivas (condutividade térmica, capacidade calorífica, etc) e variáveis médias (temperatura, concentração, etc). Os vários parâmetros efetivos envolvidos, quando aplicáveis, não estão na sua forma trivial, e sua validação é uma questão aberta em muitos casos.

A abordagem clássica segue o princípio da média volumétrica local, descrita por (KAVIANY, 2012; WHITAKER, 1977). Considerando o caso de meio poroso isotrópico, onde efeitos de radiação, dissipação viscosa e o trabalho realizado por mudanças no campo de pressão são negligenciados, as equações de conservação de energia para as fases sólida (s) e fluida (f) são dadas por:

$$(\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (K_s \nabla T_s) + h_c (T_s - T_f) + \ddot{q}_s \quad (1.19a)$$

$$(\rho c_p)_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + (\rho c_p)_f \vec{V} \cdot \nabla T_f = \nabla \cdot (K_f \nabla T_f) + h_c (T_f - T_s) + \ddot{q}_f \quad (1.19b)$$

Nas equações (1.19a) e (1.19b) c_p é o calor específico; K é a condutividade térmica; q é o termo de taxa de geração de calor por unidade de volume.

Com base na média de volume local, (KAVIANY, 2012; WHITAKER, 1977), as equações de conservação de energia podem ser escritas como:

$$(1 - \varepsilon)(\rho c_p)_s \frac{\partial \langle T_s \rangle}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \nabla \cdot (K_s \nabla \langle T_s \rangle) + (1 - \varepsilon) [h_c (\langle T_s \rangle - \langle T_f \rangle) + \langle \ddot{q}_s \rangle] \quad (1.20a)$$

$$\varepsilon(\rho c_p)_f \frac{\partial \langle T_f \rangle}{\partial t} + \varepsilon(\rho c_p)_f \vec{V} \cdot \nabla \langle T_f \rangle = \varepsilon \nabla \cdot (K_f \nabla \langle T_f \rangle) + \varepsilon [h_c (\langle T_f \rangle - \langle T_s \rangle) + \langle \ddot{q}_f \rangle] \quad (1.20b)$$

Onde ε é a porosidade e $\langle T_{s,f} \rangle$ representa a temperatura média de volume local para o sólido e o fluido, respectivamente.

Assumindo que há um perfeito contato entre as fases sólida e fluida, pode-se utilizar a hipótese de equilíbrio térmico local entre as fases. Daí,

$$\langle T_f \rangle = \langle T_s \rangle = \langle T \rangle \quad (1.21)$$

Somando as equações de conservação de energia e supondo equilíbrio térmico local:

$$(\rho c_p)_{eff} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + \varepsilon(\rho c_p)_f \vec{V} \cdot \nabla \langle T \rangle = \nabla \cdot (K_{eff} \nabla \langle T \rangle) + \langle \ddot{q}_{eff} \rangle \quad (1.22)$$

Onde:

$$(\rho c_p)_{eff} = (1 - \varepsilon)(\rho c_p)_s + \varepsilon(\rho c_p)_f \quad (1.23a)$$

$$K_{eff} = (1 - \varepsilon)K_s + \varepsilon K_f \quad (1.23b)$$

$$\langle \ddot{q}_{eff} \rangle = (1 - \varepsilon)\langle \ddot{q}_s \rangle + \varepsilon \langle \ddot{q}_f \rangle \quad (1.23c)$$

são, respectivamente, a capacidade térmica global (efetiva) por unidade de volume, a condutividade térmica global (efetiva) e geração de calor global por unidade de volume do meio.

Para simplificar a análise outras hipóteses foram propostas por (SCHULT, 1995):

- a) Transferência de calor por radiação é modelada por uma aproximação de difusão;

- b) A fase sólida está estacionária e não deformável;
- c) A Lei de Fick descreve a difusão de oxidante através do gás com a quantidade D_{pg} constante;
- d) A resistência ao escoamento através do meio poroso é pequena o suficiente de modo que a pressão é considerada constante;
- e) A amostra é suficientemente longa de modo que os efeitos finais são negligenciados e não influenciam o transporte de calor e oxidante;
- f) A energia de ativação da reação envolvida durante a combustão é grande;

Sob determinadas circunstâncias, a suposição de temperatura média local parece ser demasiadamente restritiva e pode não ser mais válida. Isto leva aos modelos macroscópicos referidos como não-equilíbrio (DUVAL; FICHOT; QUINTARD, 2004; QUINTARD; WHITAKER, 1995). É possível desenvolver equações de transporte separadas para cada fase que descreve uma equação do sistema unidimensional incluindo:

- Duas equações para energia (uma para o sólido e outra para o gás);
- Uma equação para a taxa de conversão de combustível;
- Duas equações de conservação de massa (oxidante e combustível);
- Uma equação que governa o escoamento de gás;
- Algumas outras equações termodinâmicas.

Conhecendo previamente alguns dos modelos numéricos em macroescala que foram apresentados, pode-se notar que estes não são suficientes para responder a algumas perguntas, portanto, examinando os detalhes dos processos algumas ferramentas de simulação numérica com base numa escala microscópica foram desenvolvidas por (DEBENEST; MOURZENKO; THOVERT, 2005a; LU; YORTSOS, 2005; OLIVEIRA; KAVIANY, 2001). Aqui, as equações locais são resolvidas em uma imagem detalhada discretizada da microestrutura e tornam possível a investigação de situações que não podem ser adequadamente descritas por modelos de macroescala.

O esquema na Figura 5 é um esquema ampliado de uma microestrutura e resume os diferentes mecanismos considerados por (DEBENEST; MOURZENKO; THOVERT, 2005a) em um modelo em microescala.

O percurso do escoamento de gás entre os grãos do leito carrega todas as espécies químicas e o calor. Parte do calor é também conduzido pela fase sólida. A combustão é supostamente ser uma reação heterogênea sobre a superfície dos grãos e a reação de pirólise não acontece nesta

zona de reação. O carbono fixo contido nos grãos é supostamente direcionado para fora, a montante da frente de reação, e a concentração de oxigênio a jusante da frente.

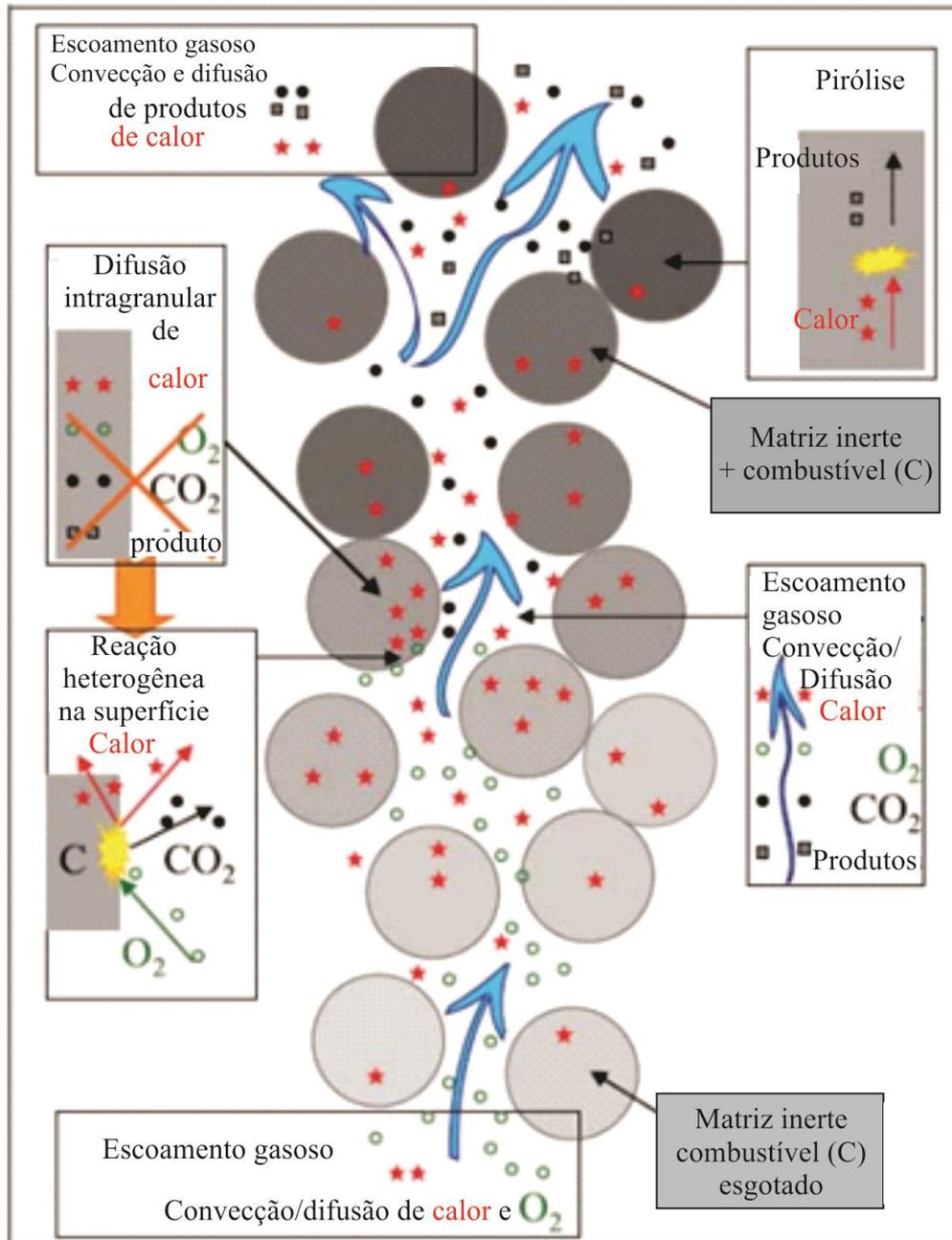


Figura 5: Ilustração da microestrutura do leito, e mecanismos incluídos na formulação microscópica do problema.
Fonte: (DEBENEST; MOURZENKO; THOVERT, 2005a) (adaptado)

1.3 MODELOS EXPERIMENTAIS

Além dos modelos teóricos e numéricos, existem também os modelos experimentais desenvolvidos nos quais a combustão é investigada por meio de dispositivos ou aparatos

experimentais. Em muitos casos, os modelos teóricos são elaborados a partir de modelos experimentais já que, aqueles buscam resultados aproximados a estes.

(OHLEMILLER, 1985) desenvolveu um trabalho no qual foram estudados os processos físicos e químicos envolvidos na combustão *smouldering*. Neste trabalho o autor utiliza um modelo genérico para o processo termofísico da propagação da frente de combustão.

(SHIN; CHOI, 2000) estudaram a combustão de resíduos sólidos municipais utilizando um combustor, Figura 6.

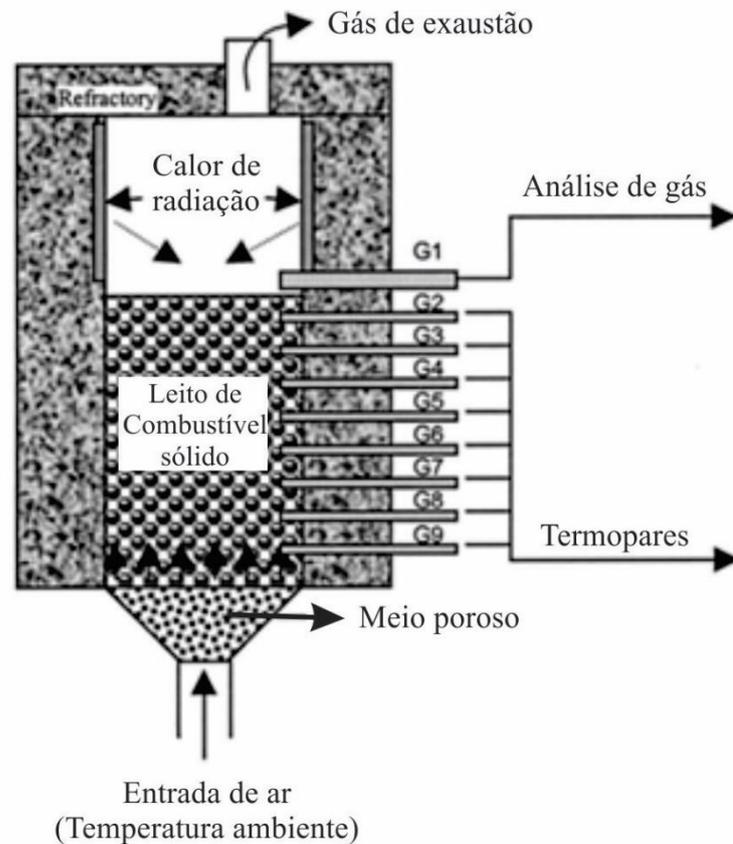


Figura 6: Croqui do combustor utilizado por Shin e Choi.
Fonte: (SHIN; CHOI, 2000) (adaptado)

Os resultados obtidos utilizando o modelo numérico foram comparados com os resultados experimentais para verificar a coerência da modelagem utilizado para evolução de temperatura no interior do leito, Figura 7.

(MONHOL; PRETTI; MARTINS, 2013) também desenvolveram uma célula de combustão instrumentada para estudar a combustão de resíduos sólidos capaz de fornecer dados para estudos do processo de combustão de diferentes resíduos sólidos sob diferentes configurações

de reator (co-corrente ou contracorrente). Os experimentos realizados em laboratórios são utilizados para mensurar e estudar parâmetros físicos, como por exemplo, velocidade de propagação de uma frente de combustão, espessura da frente e geometria de propagação da frente. É possível também fazer análises dos gases emitidos durante o processo de combustão, determinar a estrutura química da frente de combustão e propor balanços de massa e energia.

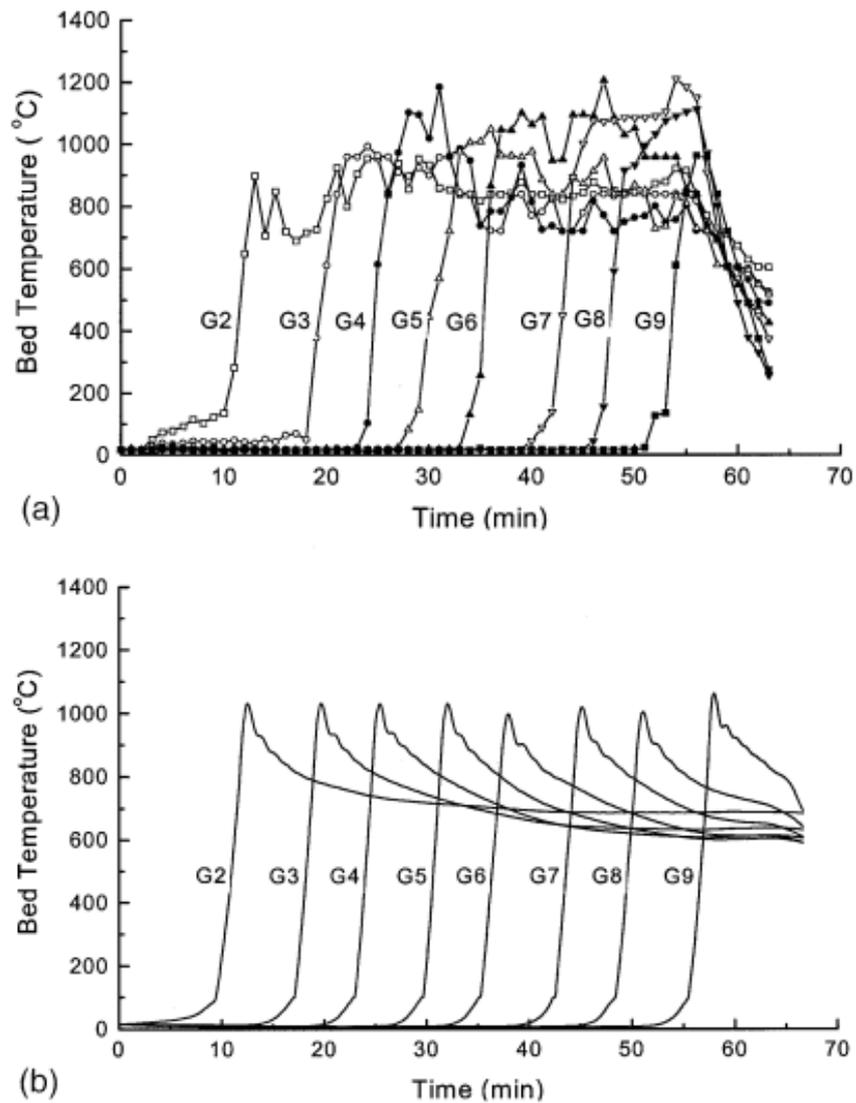


Figura 7: Curvas de evolução de temperatura obtidas por (SHIN; CHOI, 2000): (a) real e (b) simulado
Fonte: (SHIN; CHOI, 2000)

Capítulo 2

Revisão teórica

2 REVISÃO TEÓRICA

Os problemas que envolvem um processo de combustão em um leito, geralmente necessitam de um padrão de equações matemáticas para sua modelagem. (KUO, 1986) ilustra os elementos essenciais que formam um modelo teórico dos problemas de combustão. A Figura 8 mostra a estrutura geral de um modelo teórico para solução de problemas de combustão.

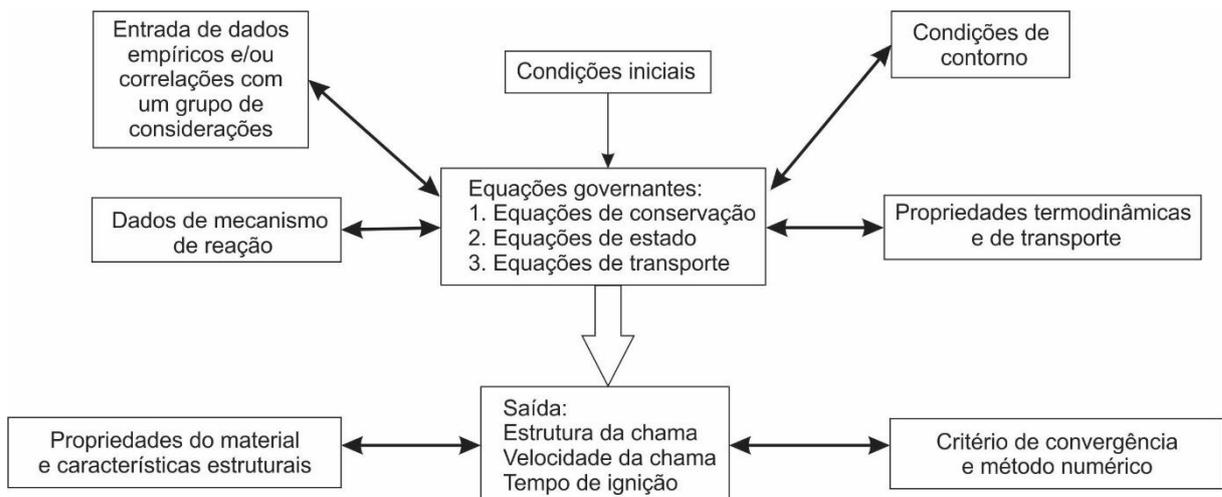


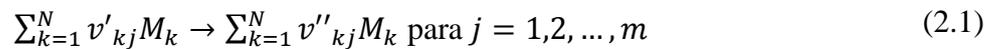
Figura 8: Estrutura geral de um modelo teórico para um problema de combustão. FONTE: (KUO, 1986)
(adaptado)

Na Figura 8, observa-se que para modelar um problema de combustão é necessário considerar as equações de conservação, de estado e as de transporte, que são as equações de governo do problema. Estas, necessariamente, dependem de outros modelos específicos para: determinação das propriedades termodinâmicas e de transporte, descrição dos mecanismos de reação, definição das condições iniciais e de contorno, entre outros.

Dentro do conjunto das equações de conservação estão as equações de conservação da massa, das espécies químicas, do momento, da energia e do momento angular. O modelo matemático das conversões termoquímicas é baseado na cinética proposta pela Equação de Arrhenius. As equações de conservação são usadas juntamente às equações de estado para determinar propriedades como a temperatura, densidade, pressão, velocidade, concentração das espécies químicas. As equações e teorias utilizadas no modelo numérico da simulação do comportamento de um meio poroso reativo serão demonstradas nas próximas seções deste capítulo.

2.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Na modelagem da combustão é necessário determinar as taxas de consumo de reagentes e de formação de produto. Estas taxas são usadas como o termo fonte nas equações de transporte das espécies. Considerando a reação irreversível representada pela Equação (2.1) (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).



Na Equação (2.1), os termos v'_{kj} são os coeficientes estequiométricos das espécies reagentes M_k na reação j , o termo v''_{kj} são os coeficientes estequiométricos dos produtos M_k na reação j , o termo N é o número total de espécies envolvidas e m é o número total de reações. A seta \rightarrow representa a conversão dos reagentes em produtos.

De acordo com a lei de ação das massas, que pode ser constatada experimentalmente, o consumo de uma espécie química em uma reação é proporcional ao produto da concentração das espécies reagentes, sendo cada concentração elevada às potências correspondentes aos coeficientes estequiométricos dos reagentes (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). A taxa de reação RR para a reação da Equação (2.1) é dada pela Equação (2.2).

$$RR = \frac{d(C_{\text{Produto}})}{dt} = -\frac{d(C_{\text{Reagente}})}{dt} = k_f \prod_{k=1}^N (C_{M_k})^{v'_{kj}} \quad (2.2)$$

Se a espécie M_k aparece de ambos os lados da Equação (2.1), a taxa de reação é dada pela produção da espécie M_k menos a destruição da espécie M_k , conforme mostrado na Equação (2.3).

$$\dot{q}_{kj} = \frac{dC_{M_k}}{dt} = (v''_{kj} - v'_{kj}) k_f \prod_{k=1}^N (C_{M_k})^{v'_{kj}} \quad (2.3)$$

Na última equação, C_{M_k} é a concentração molar da espécie M_k e k_f é a constante de proporcionalidade chamada de constante de velocidade da reação. O subscrito k é usado para identificar diferentes espécies. A constante de reação k_f é independente das concentrações C_{M_k} e é calculada a partir da Lei de Arrhenius. (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007) afirmam que a expressão utilizada por Arrhenius é a representada na Equação (2.4), na qual o termo R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, A , é uma constante chamada fator pré-exponencial,

$$k_f = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

De acordo com (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007), as taxas de consumo ou formação das espécies envolvidas em uma reação química, calculadas com base na Equação (2.3), são usadas no cálculo do termo fonte de massa que compõe as equações de transporte das espécies, aplicadas na modelagem de problemas de combustão. Quando as expressões para as taxas de reação são escritas para cada espécie participante do mecanismo de reação é formado um sistema de equações diferenciais de primeira ordem descrevendo o progresso do sistema químico com o tempo.

2.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

As equações de conservação em um meio poroso reativo podem ser descritas a partir de dois modelos distintos, o modelo em microescala e o modelo em macroescala. (OHLEMILLER, 1985) descreve o comportamento da transferência de calor e massa durante a combustão em um leito de partículas. O autor demonstra o comportamento da temperatura e da concentração de oxigênio avaliando o leito como um meio contínuo e avaliando cada partícula individualmente, conforme apresentado na Figura 9.

A Figura 9 mostra que em escala macroscópica, existe tanto gradiente de temperatura quanto de concentração de oxigênio ao longo do leito de partículas. Na entrada do leito há uma alta concentração de oxigênio e baixa temperatura e na saída a concentração de oxigênio é baixa e a temperatura elevada com relação à temperatura da entrada do leito. Em uma escala

microscópica pode-se observar que através da partícula também existe gradiente de temperatura, de modo que as temperaturas e as concentrações de oxigênio são maiores na superfície da partícula e nas partes internas das partículas essas variáveis decrescem.

