

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

Vitor Furtado de Moura

**ANÁLISE TÉRMICA COMPUTACIONAL VIA
CFD OPENFOAM**

Vitória - ES
2018

Vitor Furtado de Moura

ANÁLISE TÉRMICA COMPUTACIONAL VIA CFD OPENFOAM

Dissertação 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.

Universidade Federal do Espírito Santo

Centro Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Márcio Ferreira Martins

Vitória - ES

2018

Resumo

A popularização de técnicas de simulação numérica por meio da dinâmica dos fluidos computacional (CFD) tem levado a análise de fenômenos físicos a novos patamares. O emprego dessas técnicas trouxe aumento à velocidade de obtenção de resultados e reduziu custos relativos a experimentos. A aplicação de programas de CFD voltada para análise térmica não é bastante difundida, principalmente quando se trata de programas gratuitos como o OpenFOAM. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é modelar e simular análises térmicas, com ênfase na análise termogravimétrica (TGA), via o programa de CFD OpenFOAM, utilizando o *solver biomassGasificationFoam*. Para tanto, dados experimentais disponíveis na bibliografia foram utilizados na validação das simulações. A importância da magnitude da densidade da amostra é analisada por meio do número de Biot e parâmetros numéricos, como convergência espacial e temporal (número de Courant), também são discutidos neste trabalho. Os resultados alcançados se mostraram satisfatórios quando comparados a experimentos de TGA para o xisto betuminoso. As análises de Biot demonstraram que os parâmetros do experimento devem ser cuidadosamente selecionados, de forma a evitar possíveis desvios nos resultados.

Palavras-chaves: TGA, OpenFOAM, *biomassGasificationFoam*, número de Biot.

Abstract

The popularization of numerical simulation techniques through computational fluid dynamics (CFD) has led to the analysis of physical phenomena at new levels. The use of these techniques brought an increase of the speed of results and reduced costs related to experiments. The application of CFD programs for thermal analysis is not widespread, especially when it comes to opensource software such as OpenFOAM. Thus, the objective of the present study is to model and simulate thermal analysis, with emphasis on thermogravimetric analysis (TGA), using CFD with OpenFOAM, through biomassGasificationFoam solver. For that, experimental data available in the literature were used for validate the simulation. The importance of the magnitude of the sample density is analyzed by Biot number and numerical parameters, such as spatial and temporal convergence (Courant number), are also discussed in this work. The results obtained were satisfactory when compared to TGA experiments for oil shale. Biot number demonstrated that the parameters of the experiment should be carefully selected so as to avoid possible deviations in the results.

Key- Words: *TGA, OpenFOAM, biomassGasificationFoam, biot number.*

Lista de ilustrações

Figura 1 – Taxas de aquecimento sendo, (a) constante, (b) gradativo com isotérmicas, (c) isotérmica	17
Figura 2 – Esquemático do funcionamento do Analisador Termogravimétrico . . .	19
Figura 3 – Diferentes padrões de curva para a TGA.	20
Figura 4 – (a) TGA-DTG, (b) TGA, (c) TGA-DTG	21
Figura 5 – Comparação de curvas de perda de massa (a) sem deposição, (b) com deposição.	22
Figura 6 – Esquemático da DTA	23
Figura 7 – DTA da caulinita	23
Figura 8 – Definição do Número de Biot.	25
Figura 9 – Número de Biot muito maior que 1	25
Figura 10 – Número de Biot muito menor que 1	26
Figura 11 – Diferentes taxas de aquecimento para uma mesma amostra.	28
Figura 12 – Influência da massa na área dos picos da DSC.	29
Figura 13 – Influência do tamanho da partícula. I - Material particulado, II - Material em cristais.	30
Figura 14 – Diferentes tipo de atmosfera, (a) Inerte N_2 , (b) Oxidante O_2	31
Figura 15 – Raio limite para garantir a uniformidade temperatura da partícula nas diferentes taxas de aquecimento.	33
Figura 16 – Validação do modelo para diferentes diâmetros, sendo simulação proveniente do estudo (-) e simulações dispostas na literatura 8 mm (+), 12 mm (\circ) e 17 mm (\triangle).	34
Figura 17 – Perfil de temperatura interna dentro da partícula de diâmetro (a) 0,1 mm e (b) 1 mm.	35
Figura 18 – Taxa de aquecimento (a) 5 K/min, (b) 50 K/min.	36
Figura 19 – (a) Desenho esquemático do analisador termogravimétrico, (b) Domínio completo, (c) Domínio com partícula em ênfase.	37
Figura 20 – Validação do <i>biomassGasificationFoam</i>	46
Figura 21 – Fluxograma 1 da sequência seguida pelo trabalho.	50
Figura 22 – Domínio externo malhado	51
Figura 23 – Domínio com corte, no volume gasoso, plano YZ em $x = 0$. Gás (azul), massa (vermelho)	51
Figura 24 – (a) Domínio em corte no plano XZ em $y = 0$, (b) Domínio em corte no plano YZ em $x = 0$	52
Figura 25 – (a) Bloco de xisto betuminoso, (b) xisto triturado, (c) mistura xisto e areia	54

Figura 26 – Matriz de decisão 1 - para validação.	55
Figura 27 – Esquemático acurácia em relação a precisão	57
Figura 28 – TGA com os dados de Zanoni	58
Figura 29 – Matriz de decisão 2 - Erro específico gera o erro global.	59
Figura 30 – Utilização do programa Microsoft Excel para diminuição dos erros. . .	60
Figura 31 – Definição dos pontos no domínio, distribuição de temperatura no plano YZ em $X = 0$	62
Figura 32 – Definição dos pontos no domínio, corte no domínio externo e interno. .	63
Figura 33 – Diferentes malhas analisadas, sendo simétricas no plano omitido. . . .	65
Figura 34 – Convergência de espacial da TGA em função da temperatura.	65
Figura 35 – Convergência de malha, TGA em função do tempo.	66
Figura 36 – Convergência de malha, temperatura no centro da amostra	66
Figura 37 – Intervalo de tempo em função do erro na TGA.	68
Figura 38 – Convergência de temporal, TGA em função do temperatura.	68
Figura 39 – Convergência de temporal, TGA em função do tempo.	69
Figura 40 – Variação do intervalo de tempo em função do tempo de execução . . .	69
Figura 41 – Variação do intervalo de tempo em função do tempo de execução . . .	70
Figura 42 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 3 K/min em atmosfera inerte.	72
Figura 43 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 10 K/min em atmosfera inerte.	72
Figura 44 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 3 K/min em atmosfera oxidante.	73
Figura 45 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 10 K/min em atmosfera oxidante.	73
Figura 46 – DTA em atmosfera inerte	75
Figura 47 – DTA em atmosfera inerte	76
Figura 48 – Gradiente de temperatura no domínio, corte no plano YZ em $X = 0$, no instante final.	77
Figura 49 – Evolução da temperatura entre o centro da amostra e a superfície nos determinados pontos.	77
Figura 50 – Temperatura do fluido no domínio em corte XZ em $y = 0$, no instante final.	78
Figura 51 – Evolução da temperatura, TGA e número de Biot em função do tempo. 79	
Figura 52 – Porosidade em função do Número de Biot.	80
Figura 53 – Porosidade em função de Bi com intervalo do eixo das abscissas (a) [0,1] e (b) [0,0.1].	81
Figura 54 – Representação do meio poroso simulado.	82

Figura 55 – Velocidade do fluido no domínio em corte (a) XY em $z = 0$ e (b) XZ em $y = 0$, no instante final, com porosidade 0,47	82
Figura 56 – Velocidade em função do Número de Biot.	83
Figura 57 – Velocidade em função de Bi com do intervalo do eixo das abscissas (a) $[0,1]$ e (b) $[0,0.1]$	84
Figura 58 – Diâmetro do poro em função do Número de Biot	85
Figura 59 – Diâmetro do poro em função de Bi com intervalo do eixo das abscissas (a) $[0,1]$ e (b) $[0,0.1]$	86
Figura 60 – E-mail para Kamil Kwiatkowski sobre compatibilidade do <i>solver biomassGasificationFoam</i>	96
Figura 61 – (a) Domínio em corte no plano XZ em $y = 0$, (b) Domínio em corte no plano YZ em $x = 0$	97

Lista de tabelas

Tabela 1 – Condições iniciais para cada um dos casos analisados.	52
Tabela 2 – Condições de contorno de entrada para cada um dos casos analisados. .	53
Tabela 3 – Condições de contorno na parede para cada um dos casos analisados. .	53
Tabela 4 – Condições de parada da simulação.	54
Tabela 5 – Composição do xisto betuminoso.	55
Tabela 6 – Parâmetros de Arrhenius para atmosfera inerte a uma taxa de 3 e 10 <i>K/min.</i>	58
Tabela 7 – Localização dos pontos analisados.	62
Tabela 8 – Refinamento da malha e resultados.	64
Tabela 9 – Diminuição do intervalo de tempo e resultados.	67
Tabela 10 – Parâmetros de Arrhenius encontrados.	71
Tabela 11 – Intervalo das reações em cada uma das simulações propostas.	74
Tabela 12 – Erros associados a cada uma das simulações propostas.	74
Tabela 13 – Custo computacional.	74
Tabela 14 – Porosidade e Biot médio	80
Tabela 15 – Velocidade e Biot médio	83
Tabela 16 – Diâmetro do poro e Biot médio	85

Lista de abreviaturas e siglas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CFD	Dinâmica dos Fluidos Computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria Derivada (<i>Derivative Thermogravimetric</i>)
FC	Carbono Fixo (<i>Fixed Carbon</i>)
IM	Matéria Inerte (<i>Inert Matter</i>)
LFTC	Laboratório de Fênomenos de Transporte Computacional
OM	Matéria Orgânica (<i>Organic Matter</i>)
OpenFOAM	<i>Open source Field Operation And Manipulation</i>
OS	Xisto Betuminoso (<i>Oil Shale</i>)
RMS	Erro Quadrático Médio (<i>Root Mean Square</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TMA	Análise Termomecânica (<i>Thermomechanical Analysis</i>)
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
VM	Matéria Volátil (<i>Volatile Matter</i>)

Lista de símbolos

Nomenclatura

%Massa	Porcentagem de massa da amostra normalizada [–]
A	Fator pré-exponencial [s^{-1}]
Bi	Número de Biot [–]
C	Calor específico [$J kg^{-1} K^{-1}$]
CFL	Condição de Courant–Friedrichs–Lewy (Co) [–]
Co	Número de Courant (CFL) [–]
D	Coefficiente de difusão [$m^2 s^{-1}$]
Ea	Energia de ativação [$J mol^{-1}$]
g	Gravidade [$m s^{-2}$]
h	Coefficiente de transferência de calor [$W m^{-2} K^{-1}$]
h_f	Entalpia de formação [$J kg^{-1}$]
Hr	Entalpia de reação [$W m^{-3}$]
i	Número de iterações [–]
k	Condutividade térmica [$W m^{-1} K^{-1}$]
k	Constante de velocidade [$m^3 kmol^{-1} s^{-1}$]
k''	Permeabilidade [m^2]
K	Tensor de resistência viscosa [m^{-2}]
Lc	Comprimento característico [–]
m	Ordem da reação [–]
n	Ordem da reação [–]
n'	Quantidade de valores no intervalo
p	Pressão [Pa]

R'	Constante universal dos gases [$J K^{-1} mol^{-1}$]
R	Taxa de reação [$kg m^{-3} s^{-1}$]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
u	Velocidade [$m s^{-1}$]
U	Velocidade no interior do forno [$m s^{-1}$]
V_p	Volume do poro [m^3]
V_t	Volume do meio [m^3]
Y	Fração mássica [$-$]
x	Coordenadas no eixo x [$-$]
y	Coordenadas no eixo y [$-$]
z	Coordenadas no eixo z [$-$]

Letras gregas

γ	Meio poroso [$-$]
Γ	Energia requeira para atingir a temperatura do gás [$W m^{-3}$]
ϵ	Porosidade [$-$]
μ	Viscosidade dinâmica [$kg m^{-1} s^{-1}$]
ρ	Massa específica [$kg m^{-3}$]
ω	Velocidade de reação [$kmol m^{-3} s^{-1}$]
Ω	Área superficial específica dos poros [$m^2 m^{-3}$]

Subscritos

<i>cond</i>	Condução
<i>conv</i>	Convecção
<i>error</i>	Erro associado

<i>exp</i>	Experimental
<i>g</i>	Gás
<i>l</i>	Líquido
<i>max</i>	Máximo
<i>s,1</i>	Corpo
<i>s,2</i>	Superfície
<i>sim</i>	Simulado
<i>x</i>	Coordenadas no eixo x
<i>y</i>	Coordenadas no eixo y
<i>z</i>	Coordenadas no eixo z

Sumário

1	Introdução	14
2	Fundamentação teórica	17
2.1	Princípios e aplicações de análise térmica	17
2.1.1	Análise termogravimétrica (TGA)	18
2.1.2	Termogravimetria derivada (DTG)	21
2.1.3	Análise térmica diferencial (DTA)	22
2.2	Adimensionais de influência	24
2.2.1	Número de Biot	24
2.2.2	Número de Courant	27
2.3	Fatores que influenciam as análises térmicas	27
2.3.1	Taxa de aquecimento	27
2.3.2	Tamanho da amostra	29
2.3.3	Atmosfera	30
2.4	Análises térmicas simuladas	31
2.4.1	Secagem e pirólise de partículas de madeira: experimentos e simulação - 2003	32
2.4.2	Modelagem da degradação térmica de partículas de madeira combustível - 2007	32
2.4.3	Modelagem da conversão termoquímica de uma partícula de madeira - 2010	33
2.4.4	Análise do atraso térmico em equipamentos simulados de TGA-DSC - 2012	35
2.4.5	Simulação numérica da reação de desidratação térmica em uma TGA experimental - 2018	37
2.5	Equações governantes	38
2.5.1	Meio poroso	38
2.5.2	Cinética química	39
2.5.2.1	Aplicação da cinética química	39
2.5.3	Equações de conservação	42
2.6	biomassGasificationFoam	45
3	Metodologia	48
3.1	Descrição do problema	48
3.2	Parâmetros espaciais	50
3.3	Condições iniciais, condições de contorno e critério de parada	52
3.4	Material analisado	54
3.5	Parâmetros físico-químicos	54

3.6	Análise do erro	55
3.7	Análise de Biot	61
4	Resultados e discussões	64
4.1	Análise de convergência espacial	64
4.2	Análise de convergência temporal	67
4.3	Validação	70
4.3.1	Análise térmica diferencial (DTA)	75
4.4	Análise de Biot	76
4.4.1	Influência da porosidade	79
4.4.2	Influência da velocidade	83
4.4.3	Influência do diâmetro do poro	84
5	Considerações Finais	87
5.1	Sugestão de Trabalhos Futuros	88
	Referências	89
	Apêndices	94
	APÊNDICE A Compatibilização do Solver	95
	APÊNDICE B Sugestão de domínio simplificado	97

1 Introdução

A Dinâmica dos fluidos computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) é uma técnica de simulação numérica que envolve a utilização de métodos matemáticos para o estudo de fenômenos de mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa, reações químicas, entre outros, a partir de simulações computacionais (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). A utilização de CFD tem se popularizado nos últimos anos devido aos avanços na computação, os quais aumentaram o poder de processamento dos computadores, essencial para a utilização desta técnica (ZHU; LIN; PAN, 2014; GANG et al., 2015). O uso dessas simulações objetiva reduzir custos de análises experimentais, aumentando também a velocidade na obtenção de resultados em comparação a experimentos e a possibilidade de analisar fenômenos físicos em locais não disponíveis experimentalmente (SHI et al., 2012).