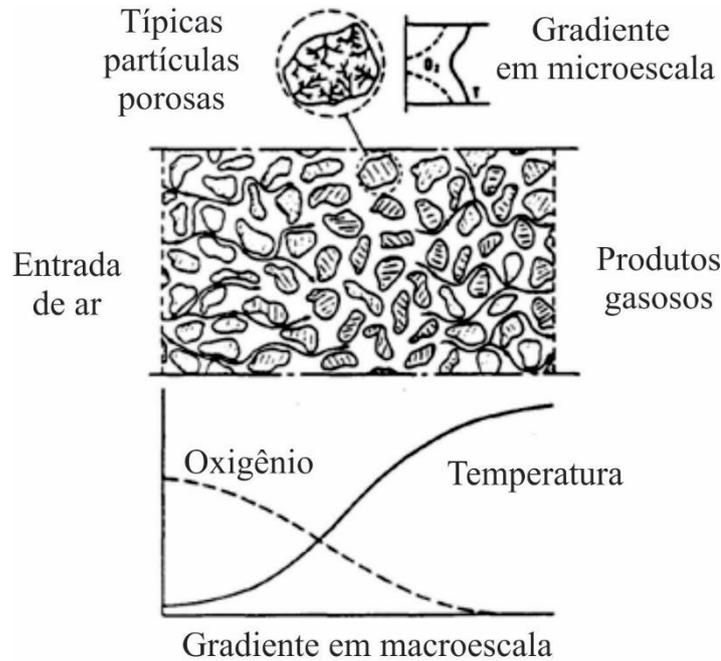


Figura 9: Temperatura e concentração de oxigênio através do leito de partículas e através da partícula individual.

FONTE: (OHLEMILLER, 1985) (adaptado)

Esta análise é importante para demonstrar quais são as distinções em se adotar um modelo em macroescala ou um modelo em microescala. Este último leva em consideração os gradientes de temperatura e concentração das espécies através da partícula e o modelo em macroescala negligencia estes termos nas equações de conservação de massa e energia.

Em situações nas quais existe gradiente de temperatura e gradiente de concentração das espécies ao longo de uma partícula de combustível, deve ser considerado um equacionamento de transporte de calor e massa em microescala, ou seja, deve ser considerada uma formulação das equações de conservação para o interior da partícula de combustível.

Quando, no interior da partícula, os gradientes de temperatura e de concentração das espécies são suficientemente pequenos, as taxas de reação são aproximadamente as mesmas em qualquer ponto interno à partícula. Logo, é desnecessária a consideração desses gradientes na formulação das equações de conservação. Sendo desprezados os gradientes de temperatura e concentração, não é necessário utilizar a modelagem para uma partícula individual, sendo então considerado um modelo de conservação em macroescala.

2.2.1 Equação da continuidade

Segundo (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007) a equação da continuidade aplicada na dinâmica dos fluidos é interpretada como a equação da conservação da massa, que diz que a taxa de acréscimo de massa em um elemento fluido deve ser igual à taxa líquida de massa que escoou para dentro do elemento de fluido. Na Figura 10, está representado o fluxo de massa que atravessa um elemento fluido em três dimensões.

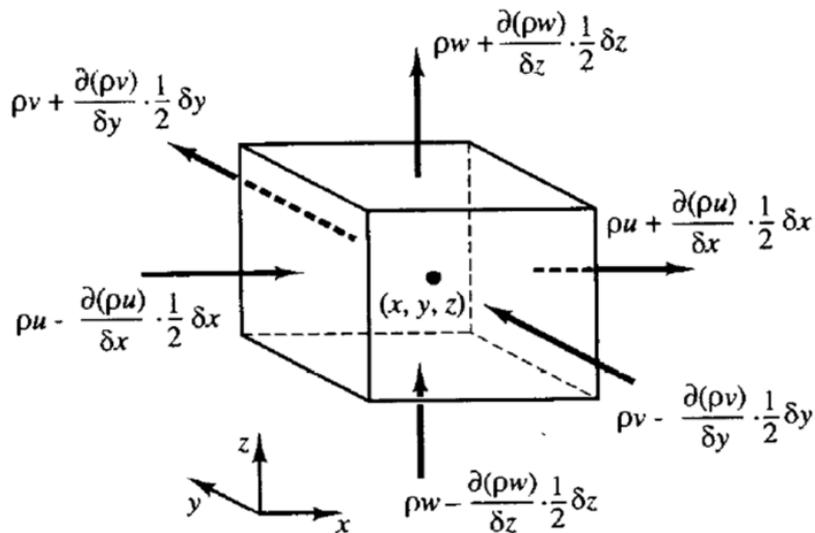


Figura 10: Fluxo de massa entrando e saindo do elemento fluido. FONTE: (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007)

Para este elemento fluido a equação da conservação da massa pode ser escrita como na Equação (2.5).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.5)$$

A Equação (2.5) é a equação da continuidade ou equação da conservação da massa para um regime transiente, tridimensional para um ponto de um escoamento compressível. O primeiro termo da equação representa a taxa de variação da massa específica com o tempo e o segundo

termo da equação representa o fluxo líquido de massa que entra no elemento através das fronteiras e é chamado de termo convectivo.

2.2.2 Equação do momento

(VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007) afirmam que a equação do momento é baseada na segunda lei de Newton que declara que a taxa de variação de momento linear de um fluido é igual à soma das forças que atuam na partícula. O campo de velocidade do escoamento em um meio poroso reativo é governado pelas equações de momento que podem ser escritas pela Equação (2.6), onde ρ é a massa específica do fluido, \vec{u} é o vetor velocidade, P é a pressão, τ é o tensor das tensões atuantes no elemento fluido e \vec{g} é a aceleração da gravidade.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \nabla \cdot (\rho\vec{u}\vec{u}) = -\nabla P - \nabla \cdot \tau + \rho\vec{g} \quad (2.6)$$

De acordo com (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004), no lado esquerdo da igualdade o primeiro termo da equação representa a taxa de aumento do momento linear por unidade de volume e o segundo termo é a taxa de adição de momento por convecção por unidade de volume. No lado direito da igualdade tem-se o primeiro e o segundo termos representando, juntos, a taxa de adição de momento via transporte molecular por unidade de volume e, por fim, o último termo da igualdade são as forças externas sobre o fluido por unidade de volume.

2.2.3 Equação da conservação da energia

A equação da energia é derivada da primeira lei da termodinâmica e pode ser descrita conforme a Equação (2.7) na qual c_p é o calor específico, T é a temperatura, λ é a condutividade térmica, Φ é a função de dissipação de energia e S é o termo fonte de energia.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) + \nabla \cdot (\rho c_p T \vec{u}) = -p \nabla \cdot \vec{u} - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \Phi + S \quad (2.7)$$

As equações da energia para um meio poroso reativo pode ser reduzida às equações descritas por (WHITAKER, 1969, 1977) que descreve as equações para as fases sólida e gasosa

conforme as Equações (2.8) e (2.9), respectivamente, nas quais h é o coeficiente de convecção referente à área de interface entre sólido e gás e \dot{Q} é o termo fonte de calor e os subscritos s e g indicam as fases sólida e gasosa, respectivamente.

$$(\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) + h(T_s - T_g) + \dot{Q}_s \quad (2.8)$$

$$(\rho c_p)_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + (\rho c_p)_g \vec{u} \cdot \nabla T_g = \nabla \cdot (\lambda_g \nabla T_g) + h(T_g - T_s) + \dot{Q}_g \quad (2.9)$$

De acordo com (WHITAKER, 1969), cada quantidade σ definida em um ponto que está contido em um volume de fluido V_f é a média sobre um volume de controle V . O volume médio deve ser suficientemente grande para ser representativo para a estrutura porosa, mas pequeno se comparado às dimensões do domínio. Se a quantidade em questão é distribuída homogeneamente no volume de controle, o volume médio local desta quantidade é definido como na Equação (2.10).

$$\sigma = \frac{1}{V} \int_{V_f} \sigma dV = \varepsilon \sigma \quad (2.10)$$

Na qual ε representa a porosidade volumétrica do volume médio local dada pela Equação (2.11).

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V} \quad (2.11)$$

Desta forma, em termos das médias volumétricas das grandezas transportadas, as Equações (2.8) e (2.9) podem ser reescritas conforme as Equações (2.12) e (2.13), respectivamente.

$$(1 - \varepsilon)(\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) + [h_c(T_s - T_g) + \dot{q}_s] \quad (2.12)$$

$$\varepsilon(\rho c_p)_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + (\rho c_p)_g \vec{u} \cdot \nabla T_g = \nabla \cdot (\lambda_g \nabla T_g) + [h_c(T_g - T_s) + \dot{q}_g] \quad (2.13)$$

2.2.4 Equação do transporte das espécies

A equação do transporte de uma variável ϕ arbitrária é baseada na forma conservativa das equações para o escoamento de um fluido. Ela se baseia no princípio de que a soma da taxa de acréscimo de ϕ no elemento fluido com a taxa líquida de ϕ que sai do elemento fluido deve ser igual à soma da taxa de acréscimo de ϕ devido à difusão com a taxa de acréscimo de ϕ devido aos termos fontes.

A equação do transporte para a variável ϕ pode ser escrita conforme a Equação (2.14).

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\phi\vec{u}) - \nabla \cdot (\Gamma\nabla\phi) = S_\phi \quad (2.14)$$

Para o meio poroso reativo considerado neste trabalho, a equação do transporte é aplicada no transporte das espécies químicas envolvidas nas reações e no escoamento através do leito. Desta forma, a variável ϕ pode ser reescrita como as frações mássicas das espécies químicas transportadas no leito e a variável Γ como o coeficiente de difusão mássica da espécie através do leito. Sabendo que Y_k é a fração mássica da espécie k , \dot{R}_k é a taxa de geração da espécie k devido a reações químicas, D_k^* é o coeficiente de difusão mássica da espécie k no meio poroso, v_i é a velocidade e ρ é a massa específica. Assim, a equação do transporte das espécies pode ser escrita conforme a Equação (2.15).

$$\frac{\partial\rho Y_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_k \vec{u}) - \nabla \cdot (\rho D_k^* \nabla Y_k) = \dot{R}_k \quad (2.15)$$

Na Equação (2.15) o primeiro termo, representa a taxa de variação de massa da espécie k , o segundo termo é a taxa líquida de decréscimo de massa devido à convecção, o segundo termo representa a taxa líquida de decréscimo de massa devido à difusão e o termo à direita da igualdade é a taxa de geração da espécie k devido às fontes de massa, que geralmente é devido a um processo reativo.

2.3 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS

De acordo com (LAPENE, 2006), o método dos volumes finitos é uma técnica de discretização que converte as equações de conservação formadas por derivadas parciais em equações algébricas que normalmente podem ser resolvidas numericamente. (MALISKA, 2004) afirma que uma maneira de implementar o método dos volumes finitos é integrar as equações na forma conservativa no espaço e no tempo sobre o volume elementar.

As vantagens deste método são basicamente a preservação da característica conservativa das equações em cada volume de controle (continuidade do escoamento nas interfaces), sem necessidade de uma malha refinada; sua execução é, relativamente a outros métodos, fácil; é aplicável a geometrias relativamente complexas; e uma boa precisão é obtida pelo método para os problemas de difusão e convecção. Um inconveniente do método é o tempo de processamento devido ao fato de este não ser um método direto e envolver balanços.

O método dos volumes finitos consiste basicamente na discretização do domínio em um número finito de pontos. Em torno desses pontos são definidos os volumes de controle elementares, contínuos, não justapostos e sem descontinuidades nas interfaces. As equações de conservação são integradas em cada volume de controle e as integrais dos volumes de controle são aproximadas pela variação da grandeza escalar pela interpolação do ponto considerado pelos nós vizinhos. As equações algébricas são escritas em função dos valores da grandeza escalar nos nós da malha e, por fim, o sistema linear algébrico resultante da discretização é resolvido.

Para ilustrar como funciona a implementação do método dos volumes finitos, considera-se a Equação (2.16) que representa a difusão transiente de uma grandeza arbitrária ϕ .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + S \quad (2.16)$$

A malha empregada para a implementação do MVF é a apresentada na Figura 11. Nas direções y e z as dimensões são consideradas unitárias. A malha possui volumes inteiros em todo o domínio o que facilita a generalização do cálculo dos coeficientes quando todos os volumes tiverem as mesmas características.

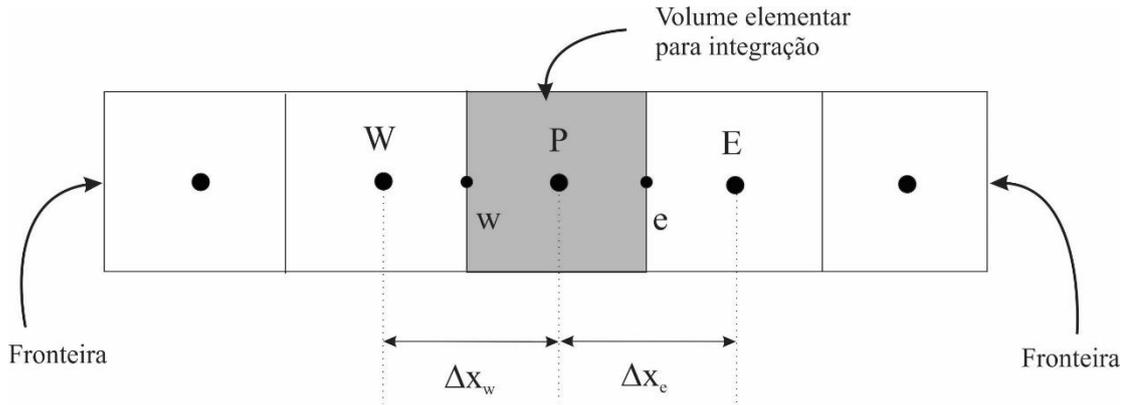


Figura 11: Malha unidimensional. FONTE: (MALISKA, 2004) (adaptado)

Para um problema unidimensional em uma malha regular, conforme a Figura 11, adota-se uma nomenclatura padrão para a implementação do método dos volumes finitos. O ponto central P tem como vizinhos os pontos W à esquerda e E à direita e a distância entre eles Δx é fixa em todo domínio. A distância entre P e as faces e e w é $(\Delta x/2)$. Uma grandeza arbitrária ϕ é avaliada nos pontos.

Segundo (MALISKA, 2004), o primeiro passo para implementar o MVF na equação de difusão transiente da grandeza ϕ é integrá-la no tempo e no espaço, conforme a Equação (2.17).

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) dx dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e S dx dt \quad (2.17)$$

A primeira integração da Equação (2.17) resulta na Equação (2.18). As variáveis do nível de tempo " $t + \Delta t$ " não possuem sobrescrito e as variáveis no nível anterior ao nível $t + \Delta t$ têm o subscrito "0".

$$\int_w^e (\rho \phi - \rho^0 \phi^0) dx = \int_t^{t+\Delta t} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} (S_P \phi_P + S_C) \Delta x dt \quad (2.18)$$

Considerando que o integrando é uma média representativa dentro do volume, obtém-se a Equação (2.19).

$$M_P \phi_P - M_P^0 \phi_P^0 = \int_t^{t+\Delta t} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} (S_P \phi_P + S_C) \Delta x dt \quad (2.19)$$

Aplicando a discretização temporal obtém-se a Equação (2.20), onde θ representa a função de interpolação no tempo.

$$M_P \phi_P - M_P^0 \phi_P^0 = \left[\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e^\theta - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w^\theta \right] \Delta t + (S_P \phi_P^\theta + S_C) \Delta x \Delta t \quad (2.20)$$

A função da interpolação no tempo é definida conforme a Equação (2.21).

$$\phi^\theta = \theta \phi + (1 - \theta) \phi^0 \quad (2.21)$$

O valor definido para θ é que vai gerar a formulação desejada para a interpolação temporal. A Tabela 1 mostra os três tipos de interpolação gerados pelos diferentes valores definidos para θ .

Tabela 1: Formulações geradas para diferentes valores de θ

θ	Formulação
0	Explícita
$0 < \theta < 1$	Implícita
1	Totalmente implícita

A diferença entre os três tipos de formulação se dá na relação existente entre as variáveis calculadas no volume P e seus vizinhos e de qual instante de tempo as variáveis dos pontos vizinhos serão extraídas para o cálculo da variável no volume P . A Figura 12 ilustra as conexões existentes entre o ponto P e seus vizinhos, no instante de tempo de cálculo e no instante de tempo anterior ao cálculo. Nesta ilustração percebe-se que na formulação explícita a determinação dos parâmetros no volume P depende somente das informações obtidas no instante de tempo anterior ao instante do cálculo. Na formulação totalmente implícita, os parâmetros do volume P são determinados com base nos parâmetros dos volumes vizinhos no instante de tempo de cálculo e o do próprio volume P no passo de tempo anterior ao de

cálculo. E, por fim, na formulação implícita, o cálculo dos parâmetros no volume P depende dos parâmetros dos volumes vizinhos no instante de tempo de cálculo e dos volumes P , E e W no passo de tempo anterior ao de cálculo.

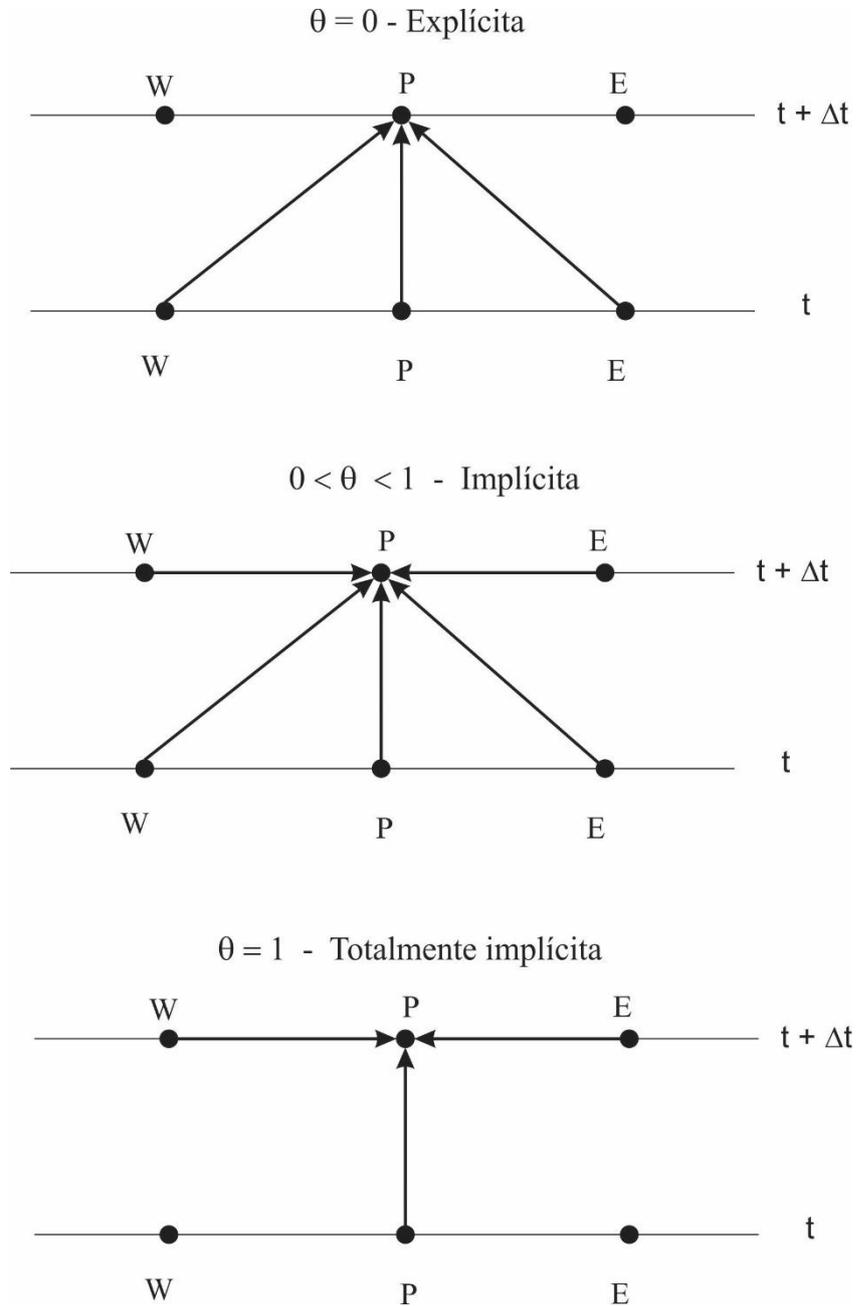


Figura 12: Conexões espacial e temporal do volume P para cada formulação temporal. FONTE: (MALISKA, 2004) (adaptado)

Nas equações de conservação, os termos difusivos serão tratados por um esquema centralizado de ordem 1 que é denominado esquema CDS (*Central Differencing Scheme*) e os

termos advectivos pelo esquema upwind denominado esquema UDS (*Upwind Differencing Scheme*).

O esquema CDS usa uma interpolação linear. Nela considera-se que as faces do volume de controle estejam situadas no meio da distância entre os pontos nodais, conforme ilustrado na Figura 11. Desta maneira a interpolação que representa a grandeza ϕ nos pontos e e w podem ser representados pelas Equações (2.22) e (2.23), respectivamente.

$$\phi_e = \frac{\phi_E + \phi_P}{2} \quad (2.22)$$

$$\phi_w = \frac{\phi_P + \phi_W}{2} \quad (2.23)$$

Consequentemente, a variação da grandeza ϕ no espaço pode ser escrita conforme as Equações (2.24) e (2.25) para os pontos e e w , respectivamente.

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_e = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x_e} \quad (2.24)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_w = \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x_w} \quad (2.25)$$

(MALISKA, 2004) afirma que quando problemas advectivos são resolvidos por meio de uma interpolação pelo esquema CDS a solução pode apresentar oscilações numéricas, conforme a Figura 13. O esquema UDS é utilizado justamente para evitar o aparecimento de coeficientes negativos e oscilações numéricas. A Figura 13 apresenta a solução do pulso de ϕ usando o esquema UDS e nela pode-se observar que as oscilações numéricas desapareceram, porém, por outro lado, o pulso dissipou-se, não sendo assim captado o real gradiente do problema. Isso acontece porque os esquemas UDS produzem soluções fisicamente coerentes, porém possuem a propriedade de suavizar os altos gradientes, por serem dissipativos.

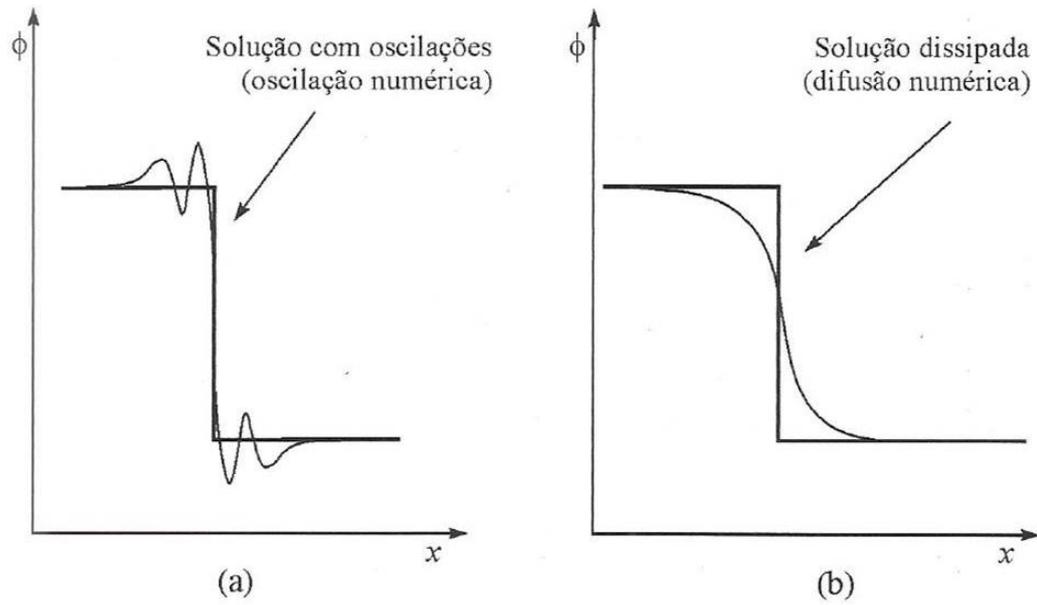


Figura 13: Solução de um pulso de ϕ usando o esquema CDS (a) e UDS (b). Fonte: (MALISKA, 2004)

Capítulo 3

Modelagem numérica unidimensional da combustão em meio poroso reativo

3 MODELAGEM NUMÉRICA UNIDIMENSIONAL DA COMBUSTÃO EM MEIO POROSO REATIVO

Este capítulo descreve os modelos físicos, químicos e matemáticos utilizados para simular computacionalmente a combustão em um meio poroso reativo.

3.1 MODELO FÍSICO

O modelo físico simulado neste trabalho representa a célula de combustão utilizada por (MARTINS, 2008), desenvolvida para realizar experimentos unidimensionais com escoamento de ar cocorrente com relação à frente de combustão. A célula, Figura 14, possui formato cilíndrico com 300 mm de altura e 91 mm de diâmetro interno e é posicionada verticalmente. O diâmetro foi escolhido para ser grande o suficiente para minimizar as perdas de calor através das paredes e estreito o suficiente para evitar a preparação de amostras grandes e também para facilitar o tratamento dos gases de combustão.

A câmara de combustão foi construída com um material de aço inoxidável de 2 mm de espessura, isolada com dois tipos de material: uma camada de manta de 3 mm de espessura (*Superwool 607* com $k = 0,28 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 982 °C) e uma camada de fibra refratária de 50 mm de espessura (*Kaowool HS 45* com $k = 0,21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1000 °C).

No topo da câmara de combustão foi projetada uma entrada de ar que fornece um escoamento contínuo de ar de forma simétrica conforme pode ser visualizado na Figura 15.

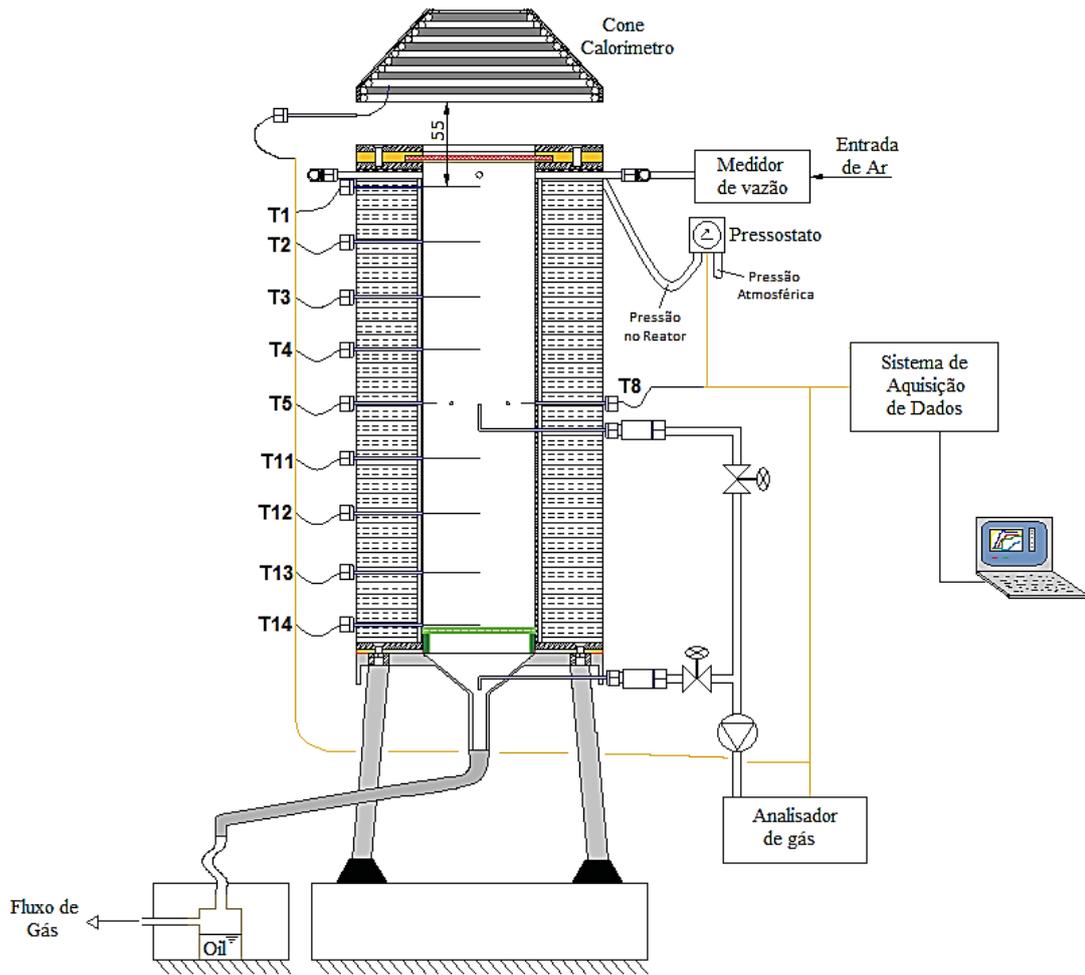


Figura 14: Célula de combustão. FONTE: (MARTINS, 2008) (adaptado)

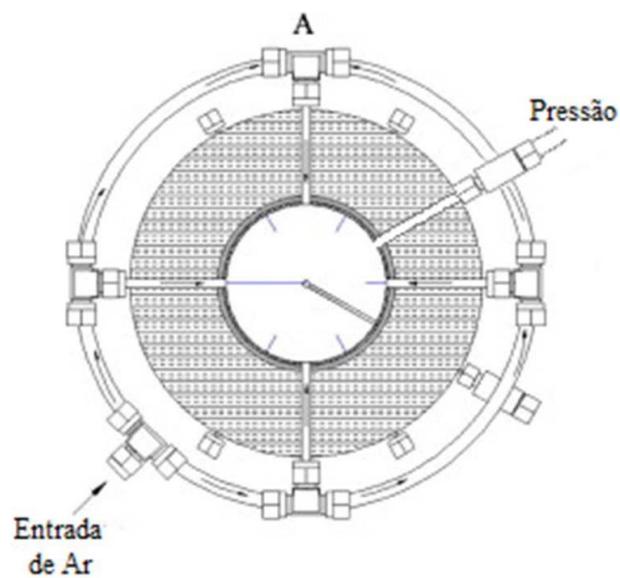


Figura 15: Seção transversal da célula na altura da entrada de ar. FONTE: (MARTINS, 2008) (adaptado)

3.2 MODELO MATEMÁTICO

3.2.1 Lista de símbolos

VARIÁVEIS

c_p	Calor específico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
d_p	Diâmetro da partícula, m
D^*	Constante de difusividade, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
\bar{h}	Coefficiente de convecção térmica $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
\hat{i}	Versor na direção x
K	Permeabilidade, m^2
L	Comprimento do leito, m
M	Massa molar, kg mol^{-1}
P	Pressão, Pa
Pe_C	Adimensional Peclét químico
Pe_T	Adimensional Peclét térmico
q''	Fluxo de calor, W m^{-2}
\dot{Q}	Termo fonte de calor, $\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$
\dot{q}	Taxa de reação, $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R	Constante dos gases, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
\dot{R}_k	Termo fonte de massa da espécie k , kg m^{-3}
t	Tempo, s
T	Temperatura, K
\vec{u}	Vetor velocidade
v_g	Velocidade do gás, m.s^{-1}
x	Posição no eixo x, m
Y_k	Fração mássica da espécie k
ΔH	Entalpia de reação, kJ kg^{-1}
ε	Porosidade (Fração volumétrica)
Φ_{rad}	Fluxo de radiação, W m^{-2}
ρ	Massa específica, kg m^{-3}
λ	Condutividade térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	Viscosidade, $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\Gamma_{s,g}$	Coefficiente médio de troca de convectiva entre sólido e gás, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

SUBSCRITOS

i	Contador do espaço discretizado
g	Fase gasosa
k	Espécie
n	Contador do passo de tempo discretizado
s	Fase sólida
∞	Condição ambiente

3.2.2 Hipóteses adotadas

O equacionamento do problema da propagação de uma frente de combustão *smouldering* é fundamentado pelas seguintes simplificações:

- O problema é unidimensional: $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i}$

Isto permite a obtenção de um modelo numérico mais simplificado. No entanto, pode-se implementar os acoplamentos entre as equações de transporte e mecanismos de reações químicas. O resultado é uma primeira aproximação do problema numérico com informações ricas do ponto de vista da física do fenômeno.

- O gás é considerado ideal, portanto a pressão da fase gasosa pode ser determinada com a aplicação da lei dos gases ideais: $P = \rho_g \frac{R}{M} T$

Esta simplificação justifica-se pelo fato do nível de pressão local (no meio poroso) ser próximo da pressão atmosférica.

- A porosidade ε é constante no tempo e espaço: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = 0$

Essa hipótese é razoável para materiais que não sofrem retração durante a combustão, ou seja, sofrem apenas variação da microporosidade resultante da mudança na sua massa específica.

A partir das hipóteses acima referidas e considerando a possibilidade do não-equilíbrio térmico local entre as fases sólida e gasosa, pode-se propor um sistema simplificado das equações de conservação.

3.2.3 Equações de conservação

As equações de conservação utilizadas na modelagem numérica unidimensional da combustão em meio poroso reativo são as equações apresentadas no Capítulo 2 deste trabalho depois de realizadas algumas considerações que serão apresentadas nesta seção.

A equação do transporte, definida na Equação (2.15), é a equação do transporte aplicável a um meio contínuo em um problema tridimensional. Neste trabalho essa equação do transporte é utilizada para modelar o transporte unidimensional de espécies gasosas em um meio poroso

de modo que, somente o componente na direção x é considerado tanto para o operador ∇ quanto para o vetor velocidade, \vec{u} . O vetor ∇ se reduz a $\frac{\partial}{\partial x}\hat{i}$ e o vetor \vec{u} se reduz a $v_g\hat{i}$, que é a própria velocidade da fase fluida. Aplicando estas considerações na Equação (2.15), a mesma resulta na Equação (3.1) que será utilizada na modelagem do presente trabalho.

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g Y_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g v_g Y_k) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g D_k^* \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right) = \dot{R}_{g,k} \quad (3.1)$$

A velocidade do gás, v_g , pode ser obtida utilizando a equação de conservação do momento linear, Equação (2.6). Aplicadas as simplificações de Navier-Stokes (quando se têm fluidos escoando, nos interstícios de materiais porosos, a baixas velocidades) (FOX; PRITCHARD; MCDONALD, 2010), esta equação de conservação do momento linear pode ser reduzida à equação semi-empírica de Darcy, Equação (3.2). Supõe-se, portanto, que para o presente modelo, a equação de Darcy é válida para determinação da velocidade da fase fluida em meios porosos.

$$v_g = -\frac{K}{\mu_g} \frac{\partial P_g}{\partial x} \quad (3.2)$$

O gradiente de pressão $\frac{\partial P_g}{\partial x}$ utilizado no cálculo da velocidade v_g pode ser calculado a partir de uma combinação entre as equações da continuidade, apresentada na Equação (2.5), e a equação da pressão para um gás ideal. Com as simplificações considerando um problema unidimensional em um meio poroso com porosidade constante no tempo e no espaço a equação da continuidade, Equação (2.5), pode ser simplificada resultando na Equação (3.3). E a equação da pressão para um gás ideal pode ser escrita conforme a Equação (3.4).

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g v_g) = 0 \quad (3.3)$$

$$P_g = \rho_g \frac{R}{M} T \quad (3.4)$$

A combinação entre as Equações (3.3) e (3.4) resultam na Equação (3.5) que permite determinar a distribuição da pressão no meio e, por conseguinte, o gradiente de pressão necessário para o cálculo da velocidade v_g na equação de Darcy.

$$\frac{\varepsilon \bar{M}_g}{RT_g} \frac{\partial P_g}{\partial t} - \frac{\varepsilon \bar{M}_g P_g}{RT_g^2} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{\varepsilon P_g}{RT_g} \frac{\partial \bar{M}_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\rho_g \frac{K}{\mu_g} \frac{\partial P_g}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.5)$$

Também no conjunto de equações de conservação serão utilizadas as equações de conservação da energia para as fases sólida e gasosa apresentadas pelas Equações (2.12) e (2.13). Considerando a possibilidade de troca de calor entre as fases sólida e gasosa, as equações de conservação da energia podem ser escritas conforme as Equações (3.6) e (3.7) respectivamente. Considerando uma equação para cada uma das duas fases, a diferença entre as temperaturas do gás e da matriz sólida é considerada. A essa diferença dá-se o nome de não equilíbrio térmico local, no qual, $T_g \neq T_s$.

$$\left((1 - \varepsilon) \rho_s c_{p_s} \right) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \Gamma_{s,g} (T_g - T_s) + \bar{h}_\infty (T_\infty - T_s) + \dot{Q}_s \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon \rho_g c_{p_g} \right) \frac{\partial T_g}{\partial t} + \left(\rho_g c_{p_g} \right) v_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g(T) \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \Gamma_{s,g} (T_s - T_g) + \bar{h}_\infty (T_\infty - T_g) + \dot{Q}_g \end{aligned} \quad (3.7)$$

3.2.4 Condições iniciais e de contorno

Para o sistema composto pelas Equações de (3.1) a (3.7) foram adotadas as seguintes condições:

Para a Equação (3.1), a condição inicial em $t = 0$, para todos os valores de x :

$$Y_k = Y_k^\infty \quad (3.8)$$

Nos contornos, optou-se pela interpretação por meio do número de Péclet químico que, de maneira análoga ao Péclet térmico, relaciona as eficácias dos transportes de massa por advecção e por difusão. A definição clássica para o adimensional Péclet químico é dada pela Equação (3.9) (INCROPERA, 2008).

$$Pe_c = \frac{d_p v_g}{\varepsilon D^*} \quad (3.9)$$

A partir daí, as condições de contorno serão diferentes de acordo com o número de Peclét químico, da seguinte maneira:

- Para $|Pe_c| < 1$:

$$Y_k|_{x=0} = Y_k|_{x=L} = Y_k^\infty \quad (3.10)$$

- Para $|Pe_c| > 1$ e $v_g > 0$:

$$Y_k|_{x=0} = Y_k^\infty \quad (3.11)$$

$$Y_k|_{x=L} \text{ (contorno do tipo Danckwerts)} \quad (3.12)$$

- Para $|Pe_c| > 1$ e $v_g < 0$:

$$Y_k|_{x=0} \text{ (contorno do tipo Danckwerts)} \quad (3.13)$$

$$Y_k|_{x=L} = Y_k^\infty \quad (3.14)$$

O termo Y_k^∞ é fração mássica da espécie k no ar ambiente.

Para a velocidade de Darcy, Equação (3.2), tem-se a condição em $t = 0$, para todos os valores de x :

$$v_g = 0 \quad (3.15)$$

Nos contornos a velocidade pode ser escrita como:

$$v_g|_{x=0} = v_e \quad (3.16)$$

$$v_g|_{x=L} = -\frac{K}{\mu_g} \frac{\partial P_g}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad (3.17)$$

Onde v_e é a velocidade de entrada do ar.

Para a Equação (3.6) que representa a conservação de energia para a fase sólida, a condição inicial em $t = 0$, para todos os valores de x :

$$T_s = T_s^\infty \quad (3.18)$$

As condições de contorno para a fase sólida são dispostas da seguinte forma:

- Se $t < t_{ig}$:

$$-\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = \bar{h}(T_\infty - T_0) + \Phi_{rad} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (3.20)$$

- Se $t \geq t_{ig}$:

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (3.21)$$

Onde t_{ig} é o tempo de fornecimento da energia radiante, Φ_{rad} , para assegurar a ignição do combustível.

De maneira análoga à Equação (3.1), descreve-se as condições para a Equação (3.7) de energia do gás. A condição inicial em $t = 0$, para todos os valores de x será:

$$T_g = T_g^\infty \quad (3.22)$$

Nos contornos, optou-se pela interpretação por meio do número de Péclet térmico definido pela Equação (3.23) (INCROPERA, 2008).

$$Pe_T = \frac{d_p v_g}{\varepsilon \lambda} \quad (3.23)$$

As condições de contorno serão diferentes de acordo com o número de Péclet térmico, da seguinte maneira:

- Se $|Pe_T| < 1$:

$$T_g|_{x=0} = T_g|_{x=L} = T_g^\infty \quad (3.24)$$

- Se $|Pe_T| > 1$ e $v_g > 0$:

$$T|_{x=0} = T_g^\infty \quad (3.25)$$

$$T_g|_{x=L} \text{ (contorno do tipo Danckwerts)} \quad (3.26)$$

- Se $|Pe_T| > 1$ e $v_g < 0$:

$$T_g|_{x=0} \text{ (contorno do tipo Danckwerts)} \quad (3.27)$$

$$T_g|_{x=L} = T_g^\infty \quad (3.28)$$

Onde T_g^∞ é a temperatura ambiente.

Finalmente, para a equação da pressão no leito, Equação (3.5), utilizou-se a condição inicial, para todos os valores de x :

$$P_g = P^\infty \quad (3.29)$$

As condições de contorno utilizadas para a equação da pressão no leito e da massa específica foram:

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\epsilon_g \bar{M}_g}{RT_g} \frac{\partial P_g}{\partial t} \right|_{x=0} - \left. \frac{\epsilon_g \bar{M}_g P_g}{RT_g^2} \frac{\partial T_g}{\partial t} \right|_{x=0} + \left. \frac{\epsilon_g P_g}{RT_g} \frac{\partial \bar{M}_g}{\partial t} \right|_{x=0} + \left. \frac{\partial}{\partial x} \left(-\rho_g \frac{K}{\mu_g} \frac{\partial P_g}{\partial x} \right) \right|_{x=0} \\ & = 0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$P_g|_{x=L} = P^\infty \quad (3.31)$$

Onde P^∞ é a pressão ambiente.

3.2.5 Cálculo dos termos fonte de massa e calor

A equação do transporte, Equação (3.1), possui o termo $\dot{R}_{g,k}$ denominado termo fonte de massa que é calculado a partir das taxas de geração ou de consumo das espécies envolvidas nas reações químicas que ocorrem dentro do meio reativo. De acordo com (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007), as taxas de consumo ou formação das espécies envolvidas em uma reação química, calculadas com base na Equação (2.3), são usadas no cálculo do termo fonte de massa que compõe as equações de transporte das espécies, aplicadas na modelagem

de problemas de combustão. Quando as expressões para as taxas de reação são escritas para cada espécie participante do mecanismo de reação é formado um sistema de equações diferenciais ordinárias descrevendo o progresso do sistema químico com o tempo. Considerando uma reação irreversível como a demonstrada na Equação (3.32), na qual os termos A e B são as espécies reagentes e os termos C e D são os produtos. Os termos a , b , c e d são, respectivamente, os coeficientes estequiométricos das espécies A , B , C e D .



Com base em (2.3), o progresso do consumo de reagentes e formação de produtos pode ser representado pelas equações (3.33) a (3.36), nas quais os termos \dot{q}_k , C_k são, respectivamente, as taxas de variação da concentração e a concentração da espécie k .

$$\dot{q}_A = \frac{dC_A}{dt} = -ak_f(C_A)^a(C_B)^b \quad (3.33)$$

$$\dot{q}_B = \frac{dC_B}{dt} = -bk_f(C_A)^a(C_B)^b \quad (3.34)$$

$$\dot{q}_C = \frac{dC_C}{dt} = ck_f(C_A)^a(C_B)^b \quad (3.35)$$

$$\dot{q}_D = \frac{dC_D}{dt} = dk_f(C_A)^a(C_B)^b \quad (3.36)$$

O termo fonte $\dot{R}_{g,k}$ é dado em $\text{kg}/\text{m}^3.\text{s}$ e as taxas de consumo e formação de espécies \dot{q}_k são dadas em $\text{kmol}/\text{m}^3.\text{s}$. Desta forma, para converter a taxa de reação para o termo fonte utilizado na equação do transporte das espécies basta multiplicar a taxa \dot{q}_k pela massa molecular $(MM)_k$ da substância correspondente, conforme pode ser observado na Equação (3.37).

$$\dot{R}_{g,k} = (MM)_k \dot{q}_k \quad (3.37)$$

Na modelagem deste trabalho, os termos fonte de calor presentes nas equações da energia, Equações (3.6) e (3.7), são devidos à energia absorvida ou energia liberada pelas reações

químicas que ocorrem durante o processo de combustão. Desta forma, o termo fonte de calor é calculado com a utilização do calor de reação de cada uma das reações presentes no mecanismo de combustão, conforme as Equações (3.38) e (3.39).

$$\dot{Q}_s = \Delta H_s \dot{q}_s \quad (3.38)$$

$$\dot{Q}_g = \Delta H_g \dot{q}_g \quad (3.39)$$

Nas Equações (3.38) e (3.39) o termo \dot{Q}_s é o termo fonte de calor da fase sólida, \dot{Q}_g é o termo fonte de calor da fase gasosa, ΔH_s é o calor de reação das reações heterogêneas e ΔH_g é o calor de reação das reações homogêneas, \dot{q}_s é o termo fonte de massa das espécies sólidas e \dot{q}_g é o termo fonte de massa das espécies gasosas.

3.2.6 Discretização das equações de conservação pelo método dos volumes finitos

EQUAÇÃO DO TRANSPORTE

Para discretizar as equações utilizadas na modelagem foi utilizado o método dos volumes finitos. Para isso, considerou-se um volume de controle elementar como o da Figura 16.

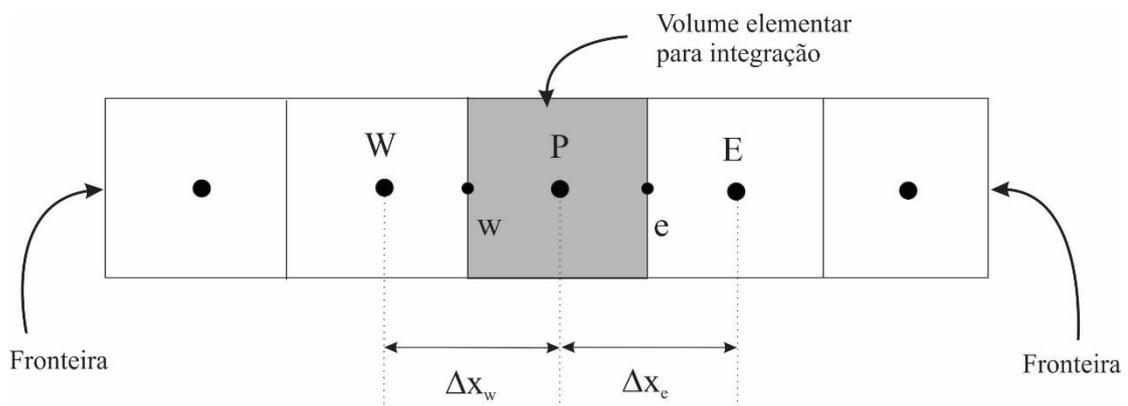


Figura 16: Malha unidimensional. FONTE: (MALISKA, 2004) (adaptado)

Integrando a equação do transporte das espécies, Equação (3.1), obtém-se a Equação (3.40), considerando um intervalo de tempo Δt e os limites de integração entre as faces w e e .