Existem diversos programas desenvolvidos para a utilização de CFD. No entanto, os programas comerciais apresentam como principal desvantagem o custo elevado, capaz de inviabilizar a utilização da técnica (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Dessa forma, o uso de programas gratuitos de CFD torna-se mais atrativo. Existem alguns programas gratuitos de CFD como o Saturne e o SU2 porém o que mais se destaca é o OpenFOAM (*Open source Field Operation And Manipulation*).

O OpenFOAM é um programa de CFD que, além de possuir a vantagem de ser gratuito, é desenvolvido em código aberto, o qual permite um ambiente de desenvolvimento colaborativo, possibilitando que linhas de pesquisa avancem em conjunto. Além disto, a linguagem de programação em C++ orientada por objeto presente no OpenFOAM facilita também a criação e edição de *solvers* (pacotes) (KWIATKOWSKI et al., 2014; MAIOLI, 2016a; MAIOLI, 2016b). Esta vantagem propulsiona a comunidade científica a desenvolver e publicar novos *solvers* para diferentes casos que ainda não foram implementados em seu código fonte, com foi o caso do *biomassGasificationFoam* (MAIOLI, 2016b).

O *biomassGasificationFoam* é um *solver* desenvolvido por Kwiatkowski et al. (2014) para utilização no OpenFOAM e disponibilizado para a comunidade científica. Tem por objetivo modelar os processos de gaseificação de biomassa em leito-fixo. Kwiatkowski et al. (2014) validaram o *solver* através de análise térmica da madeira por meio de um analisador termogravimétrico.

A análise térmica utilizada por Kwiatkowski et al. (2014) é entendida como um termo que abrange um grupo de técnicas experimentais onde as propriedades físicas, químicas e térmicas de uma substância ou de seus produtos de reação são monitorados. A monitoração dessas propriedades pode ser aplicadas em função do tempo ou da temperatura tendo uma

atmosfera controlada. Geralmente, é comum o uso de atmosfera inerte e oxidante (SHI et al., 2012).

Já em relação à questão físico-química, o desenvolvimento e a validação de modelos numéricos de termogravimetria (*thermogravimetric analysis* – TGA) corroboram com o detalhamento das análises térmicas desde o planejamento (escolha do tamanho da amostra, taxa de aquecimento, etc.) até as estimativas das propriedades físico-químicas como entalpia de reação, calor específico, condutividade térmica, poder calorífico, entre outras propriedades (PETERS; BRUCH, 2003; BENKOUSSAS et al., 2007; MARTINS; ZANONI; MACEDO, 2010; COMESAÑA et al., 2012; LAN et al., 2018).

Um quesito muito importante para análise físico-química é a distribuição da temperatura no interior da amostra. Internamente à amostra, podem existir elevados gradientes de temperatura que são responsáveis por gerar erros no experimento, por exemplo, o atraso na ocorrência das reações químicas (BENKOUSSAS et al., 2007; COMESAÑA et al., 2012). Além disso, por meio de experimentos de análise térmica, não há possibilidade de determinação da temperatura do corpo da amostra, sendo possível somente a obtenção da temperatura superficial, normalmente considerada como a temperatura do corpo (BROWN, 2004). O baixo gradiente interno de temperatura pode ser analisado através do número de Biot. Em casos que este adimensional é inferior a 0,1 considera-se a condição termicamente fina, isto é, o gradiente interno de temperatura pode ser desconsiderado (BRYDEN; RAGLAND; RUTLAND, 2002; BENKOUSSAS et al., 2007; ALHAMA; ZUECO, 2007; BERGMAN et al., 2011; ÇENGEL, 2014).

Assim, considerando o exposto, a presente dissertação tem como objetivo modelar e simular um analisador termogravimétrico (TG) por meio do programa de CFD OpenFOAM em conjunto com o *solver biomassGasificationFoam*. Para tanto, dados experimentais disponíveis na bibliografia foram utilizados para validação das simulações.

Como específicos, os seguintes objetivos foram listados:

- Determinar condições para a ocorrência da validação através de análise de convergência espacial e temporal;
- Validar o *solver biomassGasificationFoam* para o xisto betuminoso em atmosfera inerte e atmosfera oxidante, com a taxa de aquecimento de 3 e 10 K/min em ambas atmosferas;
- Analisar o número adimensional de Biot acentuando à importância da correta escolha do tamanho da amostra;
- Analisar a influência da variação de parâmetros como a porosidade, a velocidade de entrada e o diâmetro do poro, em relação ao número adimensional de Biot.

Este trabalho se passa por cinco capítulos. O primeiro capítulo é uma breve introdução e explicação dos objetivos do trabalho. Já o segundo capítulo será responsável no embasamento teórico dos conceitos dispostos no trabalho, com base na literatura, sendo o principal foco o princípio e as aplicações de análise térmicas. O terceiro capítulo tem por objetivo discutir a metodologia utilizada, demonstrando todos os passos envolvidos para a geração do resultado. O quarto capítulo discorre sobre a demonstração dos resultados obtidos, dando uma maior ênfase à análise do número adimensional de Biot. No quinto capítulo, são demonstradas as conclusões perante a análises e os resultados obtidos.

2 Fundamentação teórica

Neste capítulo, são abordados pontos importantes para o embasamento teórico do presente estudo. Inicialmente é introduzido o conceito de análise térmica, discorrendo sobre seus diferentes tipos. Em seguida são introduzidos os adimensionais de interesse, haja vista que o número adimensional de Biot é de suma importância para o entendimento das seguintes seções. Na terceira seção são abordados os principais fatores que influenciam os experimentos de análise térmicas, deixando claro os pontos mais críticos para o êxito do experimento. Durante a quarta seção são abordados estudos bibliográficos que possuam afinidade com o tema abordado e na sequência é demonstrado as equações que governam a modelagem do experimento. Por fim é demonstrado o *solver* responsável pela aplicação das equações que governam o estudo.

2.1 Princípios e aplicações de análise térmica

A análise térmica pode ser descrita como a mudança de propriedades de uma amostra através de uma variação de temperatura na qual a amostra foi exposta (BROWN, 2004). Essas mudanças de propriedades podem ocorrer tanto por imposição de calor quanto por retirada. Apesar de ser possível a utilização de diferentes tipos de programação para a taxa de aquecimento nos equipamentos (Figura 1)¹, normalmente nas análises são utilizadas uma taxa de aquecimento linear (Figura 1a).

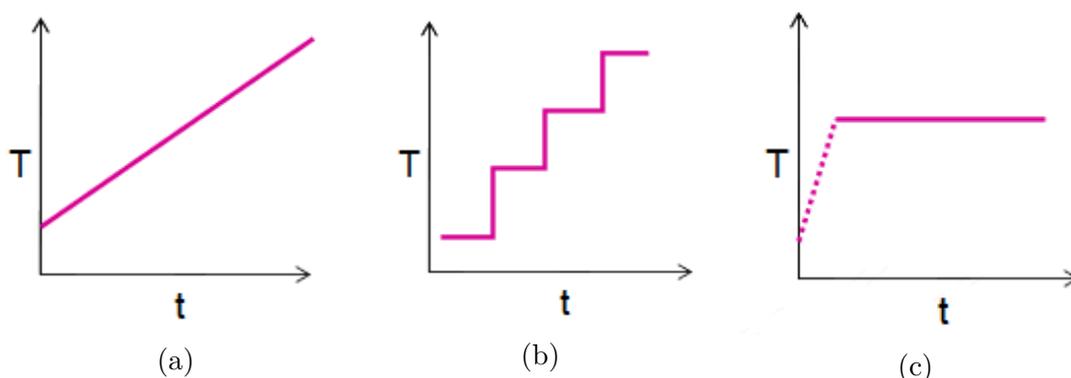


Figura 1 – Taxas de aquecimento sendo, (a) constante, (b) gradativo com isotérmicas, (c) isotérmica.

Fonte: Figura da apresentação de Linda Froberg¹

Devido à grande variedade de propriedades que podem ser mensuradas na amostra, há uma diversidade de técnicas para análise térmica (BROWN, 2004). Entre elas estão a

¹LINDA Froberg - Typical temperature-time programs. 2018. Disponível em: <http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS-2/kursen/%C5A/lectures/Lecture_Thermal%20Analysis.pdf>. Acessado: 08-01-2018.

Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termomecânica (TMA) entre várias outras. Como no desenvolvimento do atual trabalho foram utilizadas apenas a DTA e a TGA, somente essas técnicas de análise serão abordadas no atual capítulo.

Dessa forma, os resultados gerados são curvas de análise térmica, que apresentam características como picos, descontinuidades, inclinações entre outros padrões o qual estão relacionados aos eventos térmicos que a amostra pode sofrer durante o experimento.

Quando um sólido é aquecido, algumas mudanças podem ocorrer:

1 – Mudança de fase: uma reorganização molecular pode se tornar mais estável que a organização anterior.

2 – Liquefação: a atração entre as moléculas se torna insuficiente para manter o nível de organização molecular no estado sólido, fazendo com que ocorra a transformação do estado sólido para líquido.

3 – Sublimação: quando a energia cinética das moléculas aumenta rapidamente, a transição sólido-líquido não ocorre, ocorrendo a transformação diretamente de sólido para gás.

4 – Decomposição térmica: o aumento da temperatura pode gerar a quebra molecular com a formação de novos produtos químicos. (BROWN, 2004)

2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é a análise da mudança de massa em função da variação de temperatura. Esta análise é gerada a partir de um analisador termogravimétrico (LIN et al., 2017). Por meio dos eventos térmicos que ocorrem na amostra durante o processo de pirólise, pode-se utilizar os dados de variação de massa para reconstruir os modelos cinéticos desses processos de decomposição (LI; MA, 2016; LI et al., 2016; BASU, 2010). Apesar de existirem outros métodos, a TGA mostra-se um método de análise bastante eficiente e efetivo em desenvolvimento de modelos cinéticos, devido a este fato tornou-se o mais utilizado (TIWARI; DEO, 2012; MAATEN et al., 2017).

O analisador termogravimétrico é composto por: uma micro-balança, um forno e um computador que tem a função de controlar as condições de temperatura, de velocidade dos gases de entrada e ainda é responsável por gerar a saída de dados, conforme demonstrado em esquemático na Figura 2.

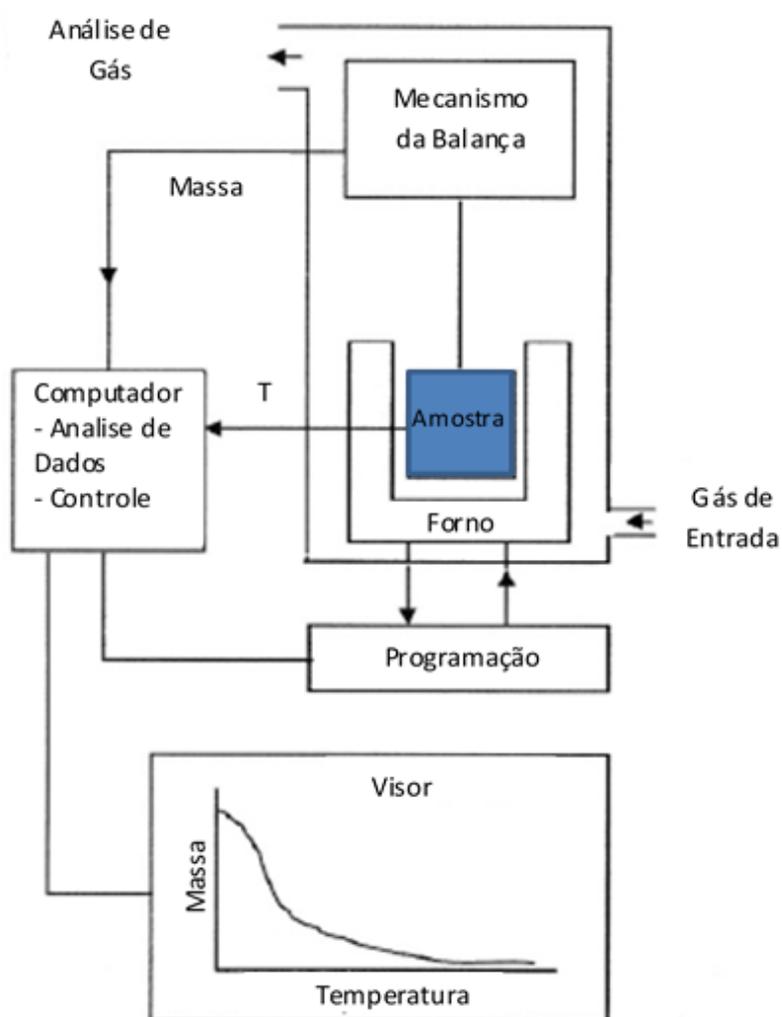


Figura 2 – Esquemático do funcionamento do Analisador Termogravimétrico
Fonte: adaptado de Brown (2004).