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e Y_k \dot{R}_g dxdt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \varepsilon \rho_g \frac{\partial Y_k}{\partial t} dxdt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \rho_g v_g \frac{\partial Y_k}{\partial x} dxdt \\
& - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g D_k^* \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right) dxdt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \dot{R}_{g,k} dxdt
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Os subscritos w , e e P são utilizados para identificar a qual face, ou ponto do volume de controle, a variável acompanhada pelo subscrito se refere. O mesmo é válido para os limites de integração, de modo que, na Equação (3.40) a integração é feita entre os limites w e e da Figura 16.

A Equação (3.40) fornece o seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
& Y_k|_P^{n+1} \dot{R}_g|_P^{n+1} \Delta x \Delta t + \left[\varepsilon \rho_g \frac{\partial Y_k}{\partial t} \right]_t^{t+\Delta t} \Delta x + \rho_g|_P^{n+1} v_g|_P^{n+1} Y_k|_w^e \Delta t \\
& - \left[\rho_g D_k^* \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right]_w^e \Delta t = \dot{R}_{g,k}|_P^{n+1} \Delta x \Delta t
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Na qual n representa o passo de tempo atual e $n + 1$ representa um passo de tempo à frente do atual.

Dividindo todos os termos desta última equação por Δt , tem-se:

$$\begin{aligned}
& Y_k|_P^{n+1} \dot{R}_g|_P^{n+1} \Delta x + \left[\varepsilon \rho_g \frac{\partial Y_k}{\partial t} \right]_t^{t+\Delta t} \frac{\Delta x}{\Delta t} + \rho_g|_P^{n+1} v_g|_P^{n+1} Y_k|_w^e - \left[\rho_g D_k^* \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right]_w^e \\
& = \dot{R}_{g,k}|_P^{n+1} \Delta x
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Considerando agora o operador $\max(A, B)$ definido por:

$$\max(A, B) = \begin{cases} A, & \text{se } A > B \\ B, & \text{senão} \end{cases} \tag{3.43}$$

Aplicando o esquema *upwind* na Equação (3.42) obtém-se a Equação (3.44):

$$\begin{aligned}
& Y_k|_P^{n+1} \dot{R}_g|_P^{n+1} \Delta x + (\varepsilon \rho_g)_P^{n+1} \frac{Y_k|_P^{n+1} - Y_k|_P^n}{\Delta t} \Delta x \\
& + \rho_g|_P^{n+1} \left[Y_k|_P^{n+1} \max(v_g|_P^{n+1}, 0) - Y_k|_E^{n+1} \max(-v_g|_P^{n+1}, 0) \right. \\
& \left. + Y_k|_W^{n+1} \max(v_g|_P^{n+1}, 0) - Y_k|_P^{n+1} \max(-v_g|_P^{n+1}, 0) \right] \\
& - \left[(\rho_g D_k^*)_e^{n+1} \left(\frac{Y_k|_E^{n+1} - Y_k|_P^{n+1}}{\Delta x} \right) \right. \\
& \left. - (\rho_g D_k^*)_w^{n+1} \left(\frac{Y_k|_P^{n+1} - Y_k|_W^{n+1}}{\Delta x} \right) \right] = \dot{R}_{g,k}|_P^{n+1} \Delta x
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Será modificada a notação utilizada para a posição dos nós introduzindo o índice i conforme apresentado em (3.45).

$$\begin{aligned}
P &= i \\
E &= i + 1 \\
W &= i - 1 \\
e &= i + 1/2 \\
w &= i - 1/2
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Com os novos subscritos a Equação (3.44) pode ser reescrita conforme a Equação (3.46).

$$\begin{aligned}
& Y_k|_i^{n+1} \left\{ \dot{R}_g|_i^{n+1} \Delta x + (\varepsilon \rho_g)_i^{n+1} \frac{\Delta x}{\Delta t} \right. \\
& + \rho_g|_i^{n+1} \left[\max(v_g|_i^{n+1}, 0) + \max(-v_g|_i^{n+1}, 0) \right] \\
& + \left. \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i+1/2}^{n+1}}{\Delta x} + \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i-1/2}^{n+1}}{\Delta x} \right\} \\
& + Y_k|_{i+1}^{n+1} \left\{ -\rho_g|_i^{n+1} \left[\max(-v_g|_i^{n+1}, 0) - \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i+1/2}^{n+1}}{\Delta x} \right] \right\} \\
& + Y_k|_{i-1}^{n+1} \left\{ -\rho_g|_i^{n+1} \left[\max(v_g|_i^{n+1}, 0) - \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i-1/2}^{n+1}}{\Delta x} \right] \right\} \\
& = \dot{R}_{g,k}|_i^{n+1} \Delta x + (\varepsilon \rho_g)_i^{n+1} \frac{\Delta x}{\Delta t} Y_k|_i^n
\end{aligned} \tag{3.46}$$

Na Equação (3.46) tem-se um sistema algébrico de equações como o demonstrado na Equação (3.47) em que $1 \leq i \leq n_L$ para $n \neq 0$, sendo n_L o último ponto do domínio.

$$AY_k|_i^{n+1} + BY_k|_{i+1}^{n+1} + CY_k|_{i-1}^{n+1} = D \tag{3.47}$$

Uma vez discretizada a equação do transporte é também necessário discretizar as condições de contorno. A discretização das condições de contorno para o escoamento de ar no mesmo sentido da combustão ($v_g > 0$) está demonstrada a seguir.

As condições de contorno são:

- Para $|Pe_Q| < 1$

$$Y_k|_1^{n+1} = \frac{Y_k^{amb} + Y_k|_2^{n+1}}{2}, \forall n \tag{3.48}$$

$$Y_k|_{n_L}^{n+1} = \frac{Y_k^{amb} + Y_k|_{n_L-1}^{n+1}}{2}, \forall n \tag{3.49}$$

- Para $|Pe_Q| > 1$

$$Y_k|_1^{n+1} = \frac{Y_k^{amb} + Y_k|_2^{n+1}}{2}, \forall n \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} Y_k|_{n_L}^{n+1} \left\{ \dot{R}_g|_{n_L}^{n+1} \frac{\Delta x}{2} + (\varepsilon \rho_g)_{n_L}^{n+1} \frac{\Delta x}{2\Delta t} + (\rho_g v_g)|_{n_L}^{n+1} \right\} + Y_k|_{n_L-1}^{n+1} \left\{ -(\rho_g v_g)|_{n_L}^{n+1} \right\} \\ = \dot{R}_{g,k}|_{n_L}^{n+1} \frac{\Delta x}{2} + (\varepsilon \rho_g)_{n_L}^{n+1} \frac{\Delta x}{2\Delta t} Y_k|_{n_L}^n \end{aligned} \quad (3.51)$$

A condição inicial para o problema é:

$$Y_k|_i^0 = Y_k^{amb}, \forall i \quad (3.52)$$

EQUAÇÕES DA ENERGIA

- **Para a fase sólida**

Análogo ao procedimento feito para equação do transporte, tem-se:

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(((1-\varepsilon)\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} \right) dxdt \\ & = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) dxdt \\ & + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \Gamma_{g,s} (T_g - T_s) dxdt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \bar{h} (T_\infty - T_s) dxdt \\ & + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e Q_s dxdt \end{aligned} \quad (3.53)$$

Integrando no espaço, obtém-se:

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\Delta t} ((1-\varepsilon)\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} \Delta x dt \\
&= \int_t^{t+\Delta t} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_e - \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_w \right) dt \\
&+ \int_t^{t+\Delta t} \Gamma_{g,s} (T_g - T_s) \Delta x dt + \int_t^{t+\Delta t} \bar{h} (T_\infty - T_s) \Delta x dt \\
&+ \int_t^{t+\Delta t} Q_s \Delta x dt
\end{aligned} \tag{3.54}$$

Integrando no tempo, obtém-se:

$$\begin{aligned}
& ((1-\varepsilon)\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} \Big|_p^\theta \Delta x \Delta t \\
&= \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_e^\theta \Delta t - \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_w^\theta \Delta t + \Gamma_{g,s} T_g \Delta x \Delta t \Big|_p^\theta - \Gamma_{g,s} T_s \Delta x \Delta t \Big|_p^\theta \\
&+ \bar{h} T_\infty \Delta x \Delta t \Big|_p^\theta - \bar{h} T_s \Delta x \Delta t \Big|_p^\theta + Q_s \Delta x \Delta t \Big|_p^\theta
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Aplicando diferenças centrais na Equação (3.55) obtém-se a Equação (3.56).

$$\begin{aligned}
& ((1-\varepsilon)\rho c_p)_s \frac{T_s|_\theta - T_s|_p^\theta}{\Delta t} \Delta x \Delta t \\
&= \lambda_s \frac{T_s|_E^\theta - T_s|_p^\theta}{\Delta x} \Delta t - \lambda_s \frac{T_s|_p^\theta - T_s|_W^\theta}{\Delta x} \Delta t + \Gamma_{g,s} \Big|_p T_g \Big|_p \Delta x \Delta t \\
&- \Gamma_{g,s} \Big|_p T_s \Big|_p^\theta \Delta x \Delta t + \bar{h} \Big|_p T_\infty \Big|_p \Delta x \Delta t - \bar{h} \Big|_p T_s \Big|_p^\theta \Delta x \Delta t \\
&+ Q_s \Big|_p^\theta \Delta x \Delta t
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Inserindo a função de interpolação, $T^\theta = \theta T + (1-\theta)T^0$, no tempo para um esquema totalmente implícito ($\theta = 1$), e substituindo T^θ por T , tem-se que:

$$\begin{aligned}
& \left((1 - \varepsilon) \rho c_p \right)_s \frac{T_s|_P - T_s|_P^0}{\Delta t} \Delta x \Delta t \\
& = \lambda_s \frac{T_s|_E - T_s|_P}{\Delta x} \Delta t - \lambda_s \frac{T_s|_P - T_s|_W}{\Delta x} \Delta t + \Gamma_{g,s}|_P T_g|_P \Delta x \Delta t \\
& - \Gamma_{g,s}|_P T_s|_P \Delta x \Delta t + \bar{h}|_P T_\infty|_P \Delta x \Delta t - \bar{h}|_P T_s|_P \Delta x \Delta t \\
& + Q_s|_P \Delta x \Delta t
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Substituindo a nomenclatura conforme (3.58) na Equação (3.57) e dividindo-a por Δt , obtém-se a Equação (3.59).

$$\begin{aligned}
0 & = n \\
\theta & = n + 1 \\
P & = i \\
E & = i + 1 \\
W & = i - 1
\end{aligned} \tag{3.58}$$

$$\begin{aligned}
& \left((1 - \varepsilon) \rho c_p \right)_s \frac{T_s|i^{n+1} - T_s|i^n}{\Delta t} \Delta x - \lambda_{s_{i+\frac{1}{2}}}^{n+1} \frac{T_s|i^{n+1} - T_s|i^{n+1}}{\Delta x} \\
& + \lambda_{s_{i-\frac{1}{2}}}^{n+1} \frac{T_s|i^{n+1} - T_s|i-1^{n+1}}{\Delta x} + \Gamma_{g,s}|_i^{n+1} T_s|i^{n+1} \Delta x \\
& + \bar{h}|_i^{n+1} T_s|i^{n+1} \Delta x \\
& = \Gamma_{g,s}|_i^{n+1} T_g|i^{n+1} \Delta x + \bar{h}|_i^{n+1} T_\infty|i^{n+1} \Delta x + Q_s|i^{n+1} \Delta x
\end{aligned} \tag{3.59}$$

Colocando os coeficientes em evidência, a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$T_s|i-1^{n+1} \left\{ \frac{\lambda_{s_{i-\frac{1}{2}}}^{n+1}}{\Delta x} \right\} + T_s|i^{n+1} \left\{ \left((1 - \varepsilon) \rho c_p \right)_s \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{\lambda_{s_{i+\frac{1}{2}}}^{n+1} \lambda_{s_{i-\frac{1}{2}}}^{n+1}}{\Delta x} + \Gamma_{g,s}|_i^{n+1} \Delta x \right\} + \tag{3.60}$$

$$T_s|_{i+1}^{n+1} \left\{ -\frac{\lambda_s^{n+1}}{\Delta x} \right\} = \Gamma_{g,s}|_i^{n+1} T_g|_i^{n+1} \Delta x + \bar{h}|_i^{n+1} T_\infty|_i^{n+1} \Delta x + Q_s|_i^{n+1} \Delta x + \left((1 - \varepsilon) \rho c_p \right)_s \frac{\Delta x}{\Delta t} T_s|_i^n$$

Para condição de contorno da Equação (3.54) em $x = 0$ e $x = L$, tem-se, respectivamente as Equações (3.61) e (3.62).

$$-\lambda \frac{T_P - T_0}{\frac{\Delta x}{2}} = q'' = \bar{h}(T_\infty - T_0) + \Phi_{rad} \quad (3.61)$$

$$-\lambda \frac{T_P - T_L}{\frac{\Delta x}{2}} = q'' = \bar{h}(T_\infty - T_L) \quad (3.62)$$

Combinando as Equações (3.61) e (3.62) tem-se:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{(1 - \varepsilon) \rho c_p \Delta x}{\Delta t} + \frac{\lambda_s}{\Delta x} + \frac{2\bar{h}\lambda_s}{\bar{h}\Delta x + 2\lambda_s} \Gamma_P \Delta x \right) T_P + \left(-\frac{\lambda_s}{\Delta x} \right) T_E \\ & = \frac{(1 - \varepsilon) \rho c_p \Delta x}{\Delta t} T_P^0 + \left(\bar{h} - \frac{\bar{h}^2}{\bar{h} + \frac{2\lambda_s}{\Delta x}} \right) T_\infty \\ & + \left(1 - \frac{1}{\bar{h} + \frac{2\lambda_s}{\Delta x}} \right) + \Phi_{rad} + \Gamma_P T_g \Delta x + Q_P \Delta x \end{aligned} \quad (3.63)$$

- **Para a fase gasosa**

A equação da energia para a fase gasosa pode ser discretizada de maneira análoga à equação do transporte, pois possui o termo da advecção no qual será aplicado o esquema *upwind* do método dos volumes finitos. A equação discretizada da temperatura na fase gasosa pode ser escrita, então, conforme a Equação (3.64).

$$\begin{aligned}
& T_g|_i^{n+1} \left\{ (\varepsilon\rho_g c_{pg})|_i^{n+1} \frac{\Delta x}{\Delta t} \right. \\
& \quad + (\varepsilon\rho_g c_{pg})|_i^{n+1} \left[\max(v_g|_i^{n+1}, 0) + \max(-v_g|_i^{n+1}, 0) \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{\lambda_{g,i-\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} + \frac{\lambda_{g,i+\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} + \Gamma_{g,s}|_i^{n+1} \Delta x \right] \right\} \\
& + T_g|_{i-1}^{n+1} \left\{ (-\varepsilon\rho_g c_{pg})|_i^{n+1} \max(-v_g|_i^{n+1}, 0) - \frac{\lambda_{g,i-\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} \right\} \\
& + T_g|_{i+1}^{n+1} \left\{ (-\varepsilon\rho_g c_{pg})|_i^{n+1} \max(-v_g|_i^{n+1}, 0) - \frac{\lambda_{g,i+\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} \right\} \\
& = T_g|_i^n (\varepsilon\rho_g c_{pg})|_i^{n+1} \frac{\Delta x}{\Delta t} + \Gamma_{g,s}|_i^n T_g|_i^n \Delta x + \bar{h}|_i^{n+1} T_\infty|_i^{n+1} \Delta x \\
& + Q_g|_i^{n+1} \Delta x
\end{aligned} \tag{3.64}$$

As condições de contorno da equação da temperatura na fase gasosa serão aplicadas de maneira análoga à equação do transporte das espécies.

3.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO COMPUTACIONAL

O modelo foi implementado em um programa computacional desenvolvido com o objetivo de obter numericamente os parâmetros que regem o processo de combustão de um combustível sólido em um leito fixo. Para isso é necessário que todas as equações descritas neste capítulo sejam resolvidas simultaneamente ao longo do tempo. O código computacional foi escrito em linguagem FORTRAN. Nesta seção, serão descritas as sub-rotinas utilizadas para calcular a solução das equações envolvidas no problema. Sub-rotinas externas foram utilizadas para determinar a solução dos sistemas lineares gerados pelas equações de conservação e a solução do sistema de equações diferenciais gerado pelas equações das taxas de consumo e produção das espécies químicas envolvidas na reação de combustão. Outras sub-rotinas foram

desenvolvidas neste trabalho para implementar a metodologia de solução das equações de conservação, equações de estado e equações químicas simultaneamente.

3.3.1 Descrição das sub-rotinas externas *gband* e *dlsode*

Para compreender a necessidade da utilização das sub-rotinas externas, a equação discretizada do transporte, Equação (3.46), será utilizada como exemplo. Ao ser discretizada no domínio, a equação do transporte resulta em um sistema linear de equações, conforme a Equação (3.65).

$$CY_k|_{i-1}^{n+1} + AY_k|_i^{n+1} + BY_k|_{i+1}^{n+1} = D \quad (3.65)$$

Na Equação (3.65), $1 \leq i \leq n_L$, sendo n_L o número de pontos nos quais o domínio foi dividido e n é o passo de tempo. Os coeficientes A , B , C e D são dados pelas Equações (3.66) a (3.68).

$$\begin{aligned} A = & \dot{R}_g|_i^{n+1} \Delta x + (\varepsilon \rho_g)_i^{n+1} \frac{\Delta x}{\Delta t} \\ & + \rho_g|_i^{n+1} \left[\max(v_g|_i^{n+1}, 0) + \max(-v_g|_i^{n+1}, 0) \right] \\ & + \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i+1/2}^{n+1}}{\Delta x} + \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i-1/2}^{n+1}}{\Delta x} \end{aligned} \quad (3.66)$$

$$B = C = -\rho_g|_i^{n+1} \left[\max(-v_g|_i^{n+1}, 0) - \frac{(\rho_g D_k^*)|_{i+1/2}^{n+1}}{\Delta x} \right] \quad (3.67)$$

$$D = \dot{R}_{g,k}|_i^{n+1} \Delta x + (\varepsilon \rho_g)_i^{n+1} \frac{\Delta x}{\Delta t} Y_k|_i^n \quad (3.68)$$

Representando o sistema linear como uma estrutura matricial, tem-se a Equação (3.69).

cada espécie química é escrita como uma equação diferencial ordinária, o conjunto de reações químicas propostas em um mecanismo que descreve um processo de combustão gera um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's). Para resolver, a partir das condições iniciais, o sistema de EDO's gerado, foi utilizada a sub-rotina externa *dlsode*. Para utilizar a sub-rotina *dlsode* parâmetros devem ser fornecidos para que o sistema seja resolvido (RADHAKRISHNAN; HINDMARSH, 1993).

Uma das variáveis de entrada fornecida quando a sub-rotina *dlsode* é solicitada no programa, é a uma rotina externa intitulada F. Esta rotina F deve prover meios de cálculo das derivadas das variáveis dependentes com relação à variável independente. Neste trabalho, as derivadas descritas na sub-rotina F são justamente as taxas de consumo ou de produção dos reagentes e produtos do processo de combustão simulado, escritas com a utilização da Equação (2.3).

A variável NEQ representa o número de EDO's a serem resolvidas. A sub-rotina permite que o usuário diminua o valor de NEQ no decorrer da solução do problema, o que pode ser útil quando algumas variáveis podem ser descartadas da solução como no caso de problemas de cinética química nos quais os mecanismos de reação são reduzidos dinamicamente.

Outra variável importante que deve ser fornecida na sub-rotina *dlsode* é o vetor Y dos termos independentes das equações diferenciais. Neste trabalho este vetor dos termos independentes é que armazena as frações mássicas de cada componente envolvido nas reações químicas. Na primeira vez em que a sub-rotina "*dlsode*" é solicitada no programa, este vetor já deve estar preenchido com as condições iniciais, ou seja, com as frações mássicas iniciais das substâncias envolvidas no processo reativo.

A variável RTOL é a tolerância para o erro relativo para a solução e a variável ATOL é a tolerância para o erro absoluto. Estes dois parâmetros podem ser declarados tanto como um escalar quanto como um vetor. No primeiro caso, uma única tolerância é utilizada para todas as variáveis dependentes do sistema de EDO's. Já no segundo caso cada variável dependente pode ter tolerâncias distintas preestabelecidas pelo usuário (RADHAKRISHNAN; HINDMARSH, 1993).

3.3.2 Fluxograma de solução

O método de solução desenvolvido para acoplar as equações de modo que elas sejam resolvidas em conjunto para cada passo de tempo está sintetizado no fluxograma apresentado

na Figura 17. Pode-se observar que o programa foi dividido em sub-rotinas que são inseridas em um programa principal denominado *main.f90* que tem a função de reunir e interligar todas as sub-rotinas envolvidas do programa. Uma das primeiras sub-rotinas utilizadas na solução é denominada *alocacao.f90* que tem a função de alocar os tamanhos das variáveis já declaradas com suas respectivas dimensões em uma sub-rotina criada para tal função, a sub-rotina *declaracao.f90*.

A primeira equação de conservação a ser resolvida no problema é a equação do transporte das espécies, Equação (3.1), por meio da sub-rotina *transporte.f90*, que preenche a matriz dos coeficientes e o vetor dos termos independentes encontrados na discretização da equação do transporte. Antes de preencher a matriz dos coeficientes gerada na equação do transporte, é necessário conhecer os termos fontes de massa, ou seja, a quantidade de massa produzida ou consumida de cada espécie envolvida na reação de combustão. Estes termos fonte de massa, são calculados a partir da cinética das reações químicas que ocorrem durante a combustão, que é capaz de fornecer a taxa com a qual as espécies são geradas ou consumidas. Os parâmetros estequiométricos utilizados para determinar os dados cinéticos das reações químicas envolvidas são inseridos na sub-rotina *reacoes.f90* que calcula a constante de velocidade de reação a partir da Equação (2.4). Definidos os parâmetros cinéticos de todas as reações químicas envolvidas no processo, as taxas de consumo ou de geração de substâncias serão calculadas com bases nestes parâmetros a partir da sub-rotina *transporte_ext.f90*, utilizando a Equação (2.3). Esta sub-rotina gera um sistema de equações diferenciais ordinárias a ser resolvido e, conforme já explanado na subseção anterior, este sistema será resolvido por meio da sub-rotina externa *dlsode.f90*. Com todas as taxas de consumo e geração de espécies calculadas, as matrizes dos coeficientes e o vetor dos termos independentes gerados pela equação do transporte para cada espécie podem ser preenchidos na sub-rotina *transporte.f90* que utiliza a sub-rotina externa *gband.f90* para determinar a solução do sistema linear resultante.

Outras equações de conservação resolvidas no problema são as equações da conservação da energia, Equações (3.6) e (3.7), que resultam nas equações da distribuição da temperatura em função do tempo para as fases sólida e gasosa, respectivamente. Estas equações são resolvidas a partir da sub-rotina *temperatura.f90*, que de maneira análoga à sub-rotina transporte tem a função de preencher a matriz dos coeficientes e do vetor dos termos independentes gerados pela discretização da equação diferencial da temperatura. A equação da energia também conta com a presença de termos fonte de calor, pois as reações químicas envolvidas no processo de

combustão de um combustível sólido, podem tanto gerar, no caso de reações exotérmicas, quanto retirar calor do sistema para que aconteçam, no caso das reações endotérmicas. Estes termos fonte de energia serão calculados dentro da sub-rotina *transport.f90* que já contém o cálculo dos termos fonte de massa já determinados e acrescenta a variação da entalpia de cada reação química envolvida para calcular o termo fonte de calor. Definidos os termos fonte de calor, as matrizes dos coeficientes e vetores dos termos independentes gerados pelas discretização das equações da temperatura tanto para a fase sólida quanto para a fase gasosa serão preenchidas pela sub-rotina *temperatura.f90* e, então, o sistema linear é também resolvido a partir da sub-rotina externa *gband.f90*.

A última equação de conservação a ser resolvida é a equação da pressão, Equação (3.5). Esta é resolvida pela sub-rotina *pressao.f90*, seguindo o mesmo princípio das sub-rotinas *transporte.f90* e *temperatura.f90*. A solução da equação da pressão torna-se um pouco mais simplificada, pois o preenchimento da matriz dos coeficientes e do vetor dos termos independentes gerados na discretização não depende de cálculos externos como as outras duas necessitam para o termo fonte.

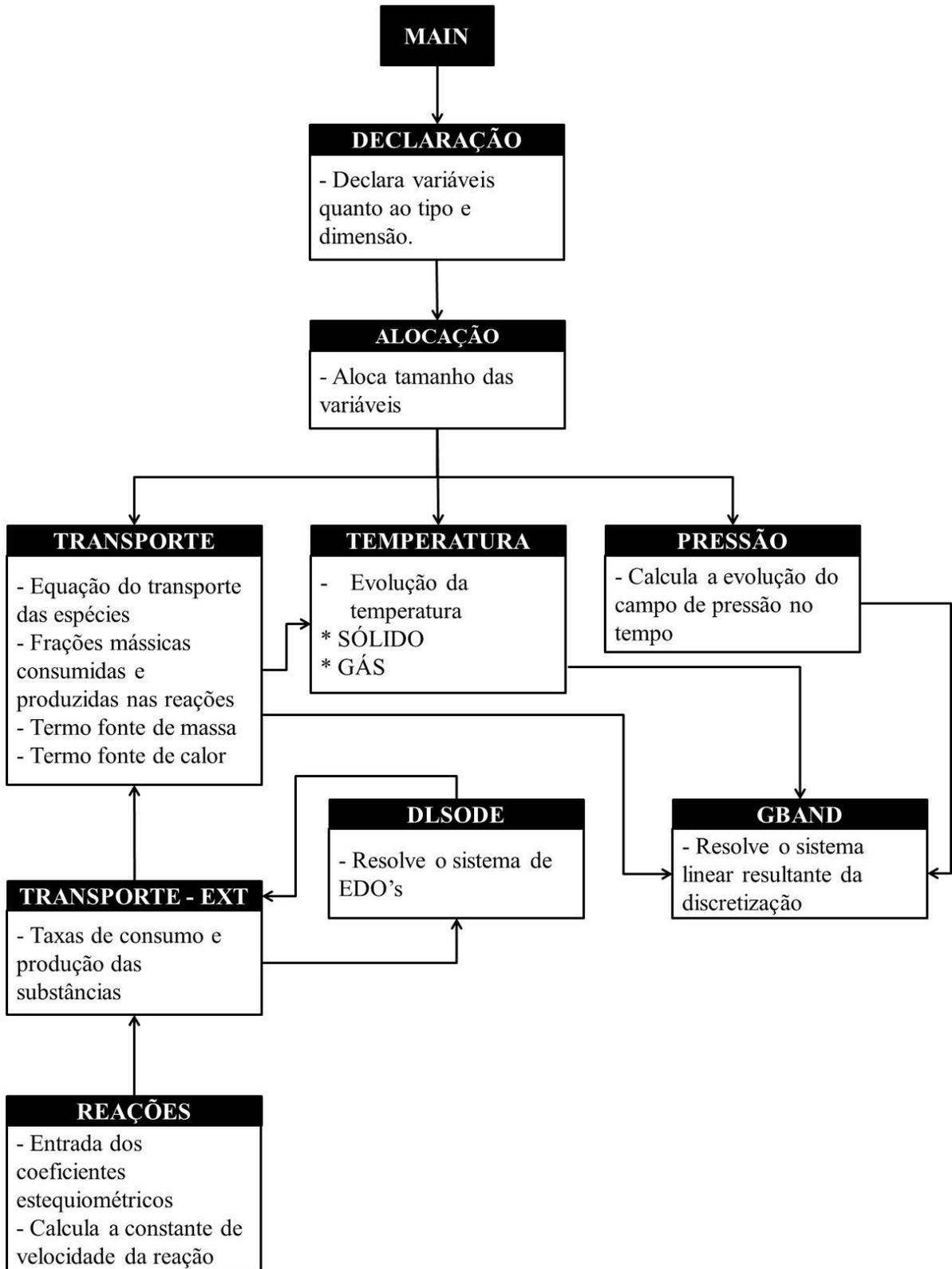


Figura 17: Fluxograma de solução do código computacional implementado.

Capítulo 4

Validação das sub-rotinas do código computacional

4 VALIDAÇÃO DAS SUB-ROTINAS DO CÓDIGO COMPUTACIONAL

Neste capítulo serão apresentadas as validações das sub-rotinas criadas para solução das equações de conservação descritas no Capítulo 3.

4.1 TROCA DE CALOR SÓLIDO-GÁS NO MEIO POROSO

A validação da sub-rotina (*temperatura.f90*) que resolve as equações da temperatura para as fases sólida e gasosa considerando a transferência de calor unidimensional, Equações (3.6) e (3.7), foi realizada com base em uma análise comparativa entre os resultados numéricos obtidos por meio da discretização da equação diferencial da temperatura pelo método dos volumes finitos e os dados obtidos no experimento realizado por (MARTINS, 2008) que observou a evolução da temperatura durante o resfriamento de um leito.

O modelo físico utilizado por (MARTINS, 2008) considera uma célula de combustão cilíndrica com 300 mm de altura e 91 mm de diâmetro, Figura 14. A temperatura inicial do leito é de 45 °C e há um escoamento de ar entrando, a uma temperatura de 15 °C, no topo do leito com uma vazão igual a 16,5 l/min. No experimento, a temperatura foi medida em diversos pontos do leito durante um tempo de 5556 segundos.

Neste caso, será simulado somente o fenômeno de resfriamento do leito poroso não reativo. O resfriamento do leito é devido, somente, ao escoamento do ar, que se encontra a uma temperatura mais baixa, passando através desse leito. Deste modo, não há calor absorvido ou liberado por reações químicas tampouco calor proveniente de uma fonte de radiação para a ignição do combustível e, por este motivo, os termos fonte de calor das equações da temperatura para as fases sólida e gasosa, \dot{Q}_g e \dot{Q}_s são considerados nulos. Com esta consideração as Equações (3.6) e (3.7) podem ser reduzidas, respectivamente, às Equações (4.1) e (4.2) que serão as equações utilizadas para obter numericamente a evolução da temperatura no leito.

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_g \rho_g c_{p_g}) \frac{\partial T_g}{\partial t} + (\rho_g c_{p_g}) v_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \\
 = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{\lambda}_g(T) \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \Gamma_{s,g}(T_s - T_g) + \bar{h}_\infty(T_\infty - T_g)
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

$$(\epsilon_s \rho_s c_{p_s}) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{\lambda}_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \Gamma_{s,g}(T_s - T_g) + \bar{h}_\infty(T_\infty - T_s)
 \tag{4.2}$$

No leito cilíndrico, a condição de contorno considerada foi apenas a troca de calor por convecção com o ar ambiente tanto no topo quanto na base. Na Figura 18 está apresentado um esquema com a nomenclatura utilizada no equacionamento das condições de contorno no topo e na base do leito. Aplicando um balanço de energia nos contornos pode-se dizer que o calor que entra ou sai da fronteira por meio da condução deve ser igual ao calor que deixa ou chega até a fronteira por convecção. Esse balanço resulta nas Equações (4.3) e (4.4) para os contornos em $x = 0$ e $x = L$, respectivamente.

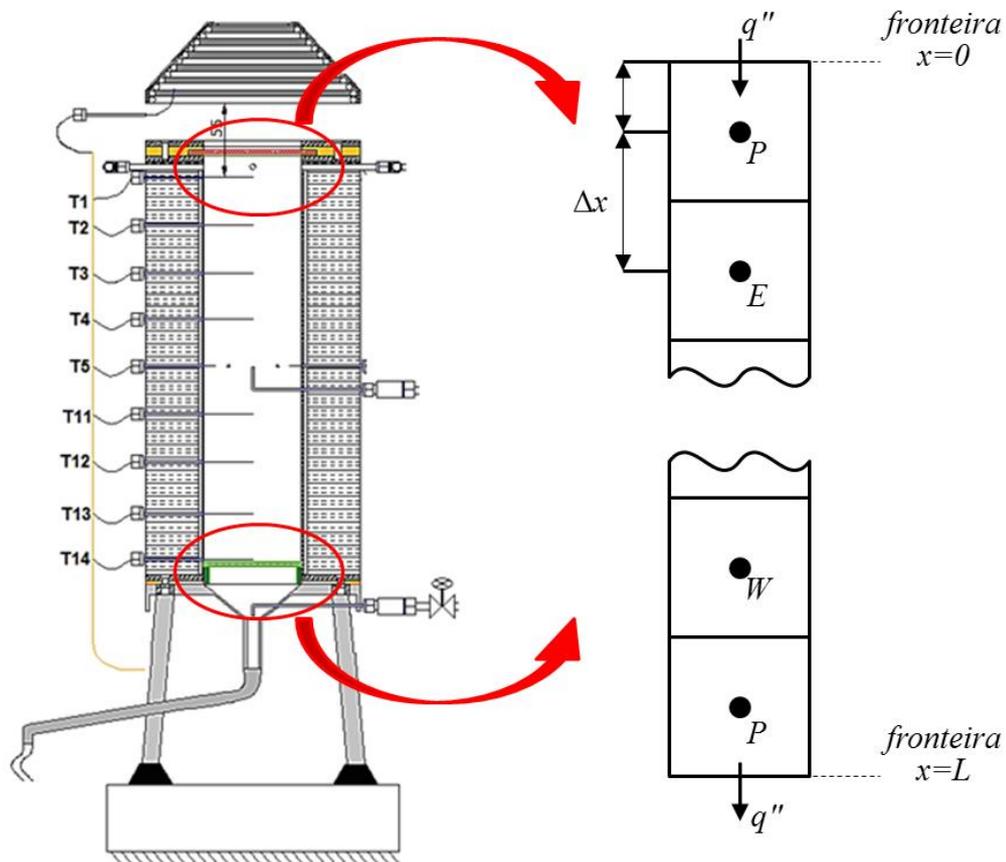


Figura 18: Representação dos volumes de controle das fronteiras.

$$-\lambda \frac{T_P - T_{x=0}}{\frac{\Delta x}{2}} = q'' = \bar{h}(T_\infty - T_{x=0}) \quad (4.3)$$

$$-\lambda \frac{T_P - T_{x=L}}{\frac{\Delta x}{2}} = q'' = \bar{h}(T_\infty - T_{x=L}) \quad (4.4)$$

Nesta etapa da validação, por se tratar apenas do resfriamento do leite, as sub-rotinas que estão relacionadas às reações químicas do modelo foram desativadas no programa computacional, conforme pode ser observado na Figura 19, pois não há formação nem consumo de espécies no decorrer do processo. Na figura estão demonstradas em destaque, as sub-rotinas utilizadas na simulação da troca de calor entre as fases sólida e gasosa no meio poroso. A sub-rotina *transporte.f90* está ativa, pois o resfriamento do meio poroso ocorre pelo ar frio que escoar através do leito. O ar frio troca calor com a fase sólida ao entrar em contato com a mesma, sofrendo variação em sua temperatura. Esta etapa de troca de calor é modelada na sub-rotina, também ativa, *temperatura.f90* que resolve as equações da energia para as fases sólida e gasosa. A velocidade do gás utilizada tanto na equação do transporte das espécies, Equação (3.1), quanto na equação da temperatura da fase gasosa, Equação (4.1), é obtida a partir do gradiente de pressão. Este gradiente de pressão é obtido na sub-rotina *pressao.f90* que resolve a equação de evolução da pressão, Equação (3.5), para cada ponto do leito.

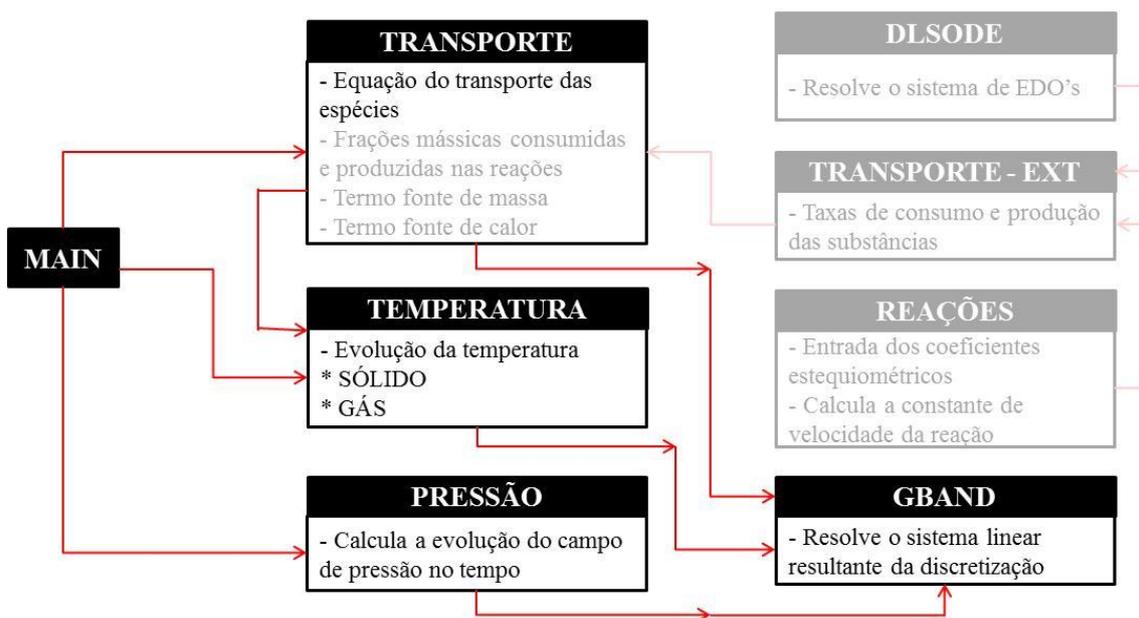


Figura 19: Fluxograma com as sub-rotinas utilizadas na validação da solução das equações envolvidas na troca de calor sólido-gás no meio poroso não-reactivo.

Os parâmetros utilizados para executar a simulação numérica e obter a temperatura no leito em função do tempo foram obtidos por (MARTINS, 2008) encontram-se na Tabela 2. O combustível sólido avaliado por (MARTINS, 2008) é o carbono fixo.

A Figura 20 apresenta a evolução da temperatura na posição igual a 45 mm abaixo do topo da célula obtida numericamente e, também, a curva obtida experimentalmente por (MARTINS, 2008) proveniente de medições realizadas em um ponto localizado a 45 mm abaixo do topo da célula, ou no termopar T2 conforme denominado no trabalho do autor. A partir da sobreposição das curvas, percebe-se um comportamento semelhante entre a evolução da temperatura medida experimentalmente e a obtida numericamente. Desta forma, pode-se perceber que o modelo utilizado para resolver as equações da temperatura funciona de maneira satisfatória tanto para a fase sólida quanto para a fase gasosa.

Tabela 2: Parâmetros utilizados na validação das sub-rotinas da temperatura e pressão.

Variável	Módulo	Unidade
Tamanho do leito	300	mm
Diâmetro do leito	91	mm
Subdivisões no espaço	300	-
Tempo final	5556	s
Passo de tempo	0,01	s
$T_{t=0}$	42,0	°C
T_{∞}	15,8	°C
v_e	0,04228	m s ⁻¹
ϵ_g	0,47	-
$\bar{\lambda}_g$	0,024	W m ⁻¹ K ⁻¹
$\bar{\lambda}_s$	0,395	W m ⁻¹ K ⁻¹
c_{Pg}	$c_P = \sum_i Y_i c_{P_i}$	J kg ⁻¹ K ⁻¹
c_{Ps}	830	J kg ⁻¹ K ⁻¹
ρ_g	$\rho = \sum_i Y_i \rho_i$	Kg m ⁻³
ρ_s	1168	Kg m ⁻³
K	$1,8 \times 10^{-10}$	m ²

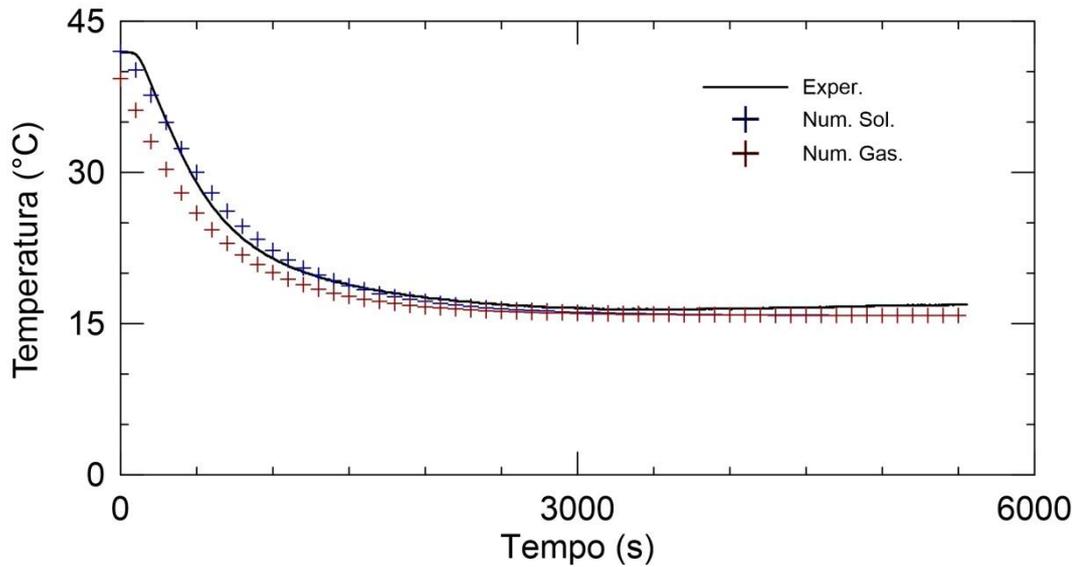


Figura 20: Evolução da temperatura em função do tempo - no ponto localizado a 45 mm abaixo do topo da célula - obtida experimental (linha contínua) e numericamente para as fases sólida (símbolo azul) e gasosa (símbolo vermelho).

4.2 QUEDA DE PRESSÃO NO MEIO POROSO

No mesmo experimento realizado por (MARTINS, 2008) no qual foi medida a temperatura no leito ao longo do tempo, foi medida também a pressão no topo do leito ao longo do tempo. E, para verificar se o modelo adotado para obter a evolução da pressão – aplicado na sub-rotina (*pressão.f90*) – no leito é satisfatório, a curva da evolução da pressão obtida numericamente foi comparada com a curva obtida experimentalmente (MARTINS, 2008).

Para obter a distribuição de pressão no leito foi utilizada a Equação (3.5), que conforme já mencionado no Capítulo 3 é uma combinação entre a equação da continuidade e a equação da pressão para um gás ideal.

$$\frac{\epsilon_g \bar{M}_g}{RT_g} \frac{\partial P_g}{\partial t} - \frac{\epsilon_g \bar{M}_g P_g}{RT_g^2} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{\epsilon_g P_g}{RT_g} \frac{\partial \bar{M}_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\rho_g \frac{K}{\mu_g} \frac{\partial P_g}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.5)$$

O experimento do qual foram extraídas as medições de pressão no topo do leito foi o mesmo utilizado para medir as temperaturas no leito ao longo do tempo. Por este motivo, a simulação

realizada para obtenção da evolução da pressão no leito foi a mesma realizada para a obtenção da evolução da temperatura no leito realizada na Seção 4.1. As sub-rotinas utilizadas na simulação estão apresentadas na Figura 19 e os parâmetros utilizados para executar a simulação numérica e obter a pressão no topo do leito em função do tempo são os mesmos apresentados na Tabela 2 obtidos por (MARTINS, 2008).

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos experimentalmente por (MARTINS, 2008) e os resultados numéricos obtidos com a solução da Equação (3.5) para a evolução da pressão ao longo do leito. Nesta figura pode-se perceber que o modelo implementado na sub-rotina (*pressão.f90*) foi capaz de obter a evolução da pressão com um comportamento semelhante ao comportamento experimental.

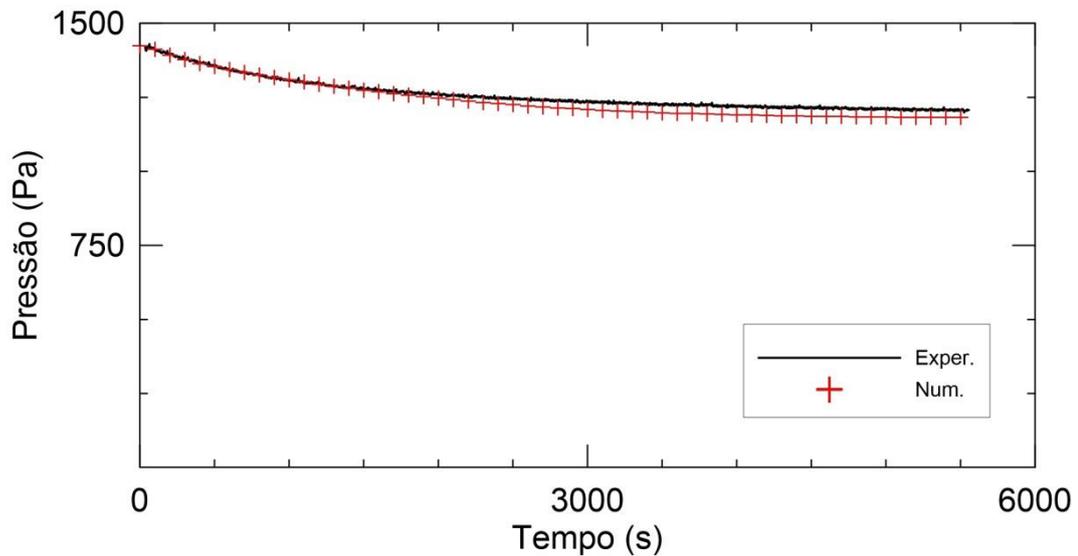


Figura 21: Curva da pressão obtida experimental (linha contínua) e numericamente (símbolo).

4.3 TRANSPORTE DIFUSIVO E ADVECTIVO

A sub-rotina *transporte.f90* que resolve a equação do transporte das espécies, Equação (3.1), foi validada em duas etapas distintas. Na primeira, considerou-se apenas o transporte difusivo de uma espécie e na segunda apenas o transporte por advecção.

O fluxograma de solução para a validação da solução da equação do transporte está apresentado na Figura 22. Nesta etapa da validação, apenas a equação do transporte das espécies foi resolvida. A simulação considera uma espécie arbitrária sendo transportada

através de um leito fixo. Mais uma vez não está sendo considerada a formação ou o consumo de espécies devidos às reações químicas. Este fato faz com que seja possível dizer que o termo fonte de massa $\dot{R}_{g,k}$ é nulo na equação do transporte das espécies, Equação (3.1). Considera-se ainda que não há troca de calor durante o processo e que a velocidade do gás é constante no tempo e ao longo do leito. Estas considerações permitem que a solução das equações da temperatura para as fases sólida e gasosa, Equações (3.6) e (3.7), e da equação para a evolução da pressão através do leito, Equação (3.5), possam ser desconsideradas no modelo.