Durante o experimento uma amostra é colocada dentro de um cadinho que está conectado a um mecanismo de balança. É realizado o insuflamento de gás que tem o intuito de auxiliar na propagação de calor do mecanismo de aquecimento e em alguns casos provocar reações químicas na amostra. À medida que o forno é aquecido a uma taxa pré-estabelecida, as reações químicas ocorrem na amostra. A amostra que inicialmente estava em estado sólido começa a volatilizar-se, gerando gases e perdendo massa no processo. Essa perda de massa é analisada pelo computador através do mecanismo de balança, que gera como resultados curvas de porcentagem de massa em função da temperatura ou do tempo (LIN et al., 2017; HAINES, 1995; GAISFORD; KETT; HAINES, 2016). Existem diferentes padrões de curvas de TGA, cada um deles com um significado físico específico. Na Figura 3 são demonstrados padrões de curvas com seus respectivos significados.

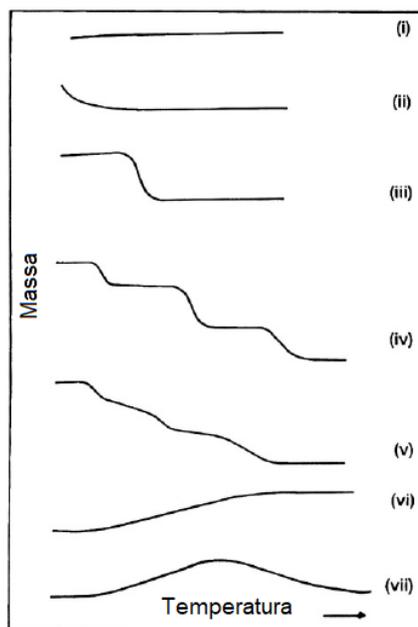


Figura 3 – Diferentes padrões de curva para a TGA.
Fonte: adaptado de Brown (2004).

- Curva (i) mostra não ocorrência de perda de massa, significando que no intervalo analisado não ocorreu nenhuma reação;
- Curva (ii) descreve uma rápida perda de massa inicialmente, caracterizado pelo processo de secagem;
- Curva (iii) pode ser observado uma decomposição da amostra em um único estágio;
- Curva (iv) representa uma decomposição fracionada, isto é, vários estágios bem definidos;
- Curva (v) também apresenta as características de decomposição fracionada, porém os estágios não estão tão bem definidos;
- Curva (vi) demonstra um ganho de massa, podendo ser interpretado como resultado da reação com a atmosfera;
- Curva (vii) sendo a reação de oxidação no produto a altas temperaturas. (BROWN, 2004)

Estes padrões de curva podem ser observados nos casos experimentais de TGA dispostos na literatura (Figura 4). Tais experimentos representam a decomposição química do sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Figura 4a), da lignina (Figura 4b) e do petróleo bruto (Figura 4c).

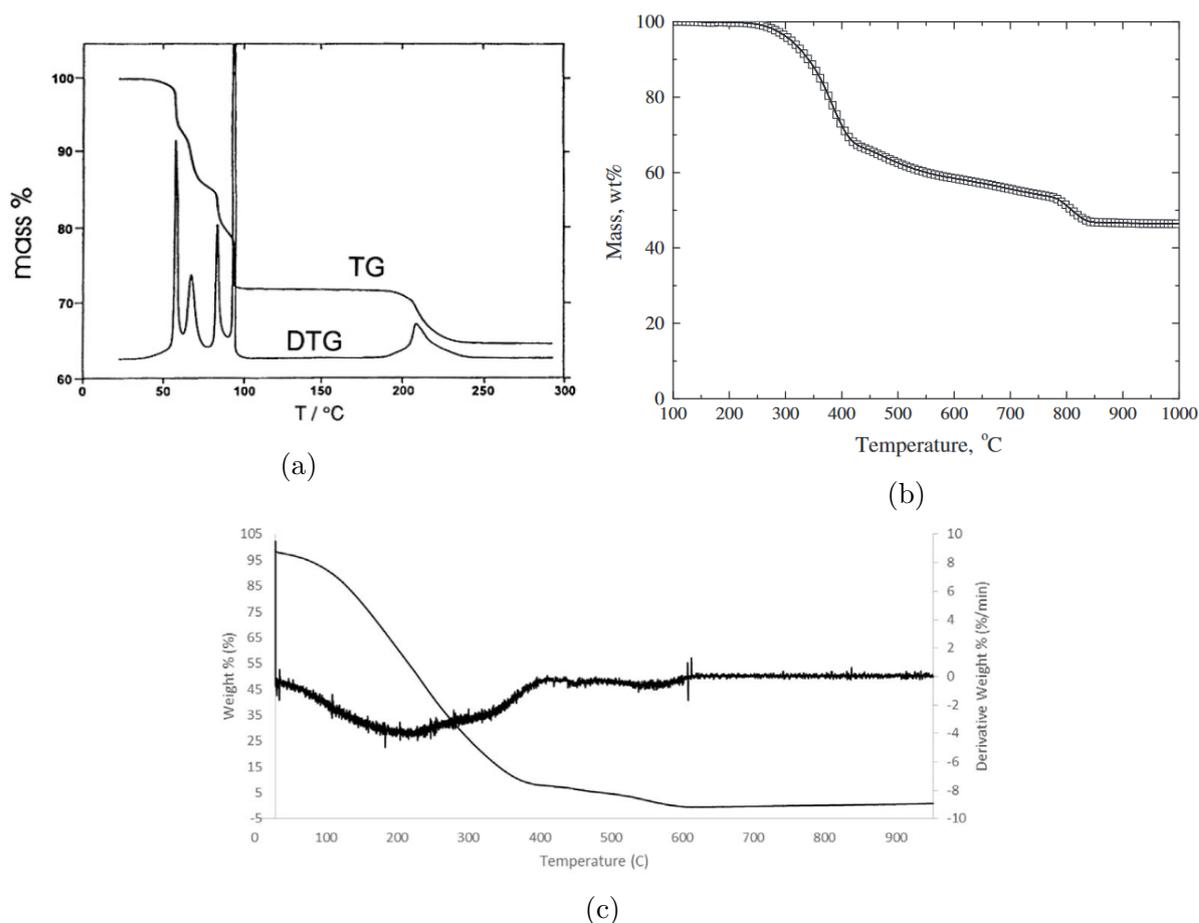


Figura 4 – (a) TGA-DTG, (b) TGA, (c) TGA-DTG
 Fonte: Brown (2004), Meng et al. (2015) e K ok, Varfolomeev e Nurgaliev (2017).

    importante atentar-se ao fato que o registro da temperatura da amostra apresenta um atraso em rela o   temperatura do forno, sendo conhecidos casos que ultrapassam os 30°C dependendo das condi es de exposi o da amostra (LIN et al., 2017). Como existe a necessidade de identificar a temperatura da massa durante o experimento, deve-se analisar o atraso da temperatura do forno em rela o   amostra. Como esse atraso est  sempre presente, n o   poss vel medir a temperatura da amostra com precis o. Quando n o se conhece o atraso, normalmente   assumido que a temperatura do forno   a mesma da temperatura da amostra (COMESA A et al., 2012).

2.1.2 Termogravimetria derivada (DTG)

A derivada primeira da TGA, isto  , a derivada da porcentagem de massa em fun o do tempo   chamada de termogravimetria derivada (DTG) (KOPSCH, 1995). A DTG   vista como uma ferramenta essencial para analisar grandes varia es de perda de massa (BASU, 2010). Quando as rea es se sobrep em, torna-se dif cil determin -las. Nesses casos,   comum aplicar a DTG para aumentar a clareza dos resultados das rea es (Figura 5). Os picos na curva da DTG ocorrem no intervalo onde surge a maior varia o de massa,

tornando-se zero nos intervalos onde a variação de massa é nula (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

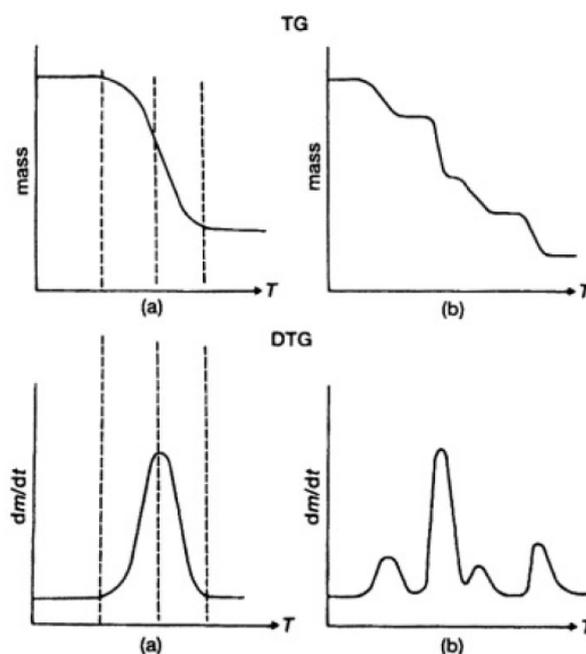


Figura 5 – Comparação de reações (a) sem sobreposição e (b) com sobreposição.
Fonte: Brown (2004).

Na Figura 5, fica evidente a importância da DTG, principalmente nos casos de deposição, como é o caso das curvas (b), cuja identificação dos intervalos das reações químicas, durante a TGA, não estão claramente definidos.

2.1.3 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é um tipo de análise térmica que é realizada por meio da diferença de temperatura entre uma amostra estudada (A) e um material de referência inerte (R) em função do tempo ou da temperatura de aquecimento em uma atmosfera controlada. Essa análise tem como objetivo o estudo dos eventos térmicos que ocorrem na amostra analisada (GAISFORD; KETT; HAINES, 2016; HAINES, 1995).

Além disso, para esse experimento, o material de referência deve possuir propriedades físicas que se aproximem ao máximo das existentes na amostra, ou seja, tanto o coeficiente de transferência de calor quanto a condutividade térmica devem se aproximar ao máximo da amostra. Já as propriedades químicas do material de referência devem diferir da amostra, pois é necessário que durante todo o experimento o material de referência não sofra nenhuma reação química (BROWN, 2004).

Assim a realização do experimento requer que ambos os materiais sejam dispostos em cadinhos separados dentro de um mesmo forno no analisador térmico diferencial Figura 6.

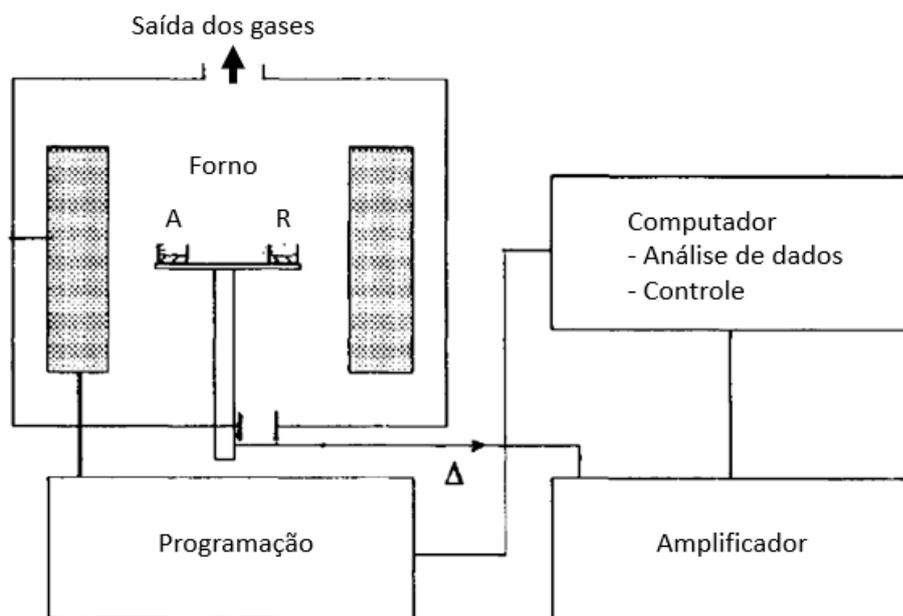


Figura 6 – Esquemático da DTA.
Fonte: adaptado de Haines (1995).

Dessa forma realiza-se uma programação da taxa de aquecimento no experimento e é insuflado um gás dentro do forno a baixas velocidades. São realizadas leituras das temperaturas dos materiais em um computador que realiza a saída de dados da diferença entre as temperaturas da amostra e do material de referência em função do tempo ou da temperatura de aquecimento (Figura 7) (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

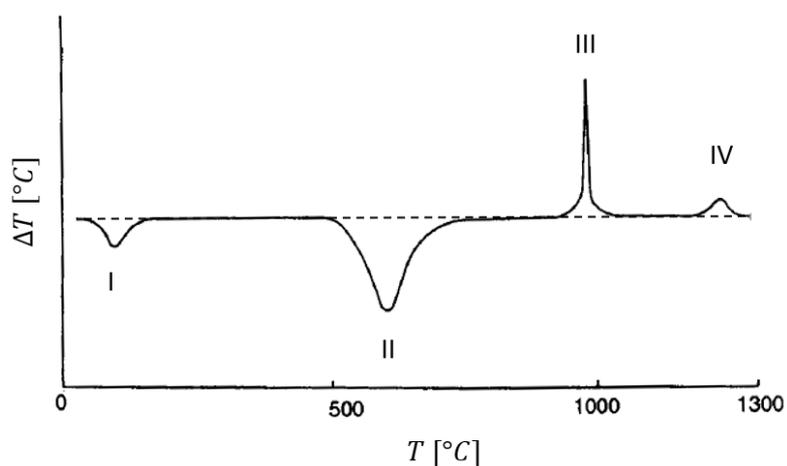


Figura 7 – DTA da caulinita.
Fonte: adaptado de Haines (1995).

Assim, a linha tracejada na Figura 7 representa o instante no qual a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é nulo. A ocorrência de reações

químicas tem como resultado um aquecimento ou resfriamento da amostra em relação ao material de referência, interpretado como processos endotérmicos e exotérmicos. Em uma DTA as ocorrências de reações endotérmicas por convenção são representadas por picos negativos, conforme se observa nos picos dos casos I e II na Figura 7, ao passo que, para as reações exotérmicas os picos são positivos (caso III e IV). Cada um dos picos demonstram o surgimento de uma reação na amostra (HAINES, 1995)

2.2 Adimensionais de influência

As análises térmicas envolvem vários parâmetros físicos e químicos de grande importância para o estudo do fenômeno. Com isso, um estudo paramétrico é de suma importância para obter informações do comportamento da amostra em questão. Como o fenômeno estudado pode variar bastante perante a variação do número adimensional de Biot, o seu conceito será a apresentado na subseção 2.2.1.

É importante ressaltar que, para estudos computacionais, a estabilidade numérica pode não ser atingida devido a parâmetros que envolvem estudos transientes com malhas grosseiras. Assim, através do número de Courant é possível reduzir esta possível instabilidade numérica.

2.2.1 Número de Biot

Durante uma análise termogravimétrica, um fator muito importante a ser analisado é o número adimensional de Biot (Bi). Por ser um problema transiente no qual há condução e efeitos convectivos na superfície da massa, este adimensional é de tremenda importância (BERGMAN et al., 2011). Em experimentos de TGA, a variação de parâmetros, como a mudança da densidade da amostra, pode ser observada através do número de Biot. Essas variações podem impactar os resultados da análise, gerando erros nos experimentos (MEHRABIAN; SCHARLER; OBERNBERGER, 2012).

O número de Biot de forma reduzida pode ser definido como a razão entre as resistências à convecção com as de condução interna da matéria (ÇENGEL, 2014). Isso representa como se comportará um material à aplicação de um fluido de diferente temperatura, tal qual demonstra-se Equação 2.1, cujos os termos podem ser interpretados na Figura 8.

$$\frac{T_{s,1} - T_{s,2}}{T_{s,2} - T_{\infty}} = \frac{R_{cond}}{R_{conv}} = \frac{Lch}{k} = Bi \quad (2.1)$$

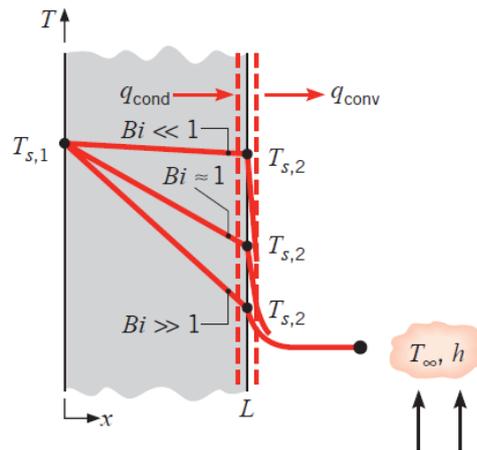


Figura 8 – Definição do Número de Biot.
 Fonte: Bergman et al. (2011).

Sendo $T_{s,1}$ a temperatura do corpo, $T_{s,2}$ a temperatura da superfície e T_{∞} a temperatura do fluido, R resistência térmica, L_c comprimento característico, h coeficiente convectivo, k condutividade térmica e os subscritos *cond* e *conv* representando condução e convecção respectivamente.

O número de Biot possui algumas condições importantes para a sua análise. Entre elas está a condição de Biot muito maior que 1,0 (Figura 9).

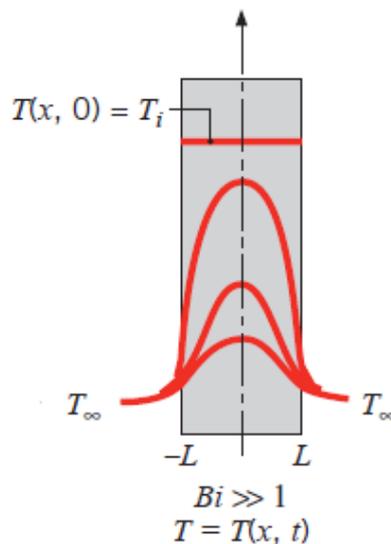


Figura 9 – Número de Biot muito maior que 1.
 Fonte: Bergman et al. (2011).

Esta condição representa que a resistência a convecção é muito inferior a resistência a condução. Nesta condição há uma grande diferença de temperatura entre o fluido e o

sólido, o que demonstra uma grande resistência à transferência de calor. Materiais que se comportam desta forma são considerados ótimos isolante térmico.

Outra condição que pode ser observada é o número de Biot muito menor que 1,0 (Figura 10).

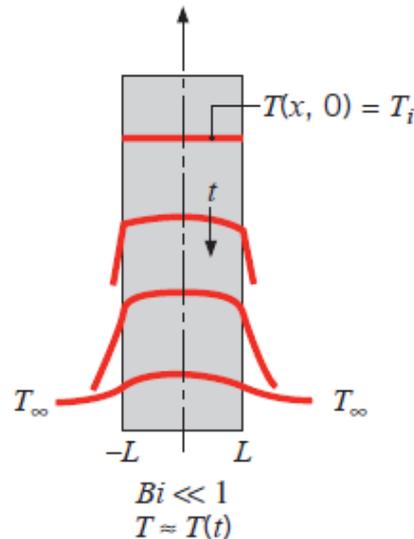


Figura 10 – Número de Biot muito menor que 1.
Fonte: Bergman et al. (2011).

Neste caso, a resistência a condução é muito baixa em relação à resistência convecção na camada limite do fluido (BERGMAN et al., 2011). Assim é possível afirmar que a diferença de temperatura entre o corpo e a superfície são muito pequenas.

Quando o número de Biot se torna hipoteticamente zero, a amostra se comporta como sistemas aglomerados, isto é, a sua temperatura em qualquer instante de tempo é uniforme em todo o seu corpo (ÇENGEL, 2014). É usual considerar que a condição de aglomerado é atingida quando o número de Biot é inferior a 0,1 (ALHAMA; ZUECO, 2007; BENKOUSSAS et al., 2007; BERGMAN et al., 2011; ÇENGEL, 2014). Tal condição é considerada ideal para as análises termogravimétrica, pois garantindo que não haja um gradiente de temperatura no corpo da amostra, pode-se afirmar que em diferentes locais internos na amostra o surgimento das reações químicas ocorrerão no mesmo instante de tempo, evitando erros durante o experimento como demonstrados na seção 2.3.

Em algumas literaturas a condição de número de Biot inferior a 0,1 é definida como o método da capacitância global (BERGMAN et al., 2011) em outras como termicamente fino (BENKOUSSAS et al., 2007), apesar de todas essas variações nos termos, apresentam o mesmo significado físico que sistemas aglomerados. Durante este trabalho será utilizado o termo termicamente fino. Uma condição oposta à termicamente fino seria a condição termicamente espesso, que é tido como valores superiores a 0,1. Neste cenário a amostra

em análise possui gradiente de temperatura interno na amostra que não devem ser desconsiderados. Portanto a distribuição de temperatura em seu interior não pode ser apontada como constante (ALHAMA; ZUECO, 2007; BENKOUSSAS et al., 2007).

2.2.2 Número de Courant

O Número de Courant (Co), também conhecido como a condição Courant-Friedrichs-Lewy (CFL), é uma condição necessária para estabilidade numérica. Tal condição determina a relação entre a velocidade do fluido, a discretização espacial e temporal (MAHGEREFTEH; RYKOV; DENTON, 2009). Sendo equacionado conforme a Equação 2.2

$$Co = \frac{u_x \Delta t}{\Delta x} + \frac{u_y \Delta t}{\Delta y} + \frac{u_z \Delta t}{\Delta z} \geq Co_{max} \quad (2.2)$$

Na equação se tem Co como número de Courant, u a velocidade em cada direção, Δt intervalo de tempo, Δx , Δy e Δz a discretização espacial do domínio, Co_{max} representando o número de Courant máximo para que haja estabilidade numérica.

A diminuição do Co , isto é, ou diminuição da velocidade ou diminuição discretização temporal ou aumento da discretização espacial, está altamente ligada ao custo computacional. Para manter a estabilidade e a precisão dos resultados, o custo computacional será comprometido. Normalmente utiliza-se a variação da discretização temporal para modificar valores do Co (MAHGEREFTEH; RYKOV; DENTON, 2009; SHCHEPETKIN, 2015).

2.3 Fatores que influenciam as análises térmicas

Vários fatores podem influenciar as análises térmicas. Estes fatores podem gerar erros nas análises como a mudança do intervalo de ocorrência da reação química, aumento ou diminuição das reações, surgimento de novas reações em casos de atmosferas oxidantes em relação a atmosferas inertes. Dentre os fatores que influenciam as análises térmicas serão abordados três diferentes: a taxa de aquecimento, o tamanho da amostra e referentes a atmosfera.

2.3.1 Taxa de aquecimento

Um dos fatores que podem influenciar as análises térmicas é a taxa de aquecimento (ou resfriamento), à qual a amostra está exposta. Por isso, é muito comum ao analisar uma mesma amostra, a utilização de diferentes taxas de aquecimento, como pode ser visto na análise de óleo combustível pesado desenvolvido por Jameel et al. (2017) apresentado na Figura 11.

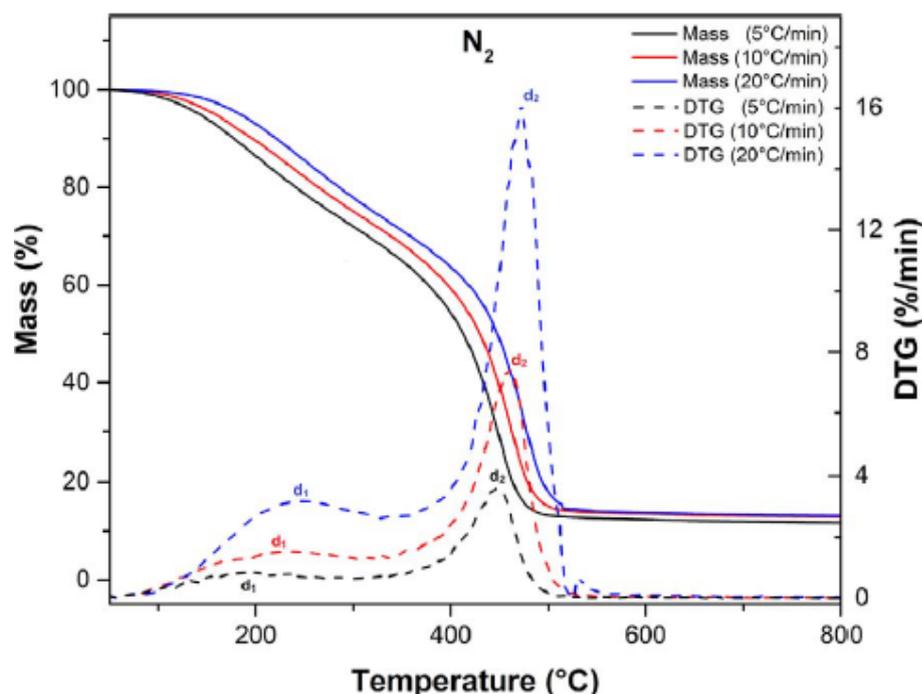


Figura 11 – Diferentes taxas de aquecimento para uma mesma amostra.
Fonte: Jameel et al. (2017).

A Figura 11 apresenta uma TGA e uma DTG variando a taxa de aquecimento entre 5, 10 e 20 $^{\circ}\text{C}\text{min}^{-1}$. É possível observar claramente a influência da taxa de aquecimento na curva da TGA e, mais expressivamente, na DTG. Um dos motivos que explicam essa influência é o surgimento de um gradiente de temperatura, onde o centro da amostra demonstra uma temperatura inferior ao seu contorno, que aumenta com a elevação da taxa de aquecimento (HATAKEYAMA, 1998). Esse surgimento pode ser observado através do aumento no número adimensional de Biot.

Outro ponto a ser analisado é o aumento da velocidade de reação quando são mantidas em altas taxas de aquecimento, o que resulta na redução do tempo de reação. Com isso, a DTG das reações com alta taxa de aquecimento tem um pico superior àquelas com taxa inferior (HATAKEYAMA, 1998). Tal fenômeno pode ser observado na curva azul da Figura 11.

Além disso, quando as amostras sofrem reações exotérmicas, isto é, reações nas quais a amostra libera calor para o meio, ocorre aumento da temperatura do ambiente. Esse aumento de temperatura é maior em reações mais rápidas, como aqueles observados em casos com uma elevada taxa de aquecimento (HATAKEYAMA, 1998).

Em casos onde ocorrem reações simultâneas, torna-se difícil a avaliação das reações individuais ao se utilizar o método de DTA, caso haja uma taxa de aquecimento elevada (HATAKEYAMA, 1998).

2.3.2 Tamanho da amostra

As amostras têm um papel fundamental durante as análises térmicas e devem ser manipuladas de forma que não alterem os resultados das análises. A amostra pode influenciar os resultados a partir de dois aspectos: pela quantidade de massa que será empregada durante o procedimento e pelo tamanho da partícula a ser analisada.

A quantidade de massa de uma amostra é um fator importante para as análises térmicas, um exemplo é dado por Majewsky et al. (2016). Seus experimentos com polietileno e polipropileno demonstraram uma tendência da diminuição da área dos picos na DSC com o aumento da massa da amostra (Figura 12).

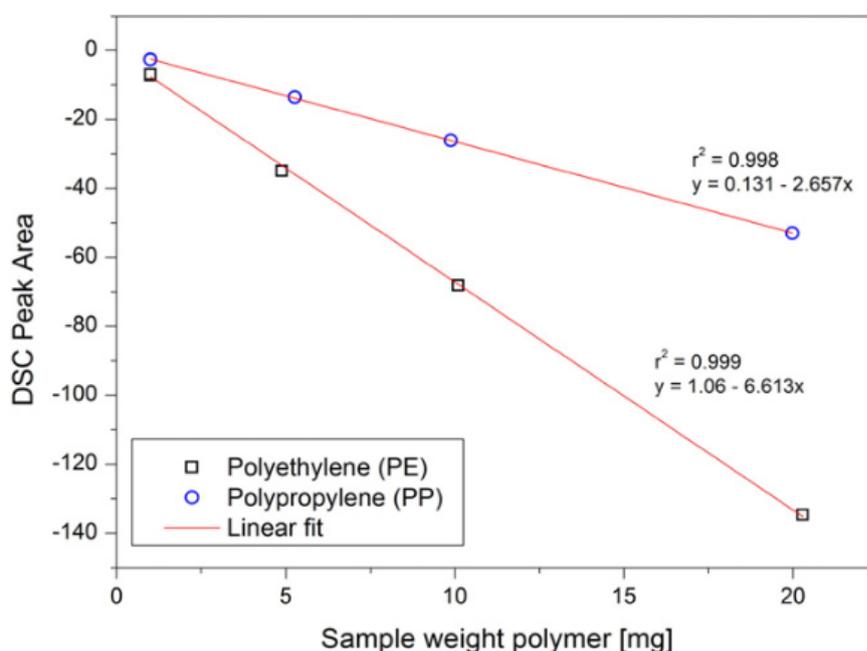


Figura 12 – Influência da massa na área dos picos da DSC.
Fonte: Majewsky et al. (2016).