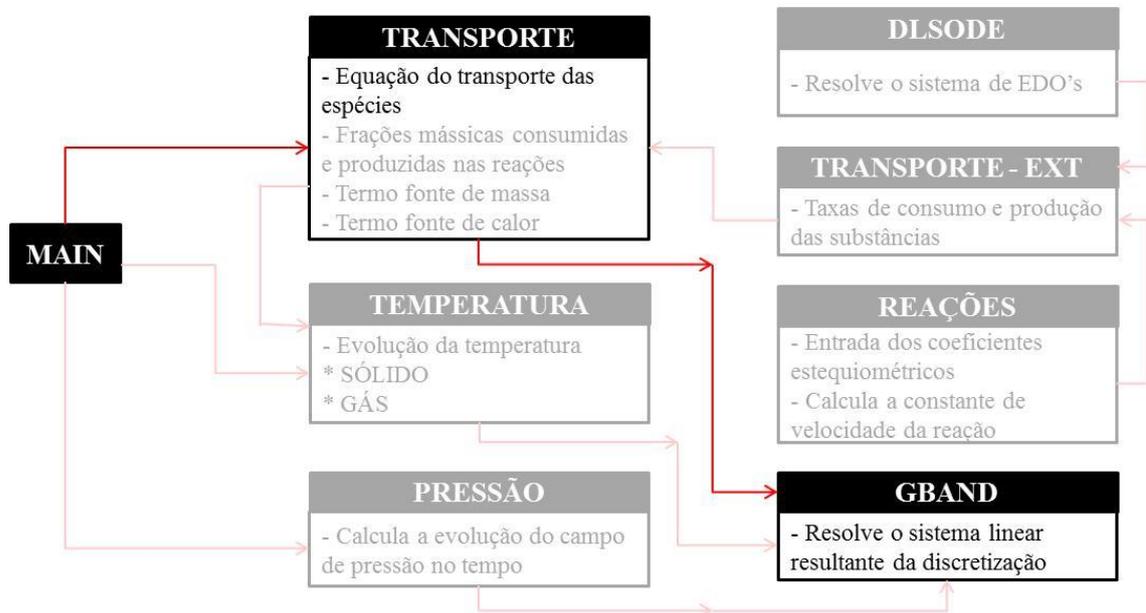


Figura 22: Fluxograma com as sub-rotinas utilizadas na validação da solução da equação o transporte das espécies.

Para a primeira etapa da validação da solução da equação do transporte das espécies, considera-se o transporte de uma espécie ao longo do leito somente devido à difusão. Desta forma, na Equação (3.1), isola-se apenas o termo temporal e difusivo e considera-se a massa específica da espécie k constante ao longo do tempo. A partir destas considerações obtém-se a Equação (4.5).

$$\frac{\partial Y_k}{\partial t} - \frac{D_k^*}{\varepsilon_g} \frac{\partial^2 Y_k}{\partial x^2} = 0 \quad (4.5)$$

Para a validação da sub-rotina do transporte difusivo a solução da Equação (4.5) foi obtida numericamente por meio da aplicação do esquema CDS do método dos volumes finitos e foi comparada com a sua solução analítica representada pela Equação (4.6) calculada no trabalho de (LAPENE, 2006). A solução analítica foi obtida a partir de um somatório de cinco termos no qual foram atribuídos os números inteiros de 1 a 5 para o termo n .

$$Y_k(t) = Y_k|_{x=0} + (Y_k|_{x=L} - Y_k|_{x=0}) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{Y_k|_{x=L} \cos(n\pi) - Y_k|_{x=0}}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-\frac{An^2\pi^2 t}{L^2}} \quad (4.6)$$

A variável A é definida como a razão entre o coeficiente de difusão e a porosidade, conforme a Equação (4.7).

$$A = \frac{D_k^*}{\varepsilon_g} \quad (4.7)$$

Os parâmetros utilizados para a solução numérica e analítica da equação do transporte difusivo foram retirados do trabalho de (LAPENE, 2006) e estão apresentados na Tabela 3. Os valores foram atribuídos a estes parâmetros apenas para que o método de solução da equação do transporte fosse validado, ou seja, estes dados não são provenientes de um experimento já realizado.

Os resultados analíticos e numéricos da equação do transporte difusivo estão apresentados na Figura 23 para os tempos iguais a 1, 2, 5 e 10 segundos. Pode-se observar que o método de solução da equação do transporte difusivo aplicado na sub-rotina (*transporte.f90*) é capaz de obter resultados satisfatórios, visto que os resultados numéricos estão visualmente muito próximos aos analíticos.

Tabela 3: Parâmetros utilizados na validação da sub-rotina do transporte difusivo.

Variável	Módulo	Unidade
Tamanho do leito	0,01	m
Subdivisões no domínio	100	-
Tempo final	20	s
Passo de tempo	0,001	s
$Y_k _{x=0}$	1	-
$Y_k _{x=L}$	0	-
ε_g	0,47	-
D_k^*	2×10^{-6}	m ²

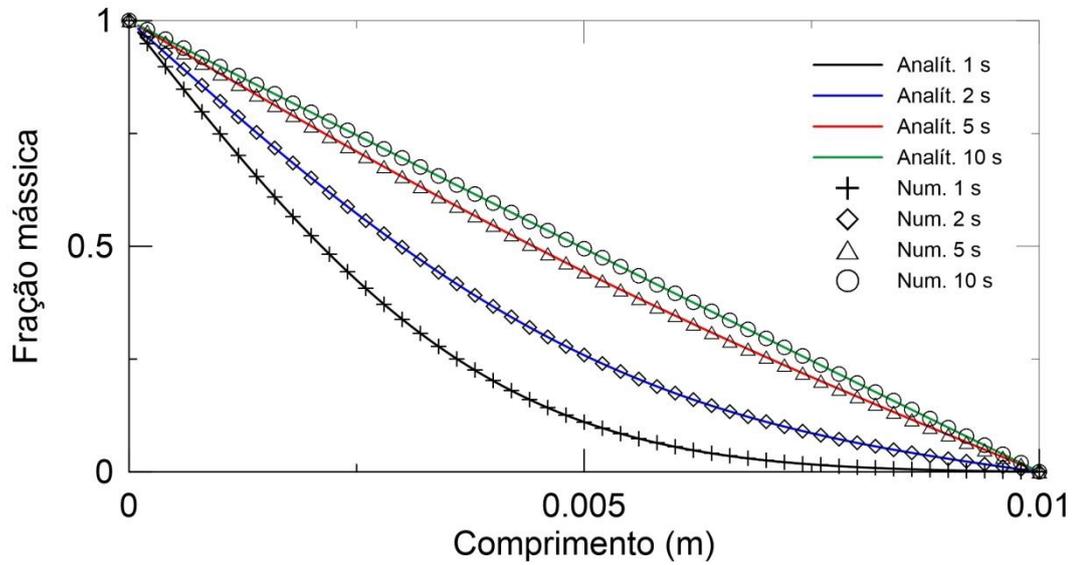


Figura 23: Frações mássicas obtidas pela equação do transporte difusivo ao longo do leito nos instantes iguais a 1 s, 2 s, 5 s e 10 s.

Novamente, partindo da Equação (3.1), entretanto agora isolando apenas os termos temporal e advectivo e considerando a massa específica da espécie k constante no tempo e no espaço foi obtida a Equação (4.8) utilizada para a modelagem do transporte advectivo.

$$\frac{\partial Y_k}{\partial t} + \frac{v_g}{\varepsilon_g} \frac{\partial Y_k}{\partial x} = 0 \quad (4.8)$$

Os parâmetros utilizados para a solução da Equação (4.8) foram extraídos do trabalho de (LAPENE, 2006) e estão apresentados na Tabela 4. Mais uma vez é conveniente destacar que os valores foram atribuídos a estes parâmetros apenas para que o método de solução da equação do transporte advectivo pudesse ser validado, ou seja, estes dados não são provenientes de experimentos já realizados.

Tabela 4: Parâmetros utilizados na validação da sub-rotina do transporte advectivo.

Variável	Módulo	Unidade
Tamanho do leito	0,01	m
Tempo final	20	s
Passo de tempo	0,001	s
$Y_k _{x=0}$	1	-
$Y_k _{x=L}$	0	-
ε_g	0,47	-
v_g	$1,7 \times 10^{-4}$	m s^{-1}

A solução numérica da equação do transporte advectivo, Equação (4.8), foi obtida para os instantes de tempo iguais a 5, 10, 15 e 20 segundos. Foram avaliados três tamanhos de malha diferentes nos quais o domínio com 0.01 m de comprimento foi dividido em 100, 1.000 e 10.000 partes iguais. Na Figura 24 estão apresentadas estas soluções numéricas juntamente com a solução analítica obtida por (LAPENE, 2006). Observa-se que para os três casos, o perfil obtido numericamente é mais suavizado do que o analítico o que é uma característica comum nas soluções obtidas pela discretização via esquema *upwind* do método dos volumes finitos. Esta característica é a chamada difusão numérica que pode ser diminuída com o refinamento da malha. Ainda na Figura 24 pode-se observar que quanto mais refinada é a malha mais o resultado numérico se aproxima do analítico, diminuindo o efeito da difusão numérica.

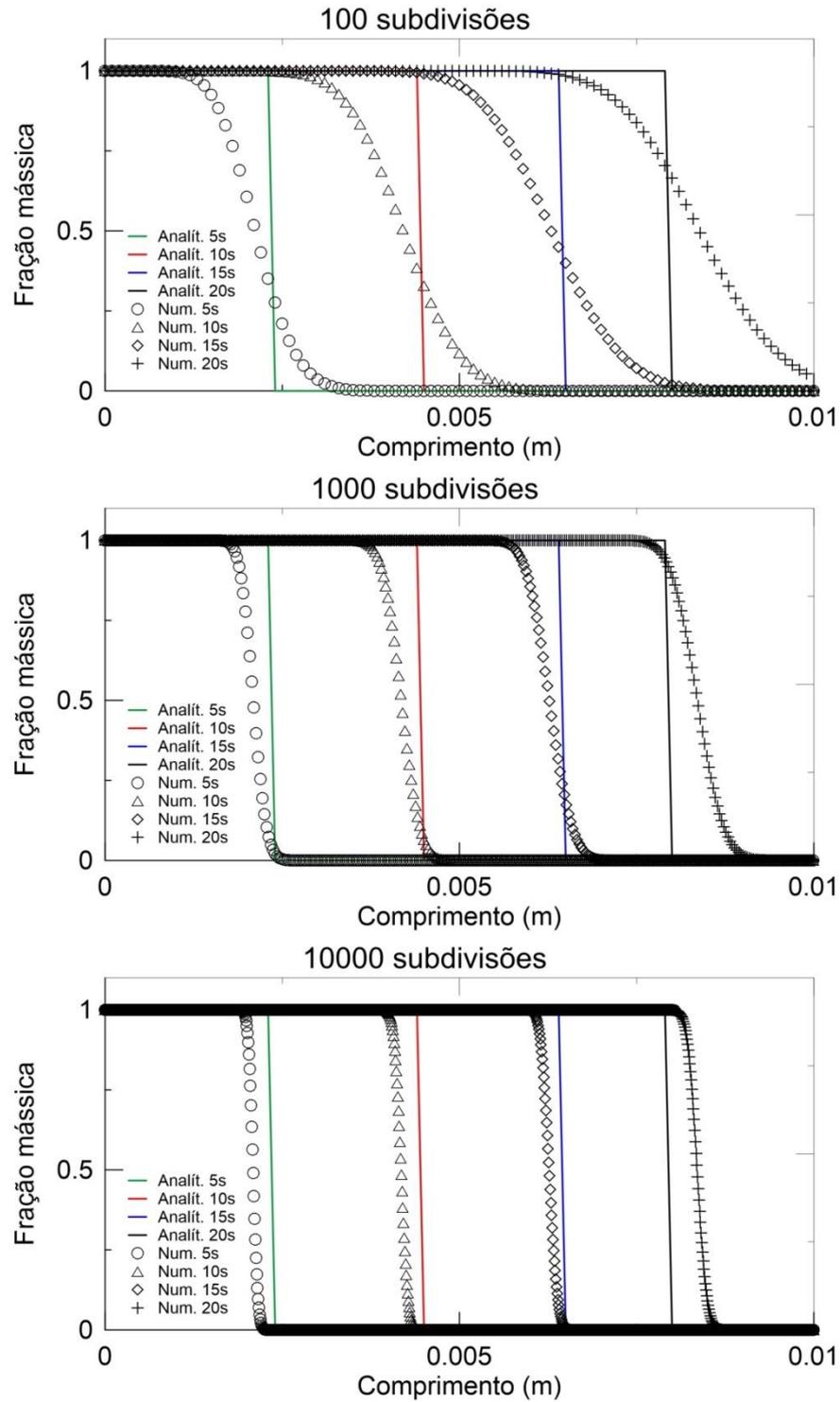


Figura 24: Frações mássicas obtidas pela equação do transporte advectivo ao longo do leito nos instantes iguais a 5 s, 10 s, 15 s e 20 s. Soluções para diferentes tamanhos de malha - de cima para baixo têm-se a solução para 100, 1.000 e 10.000 subdivisões no domínio de 0.01 m.

4.4 SOLUÇÃO DE MECANISMOS DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO

A última sub-rotina a ser validada é a que resolve as equações diferenciais geradas pela modelagem matemática das reações químicas (*transporte_ext.f90*). O objetivo desta etapa de validação é verificar a validade do modelo adotado para calcular as taxas de reação das reações químicas envolvidas no fenômeno da combustão. Para isso foram utilizadas somente as sub-rotinas relacionadas às reações químicas, conforme a Figura 25.

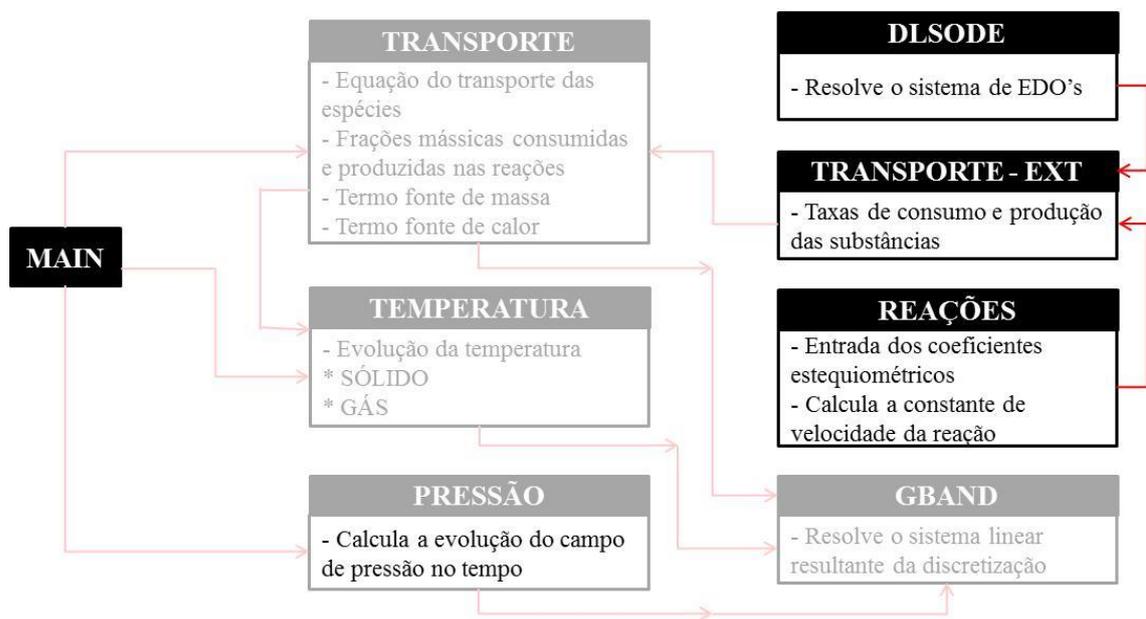


Figura 25: Fluxograma com as sub-rotinas utilizadas na validação do modelo de obtenção das taxas de reação.

Nesta etapa da validação, o mecanismo de reação proposto por (HARED et al., 2007) foi considerado para validar a solução das equações de pirólise. (HARED et al., 2007) propõe um mecanismo de reações para a realização da pirólise de uma madeira impregnada com ácido fosfórico para a produção de carvão ativado representado nas Equações (4.9) a (4.14).





Para uma reação química arbitrária representada pela Equação (2.1), pode-se escrever as taxas de consumo dos reagentes e taxas de formação de produtos conforme a Equação (2.3). Utilizando a Equação (2.3) para escrever as taxas de consumo e de formação das substâncias envolvidas no mecanismo de reações que compreende as equações químicas (4.9) a (4.14), obtém-se o sistema de equações diferenciais ordinárias apresentado nas Equações (4.15) a (4.19).

$$\frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial t} = -k_2 Y_{H_2O} + \frac{3}{2} k_3 \frac{MW_{H_2O}}{MW_{H_3PO_4}} Y_{H_3PO_4} \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial Y_{H_3PO_4}}{\partial t} = -k_3 Y_{H_3PO_4} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial Y_{P_2O_5}}{\partial t} = -k_4 Y_{P_2O_5} + \frac{1}{2} k_3 \frac{MW_{P_2O_5}}{MW_{H_3PO_4}} Y_{H_3PO_4} \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial Y_{WP}}{\partial t} = -k_5 Y_{WP} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial Y_{\text{Carvão}}}{\partial t} = \alpha \frac{MW_{\text{Carvão}}}{MW_{WP}} k_5 Y_{WP} - k_6 Y_{\text{Carvão}} \quad (4.19)$$

A variável k_f representa a constante de velocidade da reação f e pode ser calculada utilizando a expressão proposta por Arrhenius, Equação (2.4), a partir dos valores da energia de ativação, E_a , da constante pré-exponencial de Arrhenius, A , da temperatura do sistema, T e da constante universal dos gases, R .

$$k_f = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Os parâmetros utilizados para o cálculo da constante de velocidade das reações que compreendem o mecanismo proposto por (HARED et al., 2007) encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos utilizados no mecanismo de reações da pirólise de uma madeira impregnada com ácido fosfórico

Reação	Parâmetro	Valor
Equação (4.10)	A_2 (s ⁻¹)	236×10^{-1}
	E_2 (kJ mol ⁻¹)	30,8
Equação (4.11)	A_3 (s ⁻¹)	614×10^{-1}
	E_3 (kJ mol ⁻¹)	71,5
Equação (4.12)	A_4 (s ⁻¹)	6673×10^{-1}
	E_4 (kJ mol ⁻¹)	102,5
Equação (4.13)	A_5 (s ⁻¹)	553×10^{-2}
	E_5 (kJ mol ⁻¹)	32,8
Equação (4.14)	A_6 (s ⁻¹)	824×10^{-3}
	E_6 (kJ mol ⁻¹)	61,5
	β	0.65
	α	$\beta \times \frac{MW_{WP}}{MW_{Carvão}}$

A Figura 26 apresenta a evolução das frações mássicas das principais substâncias envolvidas na pirólise da madeira obtida numericamente a partir do modelo implementado na sub-rotina *transporte_ext.f90* e evolução das frações obtida por (HARED et al., 2007) para uma taxa de aquecimento igual a 10 K/min. Percebe-se que, para todas as substâncias envolvidas, a evolução das frações mássicas tem comportamento semelhante aos resultados obtidos no trabalho de (HARED et al., 2007).

A Figura 27 apresenta a evolução das frações mássicas das mesmas substâncias apresentadas na Figura 26, mas agora para uma taxa de aquecimento igual a 20 K/min. É possível observar mais uma vez que, para todas as substâncias envolvidas, a evolução das frações mássicas tem comportamento semelhante aos resultados obtidos no trabalho de (HARED et al., 2007).

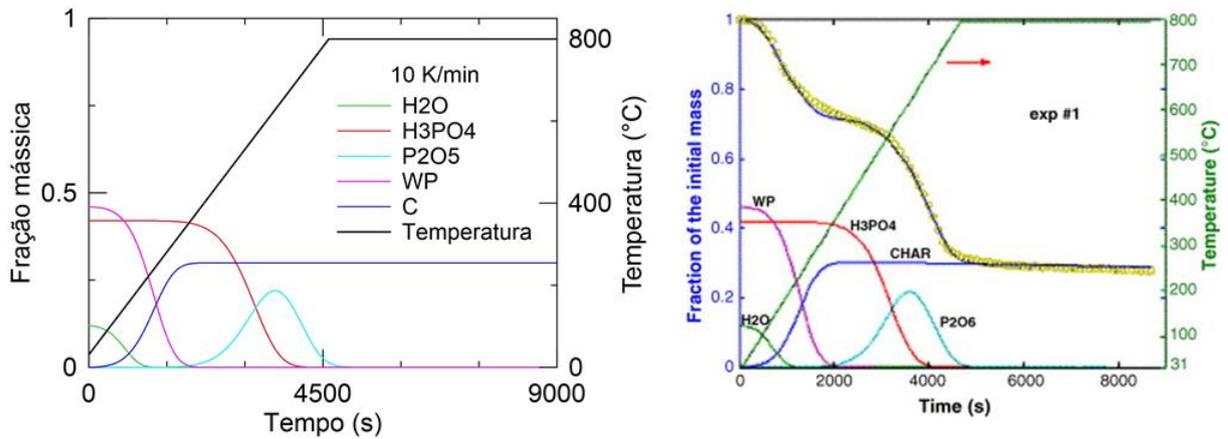


Figura 26: Evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na pirólise da madeira para taxa de aquecimento de 10 K/min. À esquerda a solução obtida numericamente neste trabalho e à direita a solução obtida por (HARED et al., 2007).

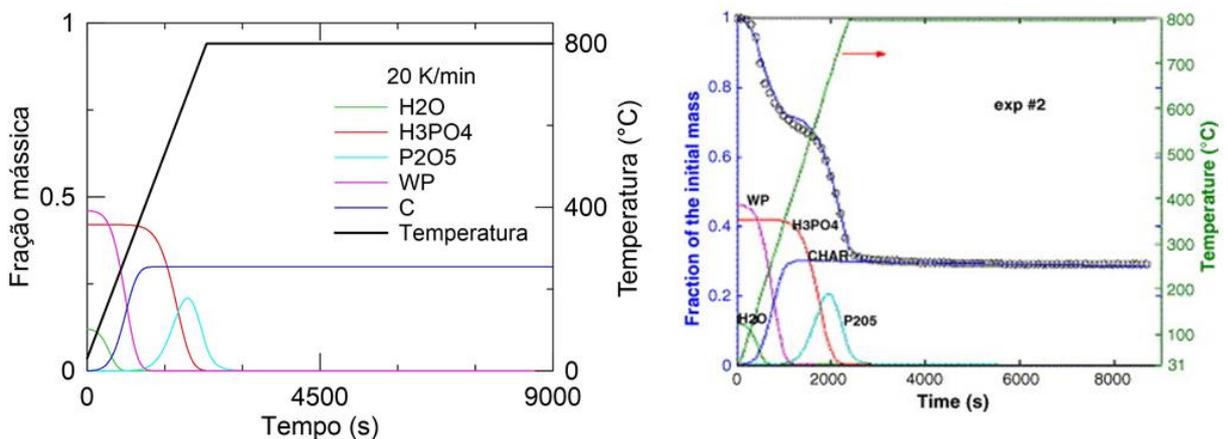


Figura 27: Evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na pirólise da madeira para taxa de aquecimento de 20 K/min. À esquerda a solução obtida numericamente neste trabalho e à direita a solução obtida por (HARED et al., 2007).

Para verificar a estabilidade da sub-rotina relacionada a possíveis altas taxas de aquecimento no fenômeno da combustão foi simulado um caso no qual a taxa de aquecimento é igual a 900 K/min. A Figura 28 apresenta as frações mássicas das espécies, ao longo do tempo, obtidas com esta taxa de aquecimento. A partir destes resultados pode-se perceber que o modelo implementado na sub-rotina possui uma boa estabilidade, pois a mesma gerou resultados coerentes para as variações das frações mássicas das substâncias envolvidas nas reações mesmo com uma taxa de aquecimento muito alta obedecendo claramente o mecanismo de reações proposto nas Equações (4.9) a (4.14).

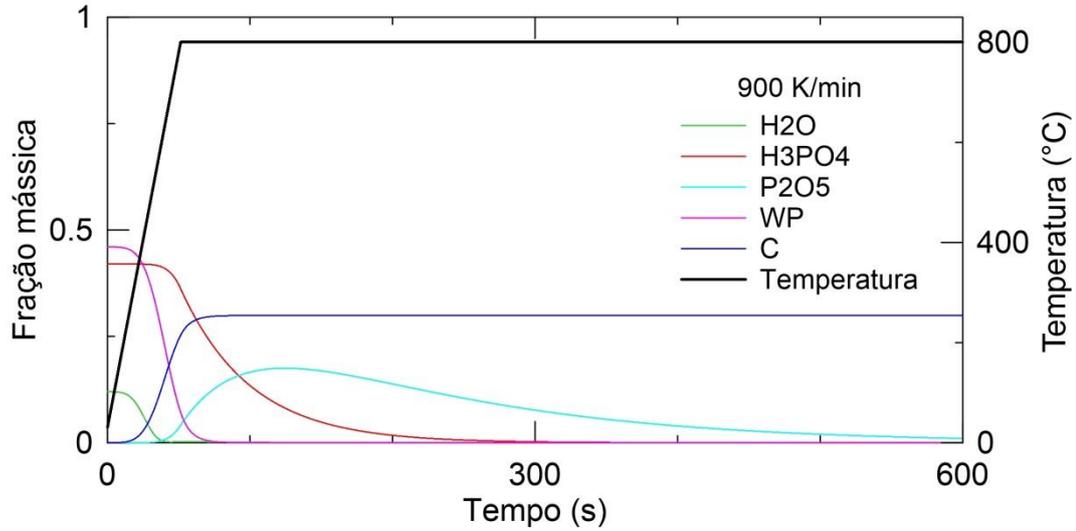
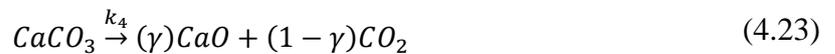
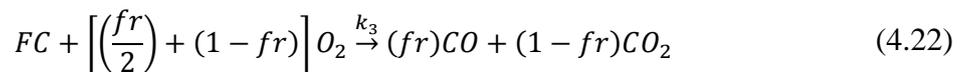


Figura 28: Evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na pirólise da madeira para taxa de aquecimento de 900K/min.

Outro mecanismo utilizado na validação da sub-rotina das reações, foi o mecanismo proposto por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a combustão do semicoque extraído do xisto betuminoso. As reações consideradas no mecanismo estão representadas nas Equações (4.20) a (4.24).



As taxas de consumo e produção das espécies envolvidas no mecanismo podem ser escritas como equações diferenciais a partir aplicação da Equação (2.3) nas equações químicas que representam o mecanismo composto pelas Equações (4.21) a (4.23) o que resultará no sistema de equações diferenciais ordinárias conforme as Equações (4.25) a (4.31).

$$\frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial t} = -k_2(Y_{H_2O})^{n_2} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial Y_{FC}}{\partial t} = -k_3 P_{O_2} (Y_{FC})^{n_3} (Y_{O_2})^{n_4} \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial t} = -\left[\left(\frac{fr}{2}\right) + (1 - fr)\right] k_3 P_{O_2} (Y_{FC})^{n_3} (Y_{O_2})^{n_4} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial Y_{CO}}{\partial t} = (fr) k_3 P_{O_2} (Y_{FC})^{n_3} (Y_{O_2})^{n_4} \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial t} = (1 - fr) k_3 P_{O_2} (Y_{FC})^{n_3} (Y_{O_2})^{n_4} + (1 - \gamma) k_4 (Y_{CaCO_3})^{n_5} \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial Y_{CaCO_3}}{\partial t} = -k_4 (Y_{CaCO_3})^{n_5} \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial Y_{CaO}}{\partial t} = (\gamma) k_4 (Y_{CaCO_3})^{n_5} \quad (4.31)$$

A evolução das frações mássicas das substâncias envolvidas na combustão do semicoque foi obtida com a utilização dos parâmetros estequiométricos e cinéticos estimados para esse mecanismo no trabalho de (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012). As condições iniciais e os coeficientes estequiométricos utilizados para resolver o sistema de equações diferenciais estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Condições iniciais e coeficientes estequiométricos para a combustão do semicoque

Variável	Módulo
$Y_{H_2O} _{t=0}$	0,44 %
$Y_{CaCO_3} _{t=0}$	40,56 %
$Y_{O_2} _{t=0}$	2,47 %
fr	0,56
γ	0,70
P_{O_2}	7,5 kPa

A constante de velocidade da reação f , k_f , é calculada com base na Lei de Arrhenius a partir da Equação (2.4). Os parâmetros cinéticos utilizados para calcular as constantes de velocidade de cada reação que compreende o mecanismo proposto por (ZANONI; MASSARD;

MARTINS, 2012) para a combustão do semicoque estão apresentados na Tabela 7, juntamente com as ordens de reação n utilizadas na formulação do sistema de equações diferenciais.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos utilizados na combustão do semicoque

Reação	Parâmetro	Valor
Secagem	A_2 (s^{-1})	$3,50 \times 10^6$
Equação (4.21)	E_2 ($kJ\ mol^{-1}$)	33,60
	n_2 (-)	2,42
Oxidação	A_4 (s^{-1})	$8,60 \times 10^{16}$
Equação (4.22)	E_4 ($kJ\ mol^{-1}$)	210,60
	n_4 (-)	1,78
	n_5 (-)	1,78
Decarbonatação	A_5 (s^{-1})	$6,40 \times 10^7$
Equação (4.23)	E_5 ($kJ\ mol^{-1}$)	105,60
	n_6 (-)	1,60

As frações mássicas em função da temperatura para a reação de combustão do semicoque estão apresentadas na Figura 29. Pode-se observar que o comportamento das curvas das frações mássicas de todas as espécies envolvidas é semelhante ao comportamento obtido no trabalho de (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) apresentado na Figura 30.

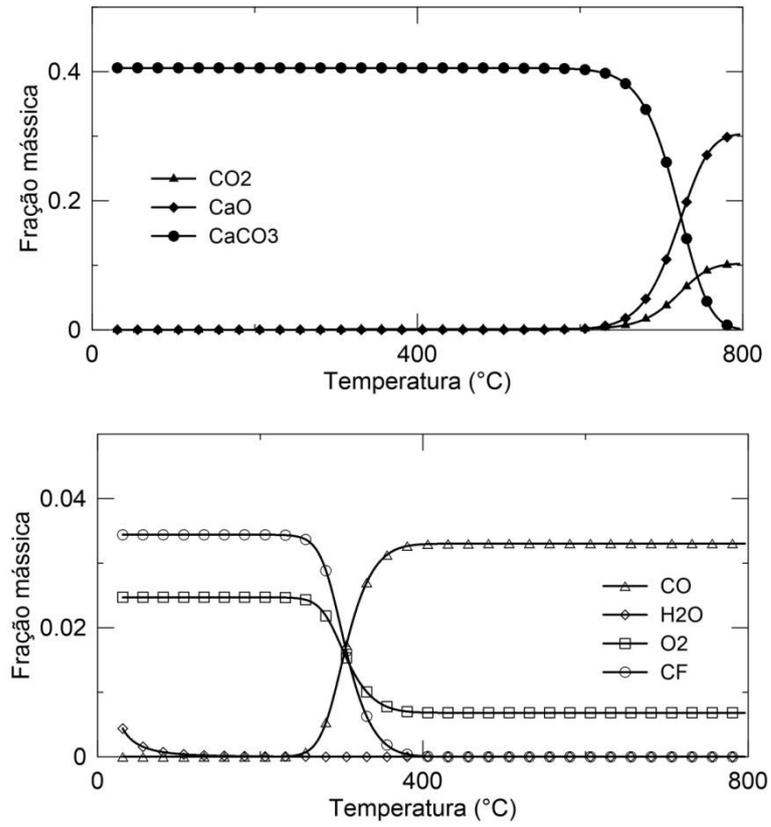


Figura 29: Frações mássicas em função da temperatura obtidas para a reação de combustão do semicoque para taxa de aquecimento de 3 K/min.

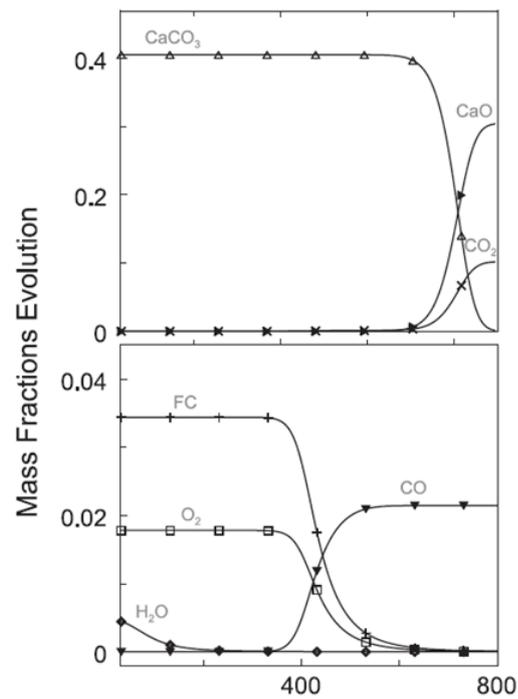
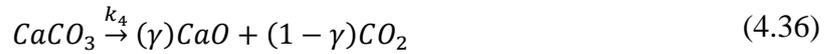
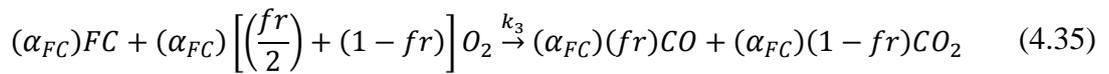
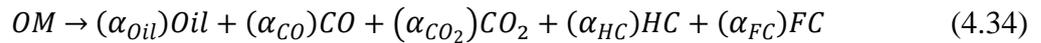


Figura 30: Frações mássicas em função da temperatura obtidas por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a reação de combustão do semicoque para taxa de aquecimento de 3 K/min.

O último teste de validação da sub-rotina *transporte_ext.f90* foi realizado para o mecanismo de combustão do xisto betuminoso também proposto por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012). No mecanismo estão contidas as reações demonstradas nas Equações (4.32) a (4.37).



As taxas de consumo e produção das espécies envolvidas na combustão do xisto betuminoso podem ser descritas pelo sistema de equações diferenciais composto pelas Equações (4.38) a (4.47). Cada equação diferencial foi formulada com base na Equação (2.3) que se aplica a uma reação química arbitrária conforme a apresentada na Equação (2.1).

$$\frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial t} = -k_2(Y_{H_2O})^{n_2} \quad (4.38)$$

$$\frac{\partial Y_{OM}}{\partial t} = -k_3(Y_{OM})^{n_3} \quad (4.39)$$

$$\frac{\partial Y_{oil}}{\partial t} = (\alpha_{oil})k_3(Y_{OM})^{n_3} \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial Y_{HC}}{\partial t} = (\alpha_{HC})k_3(Y_{OM})^{n_3} \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial Y_{FC}}{\partial t} = (\alpha_{FC})k_3(Y_{OM})^{n_3} - (\alpha_{FC})k_4P_{O_2}(Y_{FC})^{n_4}(Y_{O_2})^{n_5} \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial t} = -(\alpha_{FC}) \left[\left(\frac{fr}{2} \right) + (1 - fr) \right] k_4P_{O_2}(Y_{FC})^{n_4}(Y_{O_2})^{n_5} \quad (4.43)$$

$$\frac{\partial Y_{CO}}{\partial t} = (\alpha_{CO})k_3(Y_{OM})^{n_3} + (\alpha_{FC})(fr)k_4P_{O_2}(Y_{FC})^{n_4}(Y_{O_2})^{n_5} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial t} = & (\alpha_{CO_2})k_3(Y_{OM})^{n_3} + (\alpha_{FC})(1 - fr)k_4P_{O_2}(Y_{FC})^{n_4}(Y_{O_2})^{n_5} \\ & + (1 - \gamma)k_5(Y_{CaCO_3})^{n_6} \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial Y_{CaCO_3}}{\partial t} = -k_5(Y_{CaCO_3})^{n_6} \quad (4.46)$$

$$\frac{\partial Y_{CaO}}{\partial t} = (\gamma)k_5(Y_{CaCO_3})^{n_6} \quad (4.47)$$

As condições iniciais, coeficientes estequiométricos e os parâmetros cinéticos utilizados para a solução do sistema estão apresentados nas Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente.

Tabela 8: Condições iniciais e coeficientes estequiométricos para a combustão do xisto betuminoso

Variável	Módulo
$Y_{H_2O} _{t=0}$	1,25 %
$Y_{OM} _{t=0}$	19,70 %
$Y_{CaCO_3} _{t=0}$	34,60 %
$Y_{O_2} _{t=0}$	3,59 %
α_{oil}	53,00
α_{HC}	16,73
α_{CO}	1,02
α_{CO_2}	5,05
α_{FC}	24,20
fr	0,07
γ	0,53
P_{O_2}	7,5 kPa

Tabela 9: Parâmetros cinéticos utilizados na combustão do xisto betuminoso

Reação	Parâmetro	Valor
Secagem	A_2 (s ⁻¹)	$1,09 \times 10^{10}$
	E_2 (kJ mol ⁻¹)	67,80
	n_2 (-)	2,29
Pirólise	A_3 (s ⁻¹)	$2,64 \times 10^2$
	E_3 (kJ mol ⁻¹)	65,38
	n_3 (-)	1,28
Oxidação	A_4 (s ⁻¹)	$7,41 \times 10^6$
	E_4 (kJ mol ⁻¹)	102,51
	n_4 (-)	1,32
	n_5 (-)	1,96
Decarbonatação	A_5 (s ⁻¹)	$2,67 \times 10^6$
	E_5 (kJ mol ⁻¹)	162,41
	n_6 (-)	1,07

As frações mássicas em função do aumento da temperatura no processo de combustão do xisto betuminoso estão apresentadas na Figura 31. Percebe-se que o comportamento das curvas das frações mássicas de todas as espécies envolvidas é coerente com o comportamento obtido no trabalho de (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) apresentado na Figura 32.

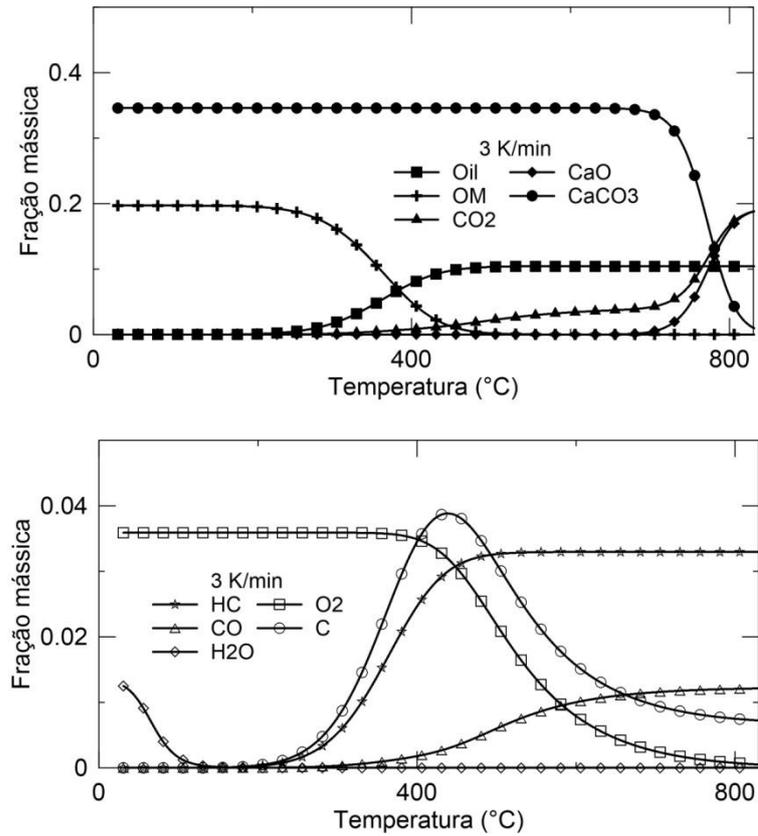


Figura 31: Frações mássicas em função da temperatura obtidas para a reação de combustão do xisto betuminoso para taxa de aquecimento de 3 K/min.

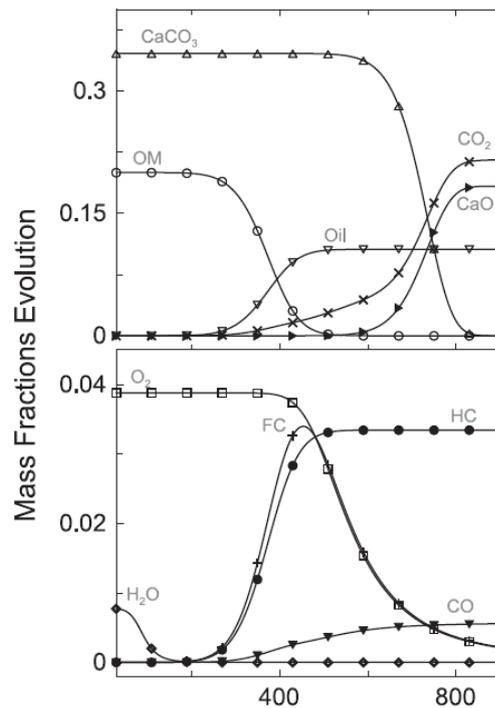


Figura 32: Frações mássicas em função da temperatura por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a reação de combustão do xisto betuminoso para taxa de aquecimento de 3 K/min.

Tanto para os resultados apresentados para a combustão de semicoque quanto para a do xisto betuminoso, apesar de apresentarem comportamentos semelhantes aos encontrados por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012), nota-se uma divergência nas frações mássicas obtidas na temperatura final para algumas espécies, como o monóxido de carbono. Essa divergência pode ser devida a pressão parcial do oxigênio na mistura gasosa, P_{O_2} , ter sido considerada uma constante neste trabalho ao contrário do que foi feito no trabalho de (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) que consideraram essa pressão variando com a temperatura. Mesmo com a divergência nas frações mássicas finais nota-se que o comportamento das curvas das frações mássicas das substâncias envolvidas tanto na combustão do semicoque quanto na do xisto betuminoso o que mostra que a sub-rotina (*transporte_ext.f90*) é capaz de obter resultados coerentes.

Capítulo 5

Aplicação do modelo na ignição de combustíveis sólidos

5 APLICAÇÃO DO MODELO NA IGNIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Neste capítulo, estudou-se a influência que o mecanismo de reações químicas e a composição do combustível sólido exercem no perfil de temperatura obtido em um problema que envolve a ignição de um combustível sólido. A Figura 33 apresenta o esquema de testes realizados. Dois mecanismos distintos foram utilizados: um contendo apenas uma reação de oxidação do carbono fixo, denominado *Mecanismo A* e outro contendo além da reação de oxidação, uma reação endotérmica simulando a pirólise de materiais voláteis, denominado *Mecanismo B*. Para cada mecanismo foram utilizadas duas diferentes composições de combustível sólido variando a quantidade de material volátil e de carbono fixo presentes nesse combustível.

Para a realização destes testes foram executadas todas as sub-rotinas de modo que as equações de conservação foram resolvidas simultaneamente.

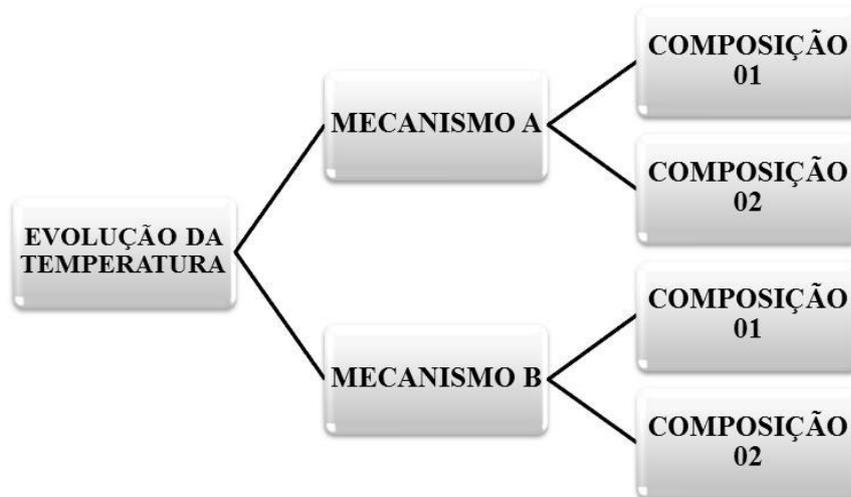


Figura 33: Esquema de testes avaliados neste trabalho variando mecanismos de reações e composição do combustível.

5.1 INFLUÊNCIA DE MECANISMOS DE REAÇÃO NA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE A IGNIÇÃO

Conforme o trabalho de (ESSENHIGH; MISRA; SHAW, 1989), a ignição das partículas de combustível pode ser atribuída a reações homogêneas (ignição na fase gasosa) ou reações heterogêneas. De acordo com os autores, a ignição heterogênea envolve o ataque direto do

oxigênio em toda a superfície das partículas do combustível, oxidando toda a matéria que seria de outra forma expelida como voláteis. Na ignição homogênea, o passo inicial é a pirólise e logo após ocorre a ignição dos voláteis, seguido da ignição do CF. A Figura 34 mostra um mapa dos regimes de ignição de acordo com as condições do ensaio.

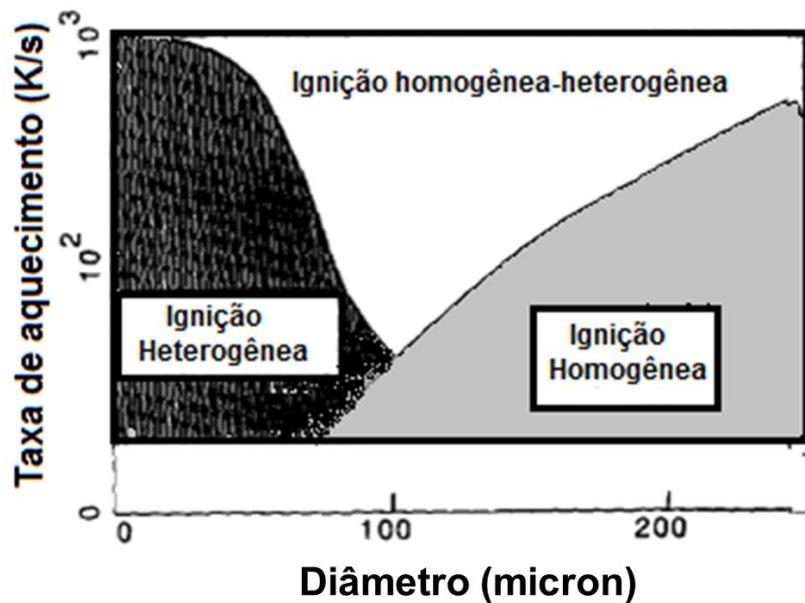
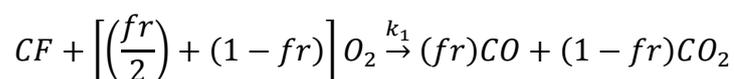


Figura 34: Regimes de ignição em função da taxa de aquecimento e diâmetro da partícula. FONTE: (ESSENHIGH; MISRA; SHAW, 1989) (adaptado)

A influência do mecanismo de reações sobre o perfil de temperatura em função do tempo foi investigada a partir da análise comparativa entre dados experimentais obtidos por (MONHOL, 2015) que realizou medições de temperatura na superfície do leito que recebe o fluxo de radiação e onde supostamente a ignição do combustível é iniciada.