A área dos picos endotérmicos ou exotérmicos tem relação direta com a variação de entalpia ΔH durante o evento térmico, sendo calculada a partir de integração numérica.

O tamanho da partícula influencia bastante o resultado das análises, como pode ser visto no trabalho de Jayaraman, Kok e Gokalp (2017), que analisaram um carvão com três diferentes tamanhos de partículas, $800\mu m$, $60\mu m$ e $3mm$. Mantendo todos os outros parâmetros iguais, perceberam que a perda de massa durante a primeira reação foi de 27%, 25% e 23%, evidenciando a sua influência. De acordo com Hatakeyama (1998), em geral tanto a temperatura inicial quanto a temperatura final das reações diminuem devido a redução do tamanho da partícula da amostra. Outro detalhe levantado é que a decomposição de partículas grandes ocorre de forma mais lenta se comparada às partículas

menores mas que apresentam grandes áreas superficiais, conforme pode ser visto na Figura 13.

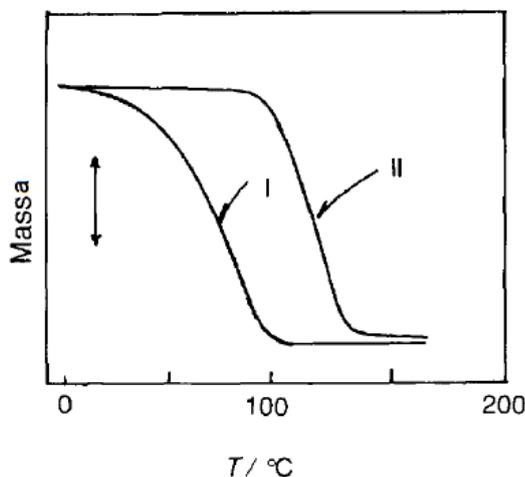


Figura 13 – Influência do tamanho da partícula. I - Material particulado, II - Material em cristais
Fonte: adaptado de Hatakeyama (1998).

2.3.3 Atmosfera

A atmosfera à qual a amostra está exposta é muito importante para a análise térmica, já que, nas diferentes atmosferas, variarão os tipos de reações que possam ocorrer no seu interior. As variações podem ser em relação ao tipo de gás contido na atmosfera, a velocidade do fluido, condição estática da atmosfera ou dinâmica entre algumas outras. A variação dos gases contidos na atmosfera pode caracterizá-la como: inerte, oxidante, redutora, corrosiva e uma que varia de acordo com o resultado da geração de gases na reação.

Em atmosfera inerte, isto é, onde a amostra não sofre influência da atmosfera durante seu aquecimento, o gás tem apenas a função de auxiliar a troca térmica (Figura 14a). A atmosfera oxidante (para combustíveis), que são consideradas tanto em atmosfera composta apenas por O_2 quanto que contenham Ar (mistura de gases presente na atmosfera, normalmente é considerado apenas O_2 e N_2) (Figura 14b) é um tipo de atmosfera que gera reações de oxidação na amostra, surgindo esta nova reação perante a atmosfera inerte, pode ser observado na Figura 14b em relação a Figura 14a (HATAKEYAMA, 1998). Na atmosfera oxidante à base de ar, podem ser considerados dois casos para combustão: mistura rica e mistura pobre. A mistura rica seria uma atmosfera na qual não existe oxigênio em abundância, ao passo que, na mistura pobre a relação inverte-se, contém excesso de oxigênio, ocorrendo desequilíbrio estequiométrico em ambos os casos (TURNS, 2013). Este desequilíbrio estequiométrico está diretamente ligado a velocidade de reação. Já a atmosfera redutora possui elementos com elétrons livre, o que propicia uma reação com outros elementos para voltar ao seu estado de menor energia. Por fim, a atmosfera corrosiva,

é uma atmosfera cujo material imerso possui uma possibilidade de sofrer degradação, devido ao caráter oxidante dessa atmosfera. (BROWN et al., 2012; HATAKEYAMA, 1998)

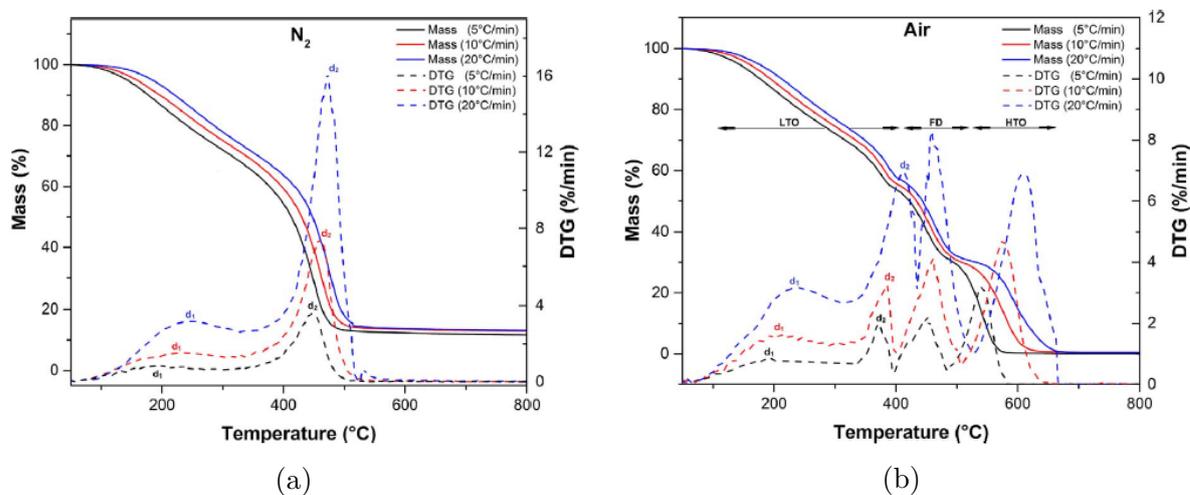


Figura 14 – Diferentes tipos de atmosferas, (a) Inerte N₂, (b) Oxidante O₂
Fonte: Jameel et al. (2017).

A velocidade do fluido, caso seja alta, pode gerar uma diminuição na precisão do equipamento de medição de temperatura. Outro problema relatado é o comprometimento da medição da massa da amostra, que também é responsável pelo aumento da diferença de temperatura entre o forno e a amostra. (HATAKEYAMA, 1998)

A pressão da atmosfera pode ser definida como estática ou dinâmica. A pressão dinâmica tem as vantagens de remover os produtos corrosivos gerados na reação, diminuir as reações secundárias e agir de forma a reduzir as oscilações de temperatura ocasionadas através das reações endotérmicas ou exotérmicas. (HATAKEYAMA, 1998)

2.4 Análises térmicas simuladas

Nesta seção serão demonstrados diferentes estudos que abordam temas similares aos desenvolvidos neste trabalho. A bibliografia existente para o caso desenvolvido neste trabalho, que é uma simulação numérica em meio poroso que se passa dentro de um forno de um analisador termogravimétrico é muito pequena.

Os casos apresentados nos artigos de Peters e Bruch (2003), Benkoussas et al. (2007) e Martins, Zanoni e Macedo (2010) modelaram uma TGA em uma única partícula e suas condições de contorno são aplicadas diretamente nesta partícula, não sendo analisada a atmosfera interna do analisador termogravimétrico, que para este trabalho é fundamental. Portanto a escolha destes estudos para uma única partícula foram os que demonstraram maior relevância para o desenvolvimento do trabalho.

Os estudos Comesaña et al. (2012) Lan et al. (2018) e Kwiatkowski et al. (2014), são os únicos que abordaram um estudo que se passa no interior de um analisador termogravimétrico. Sendo estes abordados nessa seção com exceção o estudo de Kwiatkowski et al. (2014), que será apresentado na seção 2.6.

2.4.1 Secagem e pirólise de partículas de madeira: experimentos e simulação - 2003

Peters e Bruch (2003) elaboraram um estudo que teve como objetivo o desenvolvimento de métodos estáveis para prever a decomposição térmica de grandes partículas de madeira através da pirólise e da secagem. Este modelo contemplava algumas considerações: modelagem em domínio unidimensional; a partícula era definida como placa ou cilindro ou esfera; os gases produzidos seriam exauridos no momento da sua geração, conseqüentemente não havendo reações secundárias desses gases internamente na partícula.

Para a análise da pirólise houveram duas simulações com a imposição de fluxos de radiação de 80 e 130kW. Para ambas as simulações os resultados atenderam as estimativas. Tendo a parte interna central demonstrado a menor taxa de aquecimento, que devido a baixa condutividade térmica da madeira, associado ao grande tamanho da partícula obteve-se diferentes temperaturas na casa das centenas. (PETERS; BRUCH, 2003)

Peters e Bruch (2003) concluíram que devido às grandes dimensões da partícula de madeira, deve-se discretizar o domínio para a resolução das equações de transferência de calor, pois a consideração de um balanço de energia global não se aplica a esse caso. Na pirólise as duas simulações estiveram de acordo com experimentos, mesmo quando modificado o tamanho da partícula.

2.4.2 Modelagem da degradação térmica de partículas de madeira combustível - 2007

Benkoussas et al. (2007) desenvolveram um trabalho o qual se analisa a degradação térmica de uma partícula de madeira combustível passando por três processos da conversão termoquímica, secagem, pirólise e oxidação. O objetivo do trabalho era propor um modelo simples, que incluísse os processos de conversão termoquímica para partículas de madeira combustível e que fosse possível a modelagem de partículas com e sem gradiente de temperatura interna.

Em sua modelagem foram assumidos que, a transferência de calor e massa são unidimensionais, os gases não são mantidos na atmosfera após a sua produção. Dessa forma, a equação de Arrhenius para o modelo é de primeira ordem, almejando estabilidade numérica. (BENKOUSSAS et al., 2007)

Para avaliar se era um caso onde há um alto gradiente de temperatura interna, foi utilizado o número de Biot (Bi). Benkoussas et al. (2007) explicam que não há um consenso para um valor o qual o Bi seja suficientemente pequeno para garantir o não surgimento do gradiente de temperatura interna, já que uns estudos demonstram que deve ser menor que 0,1 e outros 0,2. Partindo deste pressuposto foi feita uma análise da amostra conforme Figura 15.

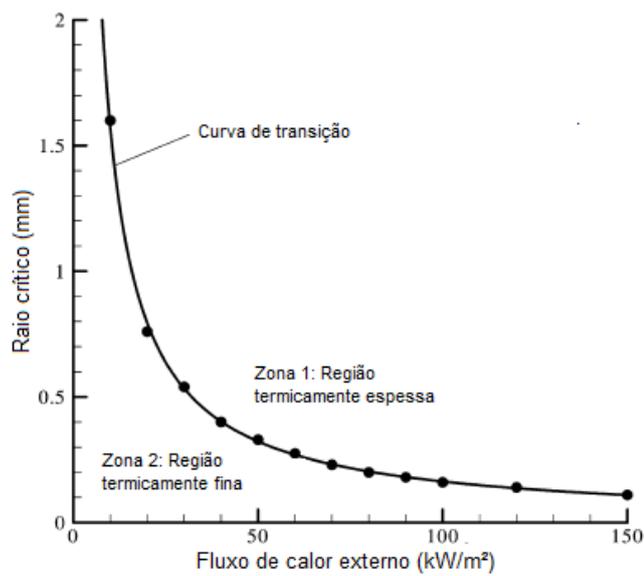


Figura 15 – Raio limite para garantir a uniformidade temperatura da partícula nas diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: adaptado de Benkoussas et al. (2007).

Foi considerado, então, que a uniformidade da temperatura interna da amostra necessitaria de valores menores ou iguais a 0,1 para o número de Bi , sendo este o limite à transição. As dimensões das partículas variaram de 1,6mm a 0,01mm. Além de partícula esférica, também foram analisadas partículas de outras formas geométricas. (BENKOUSSAS et al., 2007)

E a partir desse estudo foi concluído que: o modelo proposto estava de acordo com o caso experimental; a geometria da partícula exerce influência sobre a definição do valor limite de Bi ; 0,1 é o número de transição de Bi , para qualquer tipo de partícula; com o aumento da partícula, a pirólise começa a ser controlada pela difusão (BENKOUSSAS et al., 2007).

2.4.3 Modelagem da conversão termoquímica de uma partícula de madeira - 2010

O estudo desenvolvido por Martins, Zanoni e Macedo (2010) apresenta um modelo de conversão termoquímica, onde foi considerada a secagem e a pirólise de uma partícula

de madeira, que foi simplificado para um processo de uma reação e dois passos. Este modelo se passa em um domínio unidimensional, sendo considerado o equilíbrio térmico entre as fases. Os objetivos do trabalho foram validar o modelo de secagem e pirólise para uma partícula com uma grande quantidade de casos, a determinação de estudos com os principais adimensionais e, por fim, analisar o tempo de conversão através de um estudo paramétrico.

Foram assumidas algumas condições, entre estas estão: domínio unidimensional; determinação de uma matriz porosa onde ocorra a interface entre sólido e fluido; a transferência de calor do meio externo a partícula é dada tanto por convecção quanto por radiação; as paredes entre o forno e a fase gasosa são iguais. (MARTINS; ZANONI; MACEDO, 2010)

A validação da simulação foi através da TGA em função do tempo para os diferentes diâmetros da partículas, 8, 12 e 17 mm, comparando-as com simulações dispostas na literatura (Figura 16). (MARTINS; ZANONI; MACEDO, 2010)

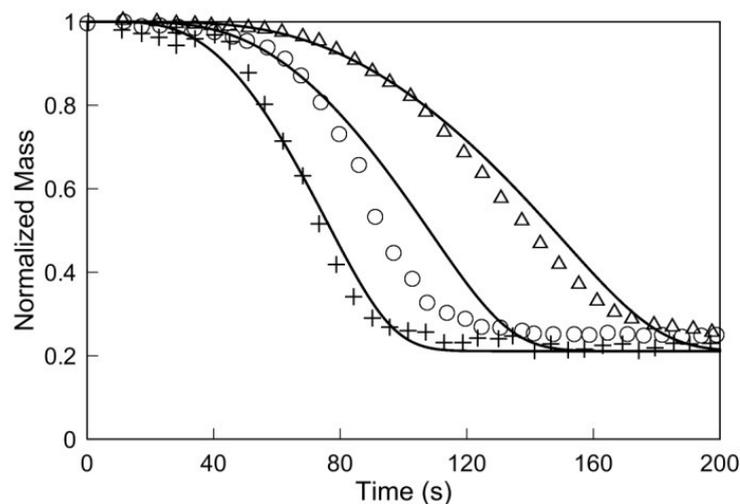


Figura 16 – Validação do modelo para diferentes diâmetros, sendo simulação proveniente do estudo (-) e simulações dispostas na literatura 8 mm (+), 12 mm (○) e 17 mm (△).

Fonte: Martins, Zanoni e Macedo (2010).

Os adimensionais de interesse considerados por Martins, Zanoni e Macedo (2010) foram: o número de Biot (Bi) definido na subseção 2.2.1; o número de pirólise (Py) que compara a condução de calor interna da matéria com a cinética química; o número de Damköhler (Da) que é a relação entre a velocidade de pirólise com a de evaporação.

Observou-se que o aumento da partícula gerava um aumento no número de Biot, resultando em um gradiente de temperatura interna da partícula que pode ser observado pela Figura 17.

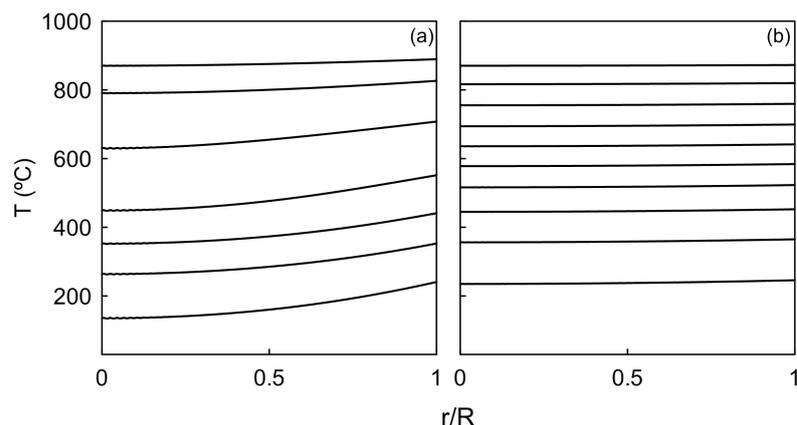


Figura 17 – Perfil de temperatura interna dentro da partícula de diâmetro (a) 0,1 mm e (b) 1 mm. Fonte: Martins, Zanoni e Macedo (2010).

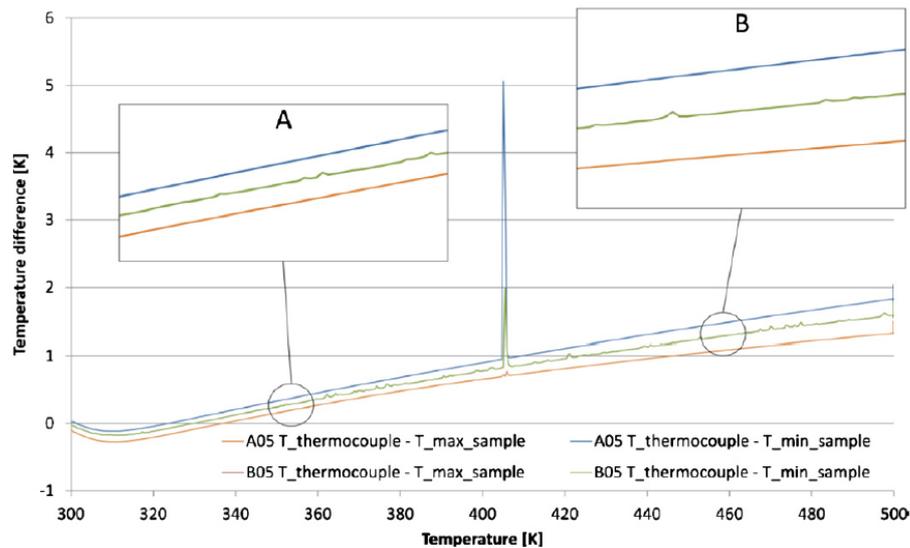
Na abscissa o valor de 1 representa a superfície da partícula e 0 o seu interior. Martins, Zanoni e Macedo (2010) observaram que para o modelo analisado os valores quando o Da atingia ou ultrapassasse os valores de 500 ocorria a sobreposição das curvas de secagem e pirólise.

Entre as conclusões citadas por Martins, Zanoni e Macedo (2010) no estudo pode-se destacar que: os valores de Da são de grande importância para a definição da sobreposição das curvas e que o aumento ou diminuição da partícula interfere diretamente neste resultado, sendo que a diminuição leva à total sobreposição. O aumento do diâmetro da partícula leva a uma diminuição do tempo de simulação, enquanto o aumento da temperatura da atmosfera leva a um aumento do custo computacional. Por fim, o aumento da partícula influencia diretamente no aumento do número de Biot.

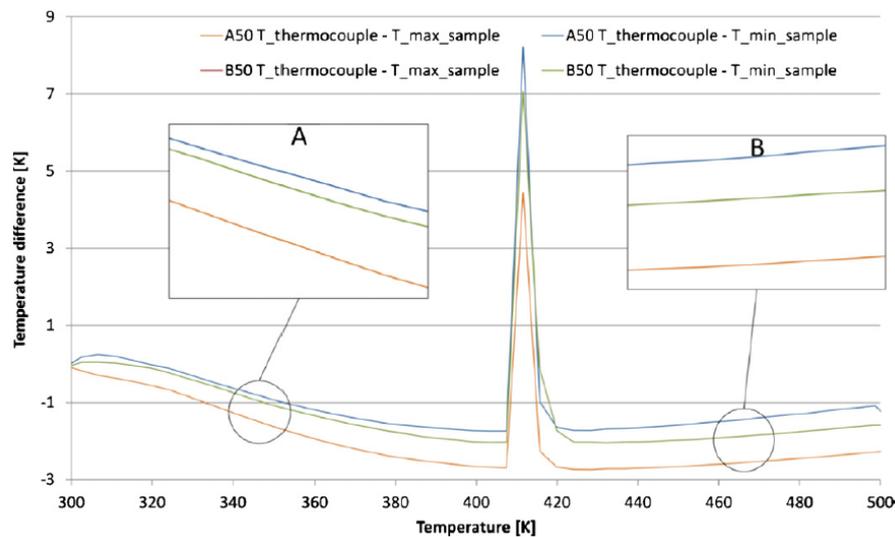
2.4.4 Análise do atraso térmico em equipamentos simulados de TGA-DSC - 2012

Em 2012, foi publicado um trabalho idealizado por Comesaña et al. (2012). Esse analisa a influência de vários parâmetros no atraso térmico que ocorre em equipamentos de TGA-DSC. Tal análise foi feita através de simulações de dois materiais, sob a influência de duas taxas de aquecimentos diferentes, 5 e 50 K/min . Além disto, os materiais possuíam todas características semelhantes, exceto a difusividade térmica, esta foi definida em dois extremos, valores muito pequenos $6,3 \cdot 10^{-9} m^2/s$ (material A) semelhantes a difusividade térmica de uma madeira e $5 \cdot 10^{-5} m^2/s$ (material B) semelhante à de um aço.

Foram geradas as análises de TGA no intervalo de 300 a 500 K. Assim, resultou nas curvas representadas na Figura 18.



(a)



(b)

Figura 18 – Taxa de aquecimento (a) 5 K/min, (b) 50 K/min.

Fonte: Comesaña et al. (2012).

Para ambos os casos, foi calculado o número de Biot, pois Comesaña et al. 2012 afirmam que, a condição de temperatura média da amostra não era suficiente para descrever o fenômeno, sendo encontrado os seguintes valores para o número de Biot, amostra A $1,06 \cdot 10^{-3}$ e amostra B $1,32 \cdot 10^{-7}$.

Comesaña et al. (2012) concluíram que: sempre há diferença de temperaturas entre o forno e a amostra; as amostras possuíam uma diferença muito pequena entre elas e devido aos valores pequenos de Bi seria possível considerá-las isotérmica; taxas de aquecimentos altas atrasaram as mudanças de fase a temperaturas mais altas, o que gerou um aumento no atraso da temperatura do forno em relação à amostra.

2.4.5 Simulação numérica da reação de desidratação térmica em uma TGA experimental - 2018

Um estudo mais recente de análise térmica foi desenvolvido por Lan et al. (2018), que realizaram uma modelagem matemática do processo de transferência de calor e massa para um experimento de TGA do sal hidratado. Teve como premissa a análise dos fatores que influenciam nas análises térmicas, em específico a TGA. Considerou que: todas as partículas fossem esféricas, que não existiria gradiente de temperatura interna nas partículas que tivessem Bi menor que 0,1 e que a pressão se manteria constante durante todo a simulação.

O trabalho utilizou o método de volumes finitos aplicado pelo programa de CFD, OpenFOAM. Foram feitas modificações no pacote simpleFOAM que é um dos *solvers* do OpenFOAM para fluidos incompressíveis e regimes turbulentos.

Para a consideração de meio poroso, cada partícula foi determinada individualmente como pode ser visto na Figura 19.

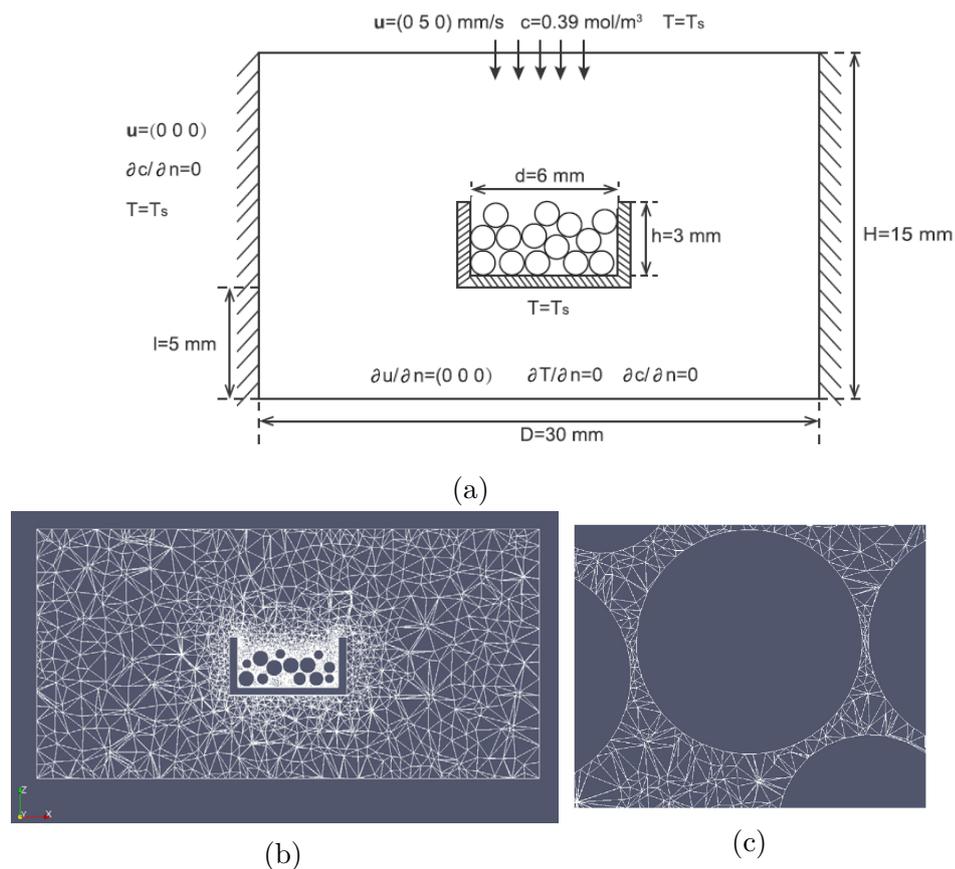


Figura 19 – (a) Desenho esquemático do analisador termogravimétrico, (b) Domínio completo, (c) Domínio com partícula em ênfase.

Fonte: Lan et al. 2018

É importante notar como há pouca importância na física do forno, foi utilizado uma malha grosseira em seu interior. Já para a área onde se encontra o cadinho, houve um alto

refinamento, com intuito de priorizar os resultados neste local Figura 19c.

Como resultado do estudo foi concluído que: para manter a uniformidade da distribuição da temperatura no interior da amostra é aconselhável que, sejam utilizadas taxas de aquecimento baixas; Para os experimentos de TGA a utilização de massa pequenas evitam a geração de grandes gradientes de temperatura internos na amostra; a existência de efeitos de auto-resfriamento na amostra devido às reações endotérmicas é relevante ao estudo de TGA.

2.5 Equações governantes

A presente seção demonstra as equações que são aplicadas em CFD para a modelagem de estudo em um analisador termogravimétrico que têm o intuito de modelar o fenômeno de combustão em um meio poroso. Desse modo, é introduzido o conceito de meio poroso, seguido do conceito de cinética química e, por fim, as equações de conservação aplicadas no *biomassGasificationFoam*, que empregam os conceitos de meio poroso e cinética química.

2.5.1 Meio poroso

Um meio poroso pode ser definido como uma matriz onde partículas sólidas possuem vazios preenchidos por fluido. Duas características importantes são analisadas no meio poroso, a porosidade do meio e a sua permeabilidade, como mostra a Equação 2.3 (CHEN, 2006).

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_t} \quad (2.3)$$

Na qual, ϵ representa a porosidade, que é definida pela relação dos volumes dos poros V_p e pelo volume total V_t do meio. Quando a porosidade ultrapassa o valor de 0,5, significa que a atmosfera é predominantemente poroso, enquanto valores menores indicam uma atmosfera predominantemente preenchido por partículas sólidas (CHEN, 2006).