O mecanismo de reação adotado para um primeiro estudo compreende apenas uma única reação química, que é a reação de oxidação do carbono fixo (CF) presente no leito. Para discussões futuras, esta reação química será denominada *Mecanismo A*. Por meio deste mecanismo pretende-se avaliar a influência de uma única reação heterogênea acontecendo durante a ignição.

Mecanismo A:



A partir da reação química que compreende o *Mecanismo A*, as equações que representam as taxas de consumo e formação das substâncias envolvidas podem ser escritas conforme as Equações (5.1) a (5.4). Nestas equações a constante de velocidade da reação, k_1 , foi calculada com base na Lei de Arrhenius a partir da Equação (2.4) utilizando os parâmetros cinéticos A_1 e E_1 . Os valores atribuídos a estes parâmetros foram estimados numericamente por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a reação de combustão do carbono fixo presente no mecanismo de combustão do semicoque e estes estão apresentados na Tabela 10 juntamente com os dados do domínio e de avanço no tempo.

$$\frac{\partial Y_{CF}}{\partial t} = -k_1 P_{O_2} (Y_{CF})^{n_1} (Y_{O_2})^{n_2} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial t} = - \left[\left(\frac{fr}{2} \right) + (1 - fr) \right] k_1 P_{O_2} (Y_{CF})^{n_1} (Y_{O_2})^{n_2} \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial Y_{CO}}{\partial t} = (fr) k_1 P_{O_2} (Y_{CF})^{n_1} (Y_{O_2})^{n_2} \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial t} = (1 - fr) k_1 P_{O_2} (Y_{CF})^{n_1} (Y_{O_2})^{n_2} \quad (5.4)$$

Tabela 10: Dados utilizados para implementar o *Mecanismo A*

Variável	Módulo	Unidade
Tamanho do domínio	0,05	m
Subdivisões no domínio	500	s
Passo de tempo	0,1	s
A_1	$9,32 \times 10^{16}$	s^{-1}
E_1	211,03	kJ mol^{-1}
n_1	1,78	-
n_2	1,77	-
fr	0,96	-

A partir do *Mecanismo A* obteve-se uma curva da temperatura em função do tempo, Figura 35. A evolução da temperatura obtida numericamente encontra um desvio da curva obtida experimentalmente. Isso ocorre pelo fato de que considerar apenas uma reação heterogênea (oxidação do carbono fixo) no modelo químico causa uma superestimação do nível de

temperatura quando comparado ao experimental, pois neste mecanismo não há nenhuma reação endotérmica competindo com a oxidação (reação exotérmica). O termo fonte de calor contém apenas a variação de entalpia da oxidação do carbono fixo.

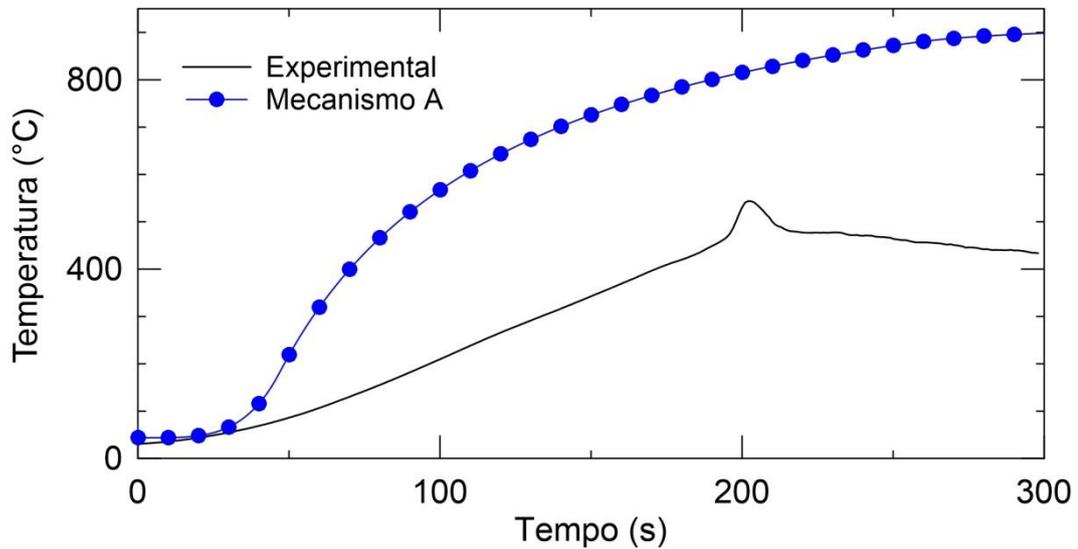
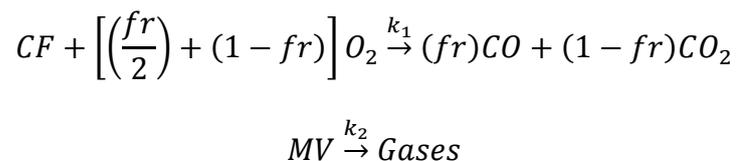


Figura 35: Curvas de temperatura em função do tempo obtidas experimentalmente e numericamente considerando o mecanismo de reação A.

Visto que o *Mecanismo A* superestima o nível de temperatura, a próxima etapa consistiu da inserção de uma reação de pirólise (endotérmica) no *Mecanismo A*. Desta forma, simula-se a liberação de material volátil para o ambiente, assim como, adiciona-se uma competição no balanço de energia para o termo fonte de calor. Desta forma, então foi inserido o *Mecanismo B* que compreende, além da oxidação do carbono fixo, a reação de pirólise de uma matéria volátil na fase sólida.

Mecanismo B:



As equações que representam as taxas de consumo e formação das substâncias envolvidas podem ser escritas conforme as Equações (5.1) a (5.4), acrescentando ainda as Equações (5.5)

e (5.6). Nestas equações as constantes de velocidade das reações, k_1 e k_2 , foram calculadas com base na Lei de Arrhenius a partir da Equação (2.4) utilizando os parâmetros cinéticos, A_1 e E_1 , para o cálculo da constante k_1 e os parâmetros cinéticos, A_2 e E_2 , para o cálculo da constante k_2 . Os valores destes parâmetros cinéticos foram estimados numericamente por (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) para a reação de combustão do carbono fixo e uma reação endotérmica presente no mecanismo de combustão do semicoque e estes estão apresentados na Tabela 11 juntamente com os dados do domínio e de avanço no tempo.

$$\frac{\partial Y_{MV}}{\partial t} = -k_2(Y_{MV})^{n_3} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial Y_{Gases}}{\partial t} = k_2(Y_{MV})^{n_3} \quad (5.6)$$

Tabela 11: Dados utilizados para implementar o Mecanismo B

Variável	Módulo	Unidade
Tamanho do domínio	0,05	m
Subdivisões no domínio	500	s
Passo de tempo	0,1	s
A_1	$9,32 \times 10^{16}$	s^{-1}
E_1	211,03	kJ mol^{-1}
n_1	1,78	-
n_2	1,77	-
fr	0,96	
A_2	$3,14 \times 10^6$	s^{-1}
E_2	33,42	kJ mol^{-1}
n_3	2,41	-

A partir do *Mecanismo B* obteve-se uma nova curva da temperatura em função do tempo, conforme apresentado na Figura 36. Ao ser inserida uma reação de pirólise, que, por ser endotérmica, retira energia do sistema a taxa de aquecimento do leito diminuiu consideravelmente, fazendo, agora, com que a evolução da temperatura obtida numericamente tenha uma melhor concordância com experimental. Verifica-se a importância de incluir as reações endotérmicas para promover a competição no balanço de energia.

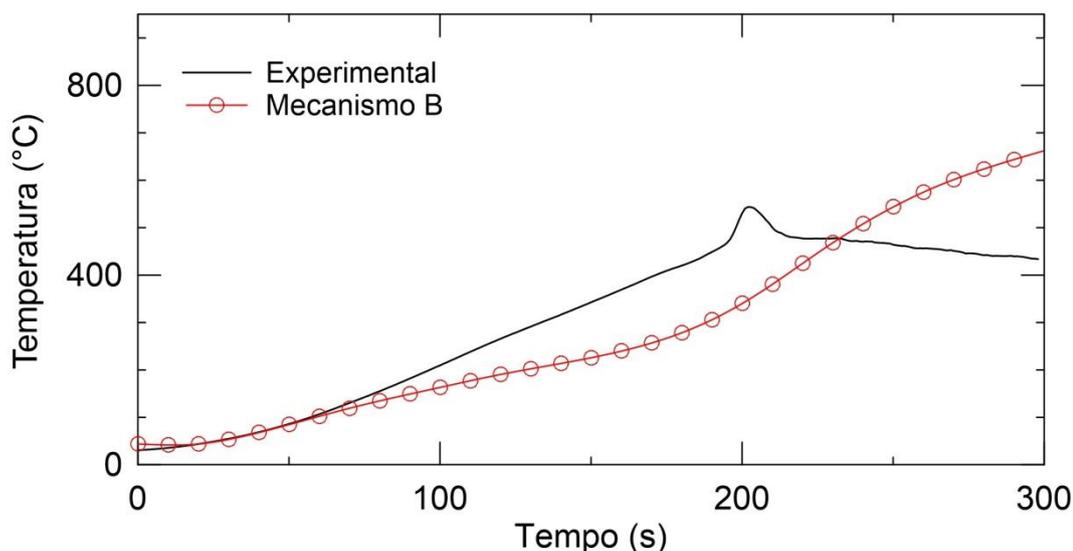


Figura 36: Curvas de temperatura em função do tempo obtidas experimentalmente e numericamente considerando o mecanismo de reações B.

5.2 SIMULAÇÕES PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DO COMBUSTÍVEL

Foram selecionadas duas composições estudadas por (MONHOL, 2015), para avaliar a influência da composição do combustível sobre a evolução da temperatura. A primeira simulação considera uma composição com 40% de material volátil, 40% de carbono fixo e 20% de material inerte. As curvas de temperatura em função do tempo, para os dois mecanismos, obtidas a partir dessa composição estão apresentadas na Figura 37.

Finalmente avalia-se uma composição que contém 60% de material volátil e 40% de carbono fixo. Os perfis de temperatura experimental e numérico obtidos a partir dos mecanismos estão apresentados na Figura 38.

O aumento da quantidade de material volátil resulta em uma diminuição do nível de temperatura como observado nos experimentos de (MONHOL, 2015). Qualitativamente, os resultados numéricos seguem a mesma tendência. No entanto, fica evidente que, embora o código desenvolvido seja sensível tanto às mudanças de mecanismos quanto às de composição do combustível, é necessário, para um estudo correto do fenômeno da ignição, a proposição de mecanismos contemplando, além da reação de oxidação do carbono outras reações homogêneas, endotérmicas e exotérmicas, capazes de representar esse complexo fenômeno que é a ignição.

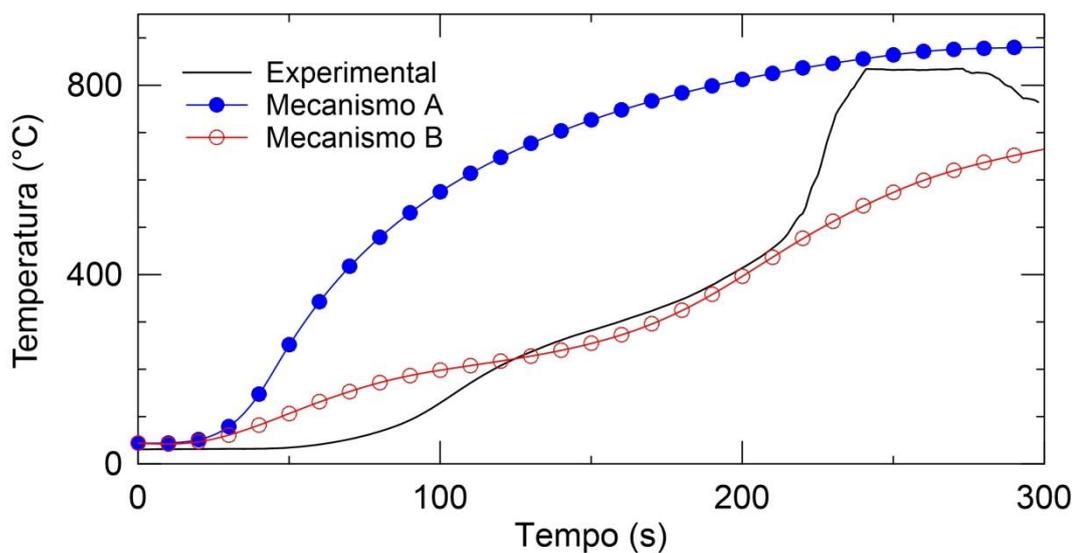


Figura 37: Evolução da temperatura obtida experimentalmente e numericamente pelos os mecanismos de reações A, B e C para a composição 40% MV, 40% CF e 20% MI.

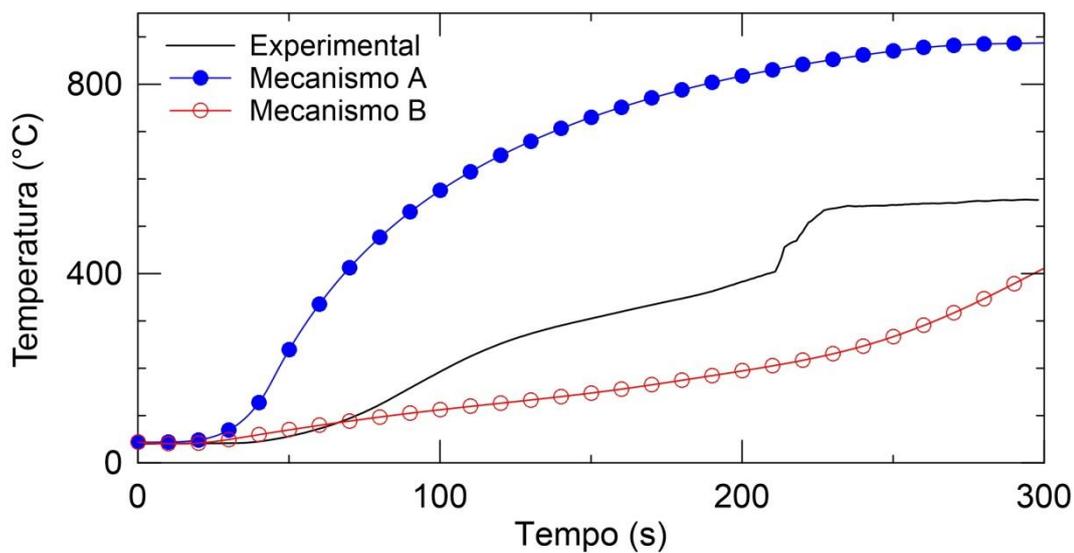


Figura 38: Evolução da temperatura obtida experimentalmente e numericamente pelos os mecanismos de reações A, B e C para a composição 60% MV e 40% CF.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Foi realizada uma modelagem para simular o fenômeno da combustão de um combustível sólido em um meio poroso. Todo o processo de modelagem, incluindo as etapas de discretização via volumes finitos e implementação na linguagem FORTRAN foi realizado com êxito. Seis sub-rotinas foram criadas para solução das equações temperatura, pressão, velocidade, transporte de espécies e taxas de reação. Essas sub-rotinas passaram por um processo de validação com a realização de análises comparativas entre as soluções numéricas e soluções analíticas ou experimentais para garantir que o modelo utilizado fosse capaz de gerar resultados condizentes com a realidade.

Foi verificada, separadamente, a estabilidade numérica da sub-rotina *transporte_ext.f90* em relação à sua robustez na previsão de taxas de geração ou consumo de espécies em altas taxas de aquecimento, típicas do processo de ignição. Desta maneira, a sub-rotina se demonstrou estável a taxas de 900 K/min, além de estável na solução de vários mecanismos de reação encontrados na literatura.

A influência qualitativa dos tipos de reação que entram em competição com a oxidação do carbono fixo durante o processo de ignição foi avaliada. Foram testados dois mecanismos, o primeiro contendo apenas a oxidação do carbono fixo e o segundo contendo, além da oxidação do carbono, uma reação global de pirólise. Embora a avaliação qualitativa tenha indicado a sensibilidade do código a mudanças de mecanismos, como também tenha indicado a possibilidade de se prever - na evolução da temperatura - o fenômeno de ignição, ainda é necessária a proposição de mecanismos com maior número de reações afim de melhor representar o fenômeno.

Complementar à avaliação dos mecanismos, também foi verificada a influência da composição do combustível na temperatura de ignição. Para um mesmo mecanismo e variando-se a composição tem-se qualitativamente a mesma resposta obtida nos experimentos utilizados na análise comparativa. Ou seja, o aumento da quantidade de material volátil no leito implica na diminuição do nível de temperatura devida ao balanço de energia no termo fonte de calor passar a ter uma maior influência da reação endotérmica de quebra do material volátil. No entanto, mais uma vez, será necessária a proposição de mecanismos com maior número de reações para que a curva de temperatura na ignição tenha um formato mais próximo ao do experimental.

Finalmente, o modelo desenvolvido, de maneira global, pode ser utilizado como auxílio na predição do campo de temperatura e concentração de espécies, da velocidade da frente de combustão, da perda de carga no leito de combustível.

Para trabalhos futuros, sugere-se a proposição de mecanismos que representem as reações químicas que estão em competição durante o processo de ignição. Dessa forma, tem-se uma possibilidade real de uma investigação mais aprofundada do fenômeno da ignição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDUSHIN, A. P.; RUMANOV, I. E.; MATKOWSKY, B. J. **Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave**. *Combustion and Flame*, v. 118, n. 1-2, p. 76–90, jul. 1999.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. [s.l.] Livros Técnicos e Científicos, 2004.
- DEBENEST, G.; MOURZENKO, V.; THOVERT, J. **Smouldering in fixed beds of oil shale grains. A three-dimensional microscale numerical model**. *Combustion Theory and Modelling*, v. 9, n. 1, p. 113–135, 2005a.
- DEBENEST, G.; MOURZENKO, V. V.; THOVERT, J.-F. **Smouldering in fixed beds of oil shale grains: governing parameters and global regimes**. *Combustion Theory and Modelling*, v. 9, n. 2, p. 301–321, 2005b.
- DOSANJH, S.; PETERSON, J.; FERNANDEZ-PELLO, A. C.; PAGNI, P. J. **Buoyancy effects on smoldering combustion**. *Acta Astronautica*, v. 13, n. 11-12, p. 689–696, nov. 1986.
- DOSANJH, S. S.; PAGNI, P. J.; FERNANDEZ-PELLO, A. C. **Forced cocurrent smoldering combustion**. *Combustion and Flame*, v. 68, n. 2, p. 131–142, maio 1987.
- DUVAL, F.; FICHOT, F.; QUINTARD, M. **A local thermal non-equilibrium model for two-phase flows with phase-change in porous media**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, n. 3, p. 613–639, jan. 2004.
- ESSENHIGH, R. H.; MISRA, M. K.; SHAW, D. W. **Ignition of coal particles: A review**. *Combustion and Flame*, v. 77, n. 1, p. 3–30, jul. 1989.
- FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; MCDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. [s.l.] LTC, 2010.
- HARED, I. A.; DIRION, J. L.; SALVADOR, S.; LACROIX, M.; RIO, S. **Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 79, n. 1-2, p. 101–105, maio 2007.
- INCROPERA, F. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. [s.l.] LTC, 2008.
- KAVIANY, M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**. [s.l.] Springer New York, 2012.
- KUO, K. K. **Principles of combustion**. [s.l.] Wiley, 1986.
- LAPENE, A. **Modélisation numérique de la combustion en lit fixe de combustibles solides**. Toulouse: [s.n.].

- LYRA, B. **Turfas devem queimar por pelo menos um mês**. 2015. Disponível em: <<http://www.portalmtemponovo.com.br/turfas-devem-queimar-por-pelo-menos-um-mes/>> Acesso em 10/01/2016.
- LU, C.; YORTSOS, Y. C. **Pattern formation in reverse filtration combustion**. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 72, n. 3, p. 1–16, 2005.
- MAES, J. **O incêndio subterrâneo que perdura seis mil anos**. 2014. Disponível em: <<http://hypescience.com/mina-de-carvao-australiana-queima-ha-mais-de-6-mil-anos/>> Acesso em 10/01/2016.
- MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. [s.l.] Livros Tecnicos e Cientificos, 2004.
- MARTINS, M. F. **The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale: co-current configuration**. 2008.
- MONHOL, F. A. **Uma contribuição experimental aos fundamentos da propagação de uma frente de combustão em meio poroso**. [s.l.: s.n.].
- MONHOL, F. A.; PRETTI, J. N.; MARTINS, M. F. **Concepção e calibração de uma célula de combustão minuciosamente instrumentada para conversão de resíduos sólidos como fonte alternativa de energia**. 2013
- OHLEMILLER, T. J. **Modeling of smoldering combustion propagation**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 11, n. 4, p. 277–310, 1985.
- OLIVEIRA, A. A. .; KAVIANY, M. **Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 27, n. 5, p. 523–545, jan. 2001.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. **Local thermal equilibrium for transient heat conduction: theory and comparison with numerical experiments**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 38, n. 15, p. 2779–2796, out. 1995.
- RABINOVICH, O. S.; GUREVICH, I. G. **Effect of heat losses on propagation of stationary low-temperature filtration combustion waves with forced filtration of the gas-oxidizer**. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, v. 20, n. 1, p. 29–35, 1984.
- RADHAKRISHNAN, K.; HINDMARSH, A. C. **Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations**. UCRL-ID-113855 / NASA RP-1327. p. 122, 1993.
- SCHULT, D. **Propagation and extinction of forced opposed flow smolder waves**. *Combustion and Flame*, v. 101, n. 4, p. 471–490, jun. 1995.
- SHIN, D.; CHOI, S. **The combustion of simulated waste particles in a fixed bed**. *Combustion and Flame*, v. 121, n. 1-2, p. 167–180, 2000.
- SKORUPSKA, N. M. **Coal Specifications - Impact on Power Station Performance**. [s.l.]

IEA Coal Research, 1993.

SPLIETHOFF, H. **Power Generation from Solid Fuels.** [s.l: s.n.].

THRÄN, D.; HÄRDTLEIN, M.; KALTSCHMITT, M. **Bioenergy - Realizing the Potential.** [s.l.] Elsevier, 2005.

TORERO, J. L. Buoyancy Effects on Smoldering of Polyurethane Foam. 1991.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method.** [s.l.] Pearson Education Limited, 2007.

WHITAKER, S. **Advances in theory of fluid motion in porous media.** Industrial and engineering chemistry, v. 61, n. 12, p. 14–28, 1969.

WHITAKER, S. **Simultaneous Heat, Mass, and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying.** n. July 2015, p. 119–203, 1977.

YANG, C.; THOVERT, J.-F.; DEBENEST, G. **Upscaling of mass and thermal transports in porous media with heterogeneous combustion reactions.** International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 84, p. 862–875, 2015.

ZANONI, M. A. B.; MASSARD, H.; MARTINS, M. F. **Formulating and optimizing a combustion pathways for oil shale and its semi-coke.** Combustion and Flame, v. 159, n. 10, p. 3224–3234, out. 2012.