Para descrever o escoamento de um fluido através de um meio poroso, Darcy desenvolveu a Equação 2.4, conhecida como equação de Darcy.

$$U = \frac{k}{\mu}(\nabla P - \rho g) \quad (2.4)$$

Sendo a permeabilidade k é uma propriedade que depende da geometria do meio poroso, μ é a viscosidade dinâmica do fluido, ∇P gradiente de pressão, ρ massa específica e g a gravidade. Um detalhe a respeito da permeabilidade é que dois meios com a mesma porosidade podem possuir permeabilidades diferentes. (MAIOLI, 2016a)

2.5.2 Cinética química

A cinética química que é um campo da físico-química, é a área da química responsável pelas taxas ou velocidades na qual as reações acontecem (BROWN et al., 2012; TURNS, 2013). A velocidade de reação pode ser definida como a mudança na concentração de um composto que ocorre durante o tempo. Sendo expressa como a taxa onde o reagente A' desaparece ou a taxa que surge um produto C (Equação 2.5)(BROWN et al., 2012).



A equação demonstra como a velocidade de reação (ω) depende das concentrações dos reagentes e pode ser expressa como Equação 2.6. Tal equação é conhecida como lei de velocidade (*rate law*) (BROWN et al., 2012; TURNS, 2013).

$$\omega = k[A']^m[B]^n \quad (2.6)$$

Na qual k é a constante de velocidade, A' e B representam reagentes e m e n a ordem da reação. O aumento da velocidade de reação quase nunca evolui de forma linear com a temperatura. Devido a este fato, foi proposto por Arrhenius a Equação 2.7, hoje conhecida em sua homenagem como a Equação de Arrhenius (BROWN et al., 2012):

$$k = Ae^{-Ea/R'T} \quad (2.7)$$

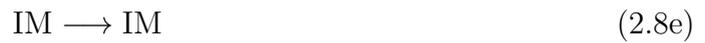
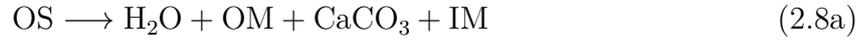
Nesta equação, Ea representa a energia de ativação, R' constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e A o fator pré-exponencial.

2.5.2.1 Aplicação da cinética química

Segundo Basu (2010) gaseificação de uma biomassa inclui alguns passos básicos, a secagem, pirólise, combustão dos gases, vapores ou carvão e a gaseificação ou decomposição dos produtos. O processo de gaseificação pode ocorrer em meio a três atmosferas, com ar, oxidante ou inerte.

Zanoni et al. (2010) e Zanoni, Massard e Martins (2012) se propuseram através do algoritmo de Levenberg-Marquardt realizar a estimação dos parâmetros cinéticos que envolvem o mecanismo de pirólise (ZANONI et al., 2010) e combustão (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012) de uma análise termogravimétrica do xisto betuminoso. Através desse algoritmo chegou nos valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e a ordem da reação do mecanismo proposto no experimento de Martins (2008). Através dos dados experimentais de Martins (2008) foi validado as energias de ativação para o xisto betuminoso em atmosfera inerte e oxidante para taxas de aquecimento de 3 e 10 K/min.

Para a aplicação da cinética química, foi utilizado o mesmo mecanismo validado por Zanoni et al. (2010), o qual representa os processos de secagem (Equação 2.8b), pirólise (Equação 2.8c) e descarbonatação (Equação 2.8d) do xisto betuminoso em uma atmosfera inerte.



Nestas reações químicas, OS é xisto betuminoso (*OilShale*), OM é matéria orgânica (*OrganicMatter*), IM é matéria inerte (*InertMatter*), VM é voláteis (*VolatileMatter*) e FC é carbono fixo (*FixedCarbon*).

As equações da cinética da secagem, pirólise e descarbonatação estão descritas na Equação 2.9 abaixo.

$$\frac{dY_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -k_1(Y_{\text{H}_2\text{O}})^{n_1} \quad (2.9a)$$

$$\frac{dY_{\text{OM}}}{dt} = -k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} \quad (2.9b)$$

$$\frac{dY_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = (\theta)k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} \quad (2.9c)$$

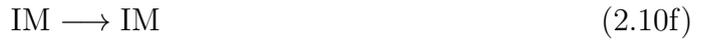
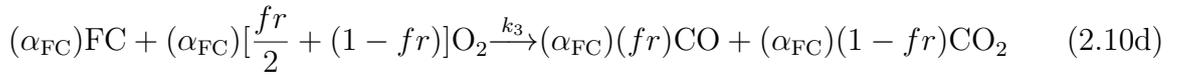
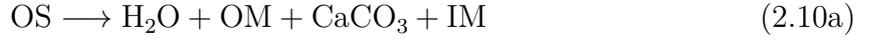
$$\frac{dY_{\text{FC}}}{dt} = (1 - \theta)k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} \quad (2.9d)$$

$$\frac{dY_{\text{CaO}}}{dt} = (\alpha)k_3(Y_{\text{CaCO}_3})^{n_3} \quad (2.9e)$$

$$\frac{dY_{\text{CO}_2}}{dt} = -(1 - \alpha)k_3(Y_{\text{CaCO}_3})^{n_3} \quad (2.9f)$$

Para a atmosfera oxidante, o mecanismo reduzido foi definido com quatro reações, passando pelos processos de secagem (Equação 2.10b), pirólise (Equação 2.10c), oxidação

(Equação 2.10d) e descarbonatação (Equação 2.10e) do xisto betuminoso. (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012)



Nesse mecanismo o composto VM foi desmembrado em óleo (Oil), hidrocarbonetos leves no caso utilizado apenas metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Além disso surgiu a oxidação devido à atmosfera oxidante, resultando na reação k_3 (Equação 2.10d).

As equações da cinética da secagem, pirólise, oxidação e descarbonatação estão descritas na Equação 2.11. (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012)

$$\frac{dY_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -k_1(Y_{\text{H}_2\text{O}})^{n_1} \quad (2.11a)$$

$$\frac{dY_{\text{OM}}}{dt} = -k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} \quad (2.11b)$$

$$\frac{dY_{\text{Oil}}}{dt} = (\alpha_{\text{Oil}})k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} \quad (2.11c)$$

$$\frac{dY_{\text{CH}_4}}{dt} = (\alpha_{\text{CH}_4})k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} \quad (2.11d)$$

$$\frac{dY_{\text{FC}}}{dt} = (\alpha_{\text{FC}})k_2(Y_{\text{OM}})^{n_2} - (\alpha_{\text{FC}})k_3P_{\text{O}_2}(Y_{\text{FC}})^{n_3}(Y_{\text{O}_2})^{n_4} \quad (2.11e)$$

$$\frac{dY_{\text{O}_2}}{dt} = -(\alpha_{\text{FC}})\left[\frac{fr}{2} + (1 - fr)\right]k_3P_{\text{O}_2}(Y_{\text{FC}})^{n_3}(Y_{\text{O}_2})^{n_4} \quad (2.11f)$$

$$\frac{dY_{CO}}{dt} = (\alpha_{CO})k_2(Y_{OM})^{n_2} + (\alpha_{FC})(fr)k_3P_{O_2}(Y_{FC})^{n_3}(Y_{O_2})^{n_4} \quad (2.11g)$$

$$\frac{dY_{CO_2}}{dt} = (\alpha_{CO})k_2(Y_{OM})^{n_2} + (\alpha_{FC})(1 - fr)k_3P_{O_2}(Y_{FC})^{n_3}(Y_{O_2})^{n_4} + (1 - \gamma)k_4(Y_{CaCO_3})^{n_4} \quad (2.11h)$$

$$\frac{dY_{CaCO_3}}{dt} = -k_4(Y_{CaCO_3})^{n_4} \quad (2.11i)$$

$$\frac{dY_{CaO}}{dt} = (\gamma)k_4(Y_{CaCO_3})^{n_4} \quad (2.11j)$$

Deve-se notar que surge o termo P_{O_2} tido como pressão parcial do oxigênio. Para o caso atual analisado, ele foi mantido a 101,325 kPa, ou seja, a pressão interna do forno é constante durante todo a simulação. (ZANONI; MASSARD; MARTINS, 2012)

O cálculo da variação da fração molar, é dado pelo somatório dos compostos iniciais e compostos sólidos finais, conforme pode ser visto na Equação 2.12

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dY_{H_2O}}{dt} + \frac{dY_{OM}}{dt} + \frac{dY_{FC}}{dt} + \frac{dY_{CaCO_3}}{dt} + \frac{dY_{CaO}}{dt} + Y_{IM} \quad (2.12)$$

2.5.3 Equações de conservação

As equações governantes definidas por Kwiatkowski et al. (2014) no *solver biomassGasificationFoam* para a fase gasosa são as equações da quantidade de movimento (Equação 2.13), da continuidade (Equação 2.14), da conservação das espécies (Equação 2.15) e da conservação da energia (Equação 2.16). Para a fase sólida são definidas as equações da conservação das espécies (Equação 2.17) e conservação da energia (Equação 2.18).

Os termos presentes na parte esquerda são normais à modelagem de fluxo de gás ou transferência de calor para um sólido. Já os termos da direita, são os termos fonte da estrutura porosa da biomassa, reações químicas e conversões térmicas (KWIATKOWSKI et al., 2014).

A equação da quantidade de movimento (Equação 2.13) tem o primeiro termo como a taxa de aumento da velocidade, o segundo sendo taxa específica do fluido de saída, o terceiro como taxa de variação de pressão, já o quarto é a taxa de diminuição da viscosidade dinâmica em função da velocidade. Para o lado direito da equação tem-se o tensor de resistência viscosa relacionado com a Lei de Darcy.

$$\frac{\partial \gamma \rho^G u}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^G u u) + \nabla p - \nabla \cdot (\mu \nabla u) = (1 - \gamma) K \mu u \quad (2.13)$$

Sendo γ é dado por $(1 - \epsilon)$ representando o meio poroso, a massa específica é ρ , u a velocidade, μ a viscosidade dinâmica, K é o tensor de resistência viscosa no meio poroso. O subscrito i representa todas as espécies gasosas envolvidas, de modo que os subscritos *evap*, *piro*, *gaseif* são as reações de evaporação, pirólise, combustão e gaseificação respectivamente. O sobrescrito G representa a fase gasosa.

A equação da continuidade (Equação 2.14) tem o primeiro termo definido como a taxa de variação de massa em função do tempo, enquanto o segundo, a taxa específica de massa que sai do volume de controle. O lado direito da equação representa a variação de massa através das reações químicas enquanto que R representa a taxa de reação para as espécies gasosas.

$$\frac{\partial \gamma \rho^G}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^G u) = \sum_{i=1} (R_i^{G_{evap}} + R_i^{G_{piro}} + R_i^{G_{gaseif}}) \quad (2.14)$$

A equação da conservação para a fase gasosa (Equação 2.15) tem como o primeiro termo a taxa de variação de massa da espécie, o segundo e o terceiro representam a taxa de decréscimo de massa através da convecção e difusão respectivamente. O lado direito possui o aumento de massa das espécies i através do termo fonte ω e as taxas de reação da espécie i . Na qual, Y fração mássica, D coeficiente de difusão, ω velocidade de reação.

$$\frac{\partial \gamma \rho^G Y_i^G}{\partial t} + \nabla (\rho^G u Y_i^G) - \nabla \cdot (\rho^G D \nabla Y_i^G) = \omega_i^G + R_i^{G_{evap}} + R_i^{G_{piro}} + R_i^{G_{gaseif}} \quad (2.15)$$

A equação da conservação de energia para a fase gasosa (Equação 2.15) tem o primeiro termo do lado esquerdo da equação como a taxa de variação entálpica, o segundo e o terceiro termo como taxa de diminuição de entalpia através da convecção e difusão respectivamente. Para o lado direito a taxa de variação de entalpia devido as reações químicas, termo fonte de diferença de temperatura entre as fases através da área superficial, energia requerida para atingir a temperatura do gás e por fim o termo fonte do aumento da entalpia por meio da radiação.

$$\frac{\partial \gamma \rho^G C_i^G T^G}{\partial t} + u \cdot (\nabla \rho^G C_i^G T^G) - \nabla \cdot ((1 - \gamma) k^G \nabla T^G) = \sum_{i=1} \omega_i^G h_{f_i}^G - \alpha \sum (T^G - T^S) - \Gamma + S^{G_{rad}} \quad (2.16)$$

Nesta equação se tem: C representando calor específico, T temperatura, k condutividade térmica, h_f entalpia de formação, α coeficiente de transferência de calor, \sum área superficial específica, Γ energia requerida para atingir a temperatura do gás, S o aumento de entalpia a partir da radiação. O sobrescrito S representa a fase sólida.

A equação da conservação de espécies para a fase sólida (Equação 2.17) é análoga a equação para a fase gasosa (Equação 2.15). Porém, sem os termos convectivos, difusivos e termo fonte de aumento de massa que não há a necessidade de recalcula-los.

$$\frac{\partial}{\partial t}(Y_k^S \rho^S) = R_k^{G_{piro}} + R_k^{G_{gaseif}} + R_k^{G_{comb}} \quad (2.17)$$

Sendo que o subscrito k representa as espécies sólidas na reação e $comb$ a reação de combustão da biomassa.

A equação da conservação de energia para a fase sólida pode ser observado pela Equação 2.18.

$$\frac{\partial \rho^S C_k^S T^S}{\partial t} - \nabla \cdot (\gamma k^S \nabla T^S) = \alpha \sum (T^G - T^S) + H_r + S^{S_{rad}} \quad (2.18)$$

Essa equação possui analogia com a equação da fase sólida (Equação 2.16) com o subscrito rad representando radiação. Mas, neste caso, surge o termo fonte de entalpia de reação H_r , que pode ser calculado através de duas diferentes abordagens, sendo a primeira a variação de massa em cada composto (Equação 2.19).

$$H_r = \sum_s \Delta m_s h_{fs} + \Delta m_p h_{fp} \quad (2.19)$$

As características inerentes aos gases e sólidos utilizados nas equações de conservação estão definidos nas equações (Equação 2.20), sendo eles a densidade ρ^G (Equação 2.20a), o calor específico do gás c^G (Equação 2.20b), condutividade térmica do gás k^G (Equação 2.20c) a viscosidade μ^G (Equação 2.20d), a difusividade D^G (Equação 2.20e), o calor específico do sólido c^S (Equação 2.20f) e a condutividade do sólido k^S (Equação 2.20g).

$$\rho^G = \sum_i \rho_i^G \quad (2.20a)$$

$$c^G = \sum_i c_i^G \quad (2.20b)$$

$$k^G = \sum_i Y_i^G k_i^G \quad (2.20c)$$

$$\mu^G = \sum_i \mu_i^G \quad (2.20d)$$

$$D^G = \sum_i D_i^G \quad (2.20e)$$

$$c^S = \sum_k Y_k^S c_k^S \quad (2.20f)$$

$$k^S = \frac{\sum_k k_k^S \frac{Y_k^S}{\rho_k^S}}{\sum_k \frac{Y_k^S}{\rho_k^S}} \quad (2.20g)$$

2.6 biomassGasificationFoam

O *biomassGasificationFoam* é um *solver* desenvolvido por Kwiatkowski et al. (2014) que tem como a principal função a modelagem dos processos de gaseificação de biomassa em leito-fixo. Este *solver* é introduzido ao programa de CFD gratuito chamado OpenFOAM. Devido ao OpenFOAM ser um programa de código livre, que utiliza a linguagem C++ orientada por objeto, foi um dos facilitadores para o desenvolvimento do *biomassGasificationFoam* em sua estrutura (KWIATKOWSKI et al., 2014).

Kwiatkowski et al. (2014) notaram que os atuais *solvers* ofertados pelo OpenFOAM não eram úteis para a gaseificação de biomassa. Um *solver* apenas servia para processos sólidos, outro apenas para reações em processos gasosos e até um para leito fluidizado, embora nenhum deles pudesse ser utilizado para a gaseificação de biomassa em leito fixo. O objetivo principal de Kwiatkowski et al. (2014) era aumentar a capacidade do OpenFOAM, introduzindo modelos que fizessem a interação entre a fase gasosa e a fase líquida. Um ponto alto do estudo é a implementação do meio poroso.

Assim surgiu o *biomassGasificationFoam*, baseado no *solver* transiente chamado de *reactingFoam* da biblioteca do OpenFOAM para reações químicas em fluxo laminar ou turbulento. Foi implementado com base no *reactingFoam* a reação em meio poroso, já que o mesmo não previa a reação em fase sólida. Para isso, foram adicionadas as equações de conservação de massa nos sólidos a conservação de energia. Foi prevista a absorção por radiação da superfície da biomassa. Em seu código foram previstos no meio poroso e ao redor, um fluxo transiente e a transferência de calor entre gases e sólidos. Implementaram também a possibilidade da definição das propriedades termoquímicas da biomassa, a customização dos mecanismos cinéticos da pirólise e da gaseificação (KWIATKOWSKI et al., 2014).

Utilizou-se de um experimento de TGA para validar o *solver biomassGasificationFoam*, cujo iniciava-se a amostra a $300K$ e era submetida a uma taxa de aquecimento de $10 K/min$. Como condição final do experimento, foi utilizada a temperatura de $1300 K$. A atmosfera do experimento é inerte, de modo que não houve reações de oxidação durante a validação. Foi tomado um domínio cúbico de $512mm^3$, sendo $8mm$ em cada direção. Este domínio foi dividido em uma malha de $20 \times 20 \times 20$, totalizando 8000 células. O resultado dessa validação é apresentado na Figura 20.

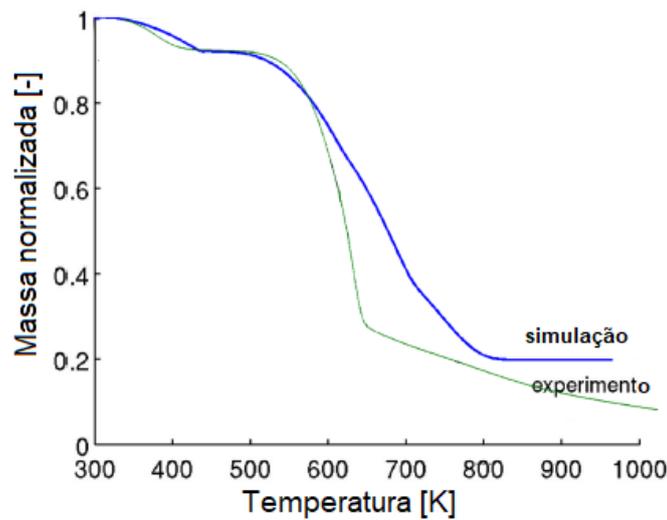


Figura 20 – Validação do *biomassGasificationFoam*
Fonte: adaptado de Kwiatkowski et al. (2014).

É importante notar que para a oxidação e para pirólise, a simulação possui um erro muito pequeno, aproximando-se bastante da curva experimental. Quando se analisa a descarbonatação, percebe-se que a reação ocorreu de forma mais lenta. Kwiatkowski et al. (2014) afirmam que essas discrepâncias são em função da imperfeição e da extremamente simplificada cinética da pirólise em conjunto com a grande variedade de composição de madeiras, o que dificulta a determinação exata das propriedades.

O *biomassGasificationFoam* é um *solver* novo, desenvolvido em 2014, e muito específico, pois a sua aplicação é exclusiva ao programa OpenFOAM e aplicado em processos de gaseificação em leito-fixado. Devido a estes aspectos, não está bem difundido a sua utilização na literatura. Existem alguns estudos que contribuíram em sua aplicação neste trabalho.

Barbosa (2014) desenvolveu uma modelagem numérica em uma caldeira residencial através do OpenFOAM utilizando o *solver biomassGasificationFoam*. Teve como objetivo a otimização das condições do funcionamento das caldeiras. Em sua modelagem utilizou como combustível madeira com diferentes propriedades cinéticas. Em suas análises não foi capaz de manter o combustível em combustão, em momentos que cessava a ignição forçada da biomassa era cessado também o processo de combustão. Com isto concluiu que o *solver* não se mostrava adequado para o estudo e mesmo realizando variações nos parâmetros de entrada não era capaz de modelar o fenômeno.

Maioli (2016b) propôs a utilização do *solver biomassGasificationFoam* para uma modelagem numérica do leito-fixado do experimento realizado por (MARTINS, 2008), através do programa OpenFOAM. Em seu trabalho foi bastante abordada a aplicação do *solver* assim como o programa OpenFOAM. Demonstrou que a utilização do *solver* mostra resultados semelhantes aos encontrados na literatura e concluiu sugerindo alterações em

seu código fonte.

Maioli (2016a) também realizou um estudo numérico do processo de combustão smoldering em leito-fixo e realizou uma análise paramétrica. Para isso utilizou o *solver biomassGasificationFoam* e o OpenFOAM para modelar o experimento de Martins (2008) em leito-fixo. A análise paramétrica envolvia a variação de parâmetros como: a velocidade de entrada no leito e a porosidade do material. Por fim apontou que os estudos paramétricos propostos pouco influenciaram nos resultados e que a utilização do *solver* para o caso analisado se mostrou adequada.

3 Metodologia

Este capítulo tem o intuito de descrever como foi desenvolvido o estudo, introduzindo o local onde o estudo se passa, bem como demonstra quais os parâmetros utilizados, quais as condições impostas e como foram aplicados os conhecimentos teóricos para gerar os resultados. Dessa forma, esta organização prevê uma sequência lógica e estruturada.

3.1 Descrição do problema

O estudo se passa dentro do forno de um analisador termogravimétrico, no qual fez-se análise do processo de conversão termoquímica do xisto betuminoso. Foi realizado através do programa de CFD OpenFOAM utilizando o *solver biomassGasificationFoam* para simular uma TGA que passou por todos os processos, desde a secagem até a descarbonatação. Foram analisados quatro seguintes casos:

- a) Atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de $3 K/min$;
- b) Atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de $10 K/min$;
- c) Atmosfera oxidante ($N_2 + O_2$) e taxa de aquecimento de $3 K/min$;
- d) Atmosfera oxidante ($N_2 + O_2$) e taxa de aquecimento de $10 K/min$;

Nos casos em que o gás de entrada é inerte, a porção gasosa do domínio e a entrada de gás são compostas somente por nitrogênio. Já para a condição de atmosfera oxidante, considera-se uma atmosfera que se aproxima da atmosfera terrestre, caracterizada por 76,7% de nitrogênio (N_2) e 23,3% de oxigênio (O_2). Nos casos (a) e (b) ocorrerem os processos de secagem, pirólise e descarbonatação. Já para os casos (c) e (d) que se encontram em atmosfera oxidante, ocorrerá todos os processos da atmosfera inerte com o acréscimo da oxidação. Para realizar a validação da simulação utilizando o *biomassGasificationFoam* para os quatro casos foi necessário seguir os itens:

1. Utilizar as condições imposta na análise termogravimétrica experimental elaborada por Martins (2008), utilizando o xisto betuminoso em atmosfera oxidante e inerte com duas diferentes taxas de aquecimento, $3 K/min$ e $10 K/min$;
2. Basear no estudo de Kwiatkowski et al. (2014), usando o mesmo domínio, tipos de pré-condicionadores e tolerâncias;

3. Aplicar os parâmetros de Arrhenius, ou seja, a energia de ativação das reações E_a , fator pré-exponencial A e ordem da reação n cujo os valores foram estimados por Zanoni et al. (2010) e Zanoni, Massard e Martins (2012) utilizando do algoritmo de Levenberg-Marquardt para o experimento de Martins (2008) .

Após a determinação dos itens segue-se o fluxograma global (Figura 21). O primeiro passo é o pré-processamento. Este consiste em mesclar os dados experimentais de Martins (2008) (caixas laranja) para as propriedades do material, as condições físicas que são a união dos dados de Martins (2008) com as utilizadas por Kwiatkowski et al. (2014) (caixa azul) e, por fim, as propriedades químicas do material. Neste caso, exclusivamente os parâmetros da cinética química, estimados por Zanoni et al. (2010) e Zanoni, Massard e Martins (2012) (caixa amarela).

As caixas verdes representam o caminho o qual esse trabalho trilhou. As linhas sólidas representam um fluxo direto, que demonstra a sequência seguida, mantendo-se o mesmo trabalho. As linhas tracejadas pequenas (- -) representam um fluxo indireto, no qual há troca de informação entre trabalhos. Por fim, as linhas tracejadas largas (- -) determinam em qual parte do processo de simulação se encontra cada etapa.

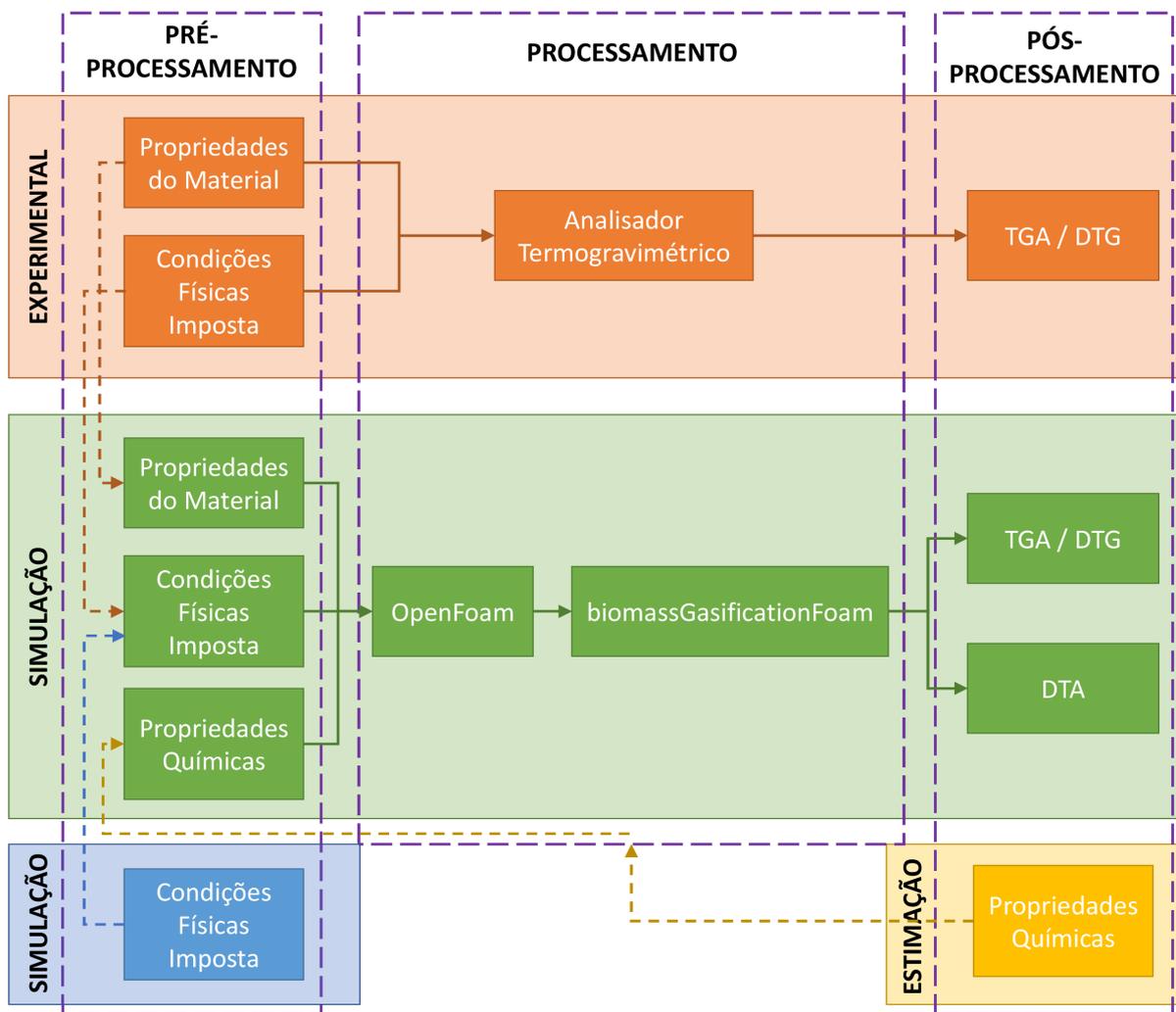


Figura 21 – Fluxograma global.

O próximo passo é o processamento. Para este, foi utilizado o programa de CFD OpenFOAM juntamente ao *solver biomassGasificationFoam* para o desenvolvimento da simulação. Para processar os dados utilizou-se um processador Intel I5 2,4 Ghz, sendo todos os 4 núcleos provenientes deste processador utilizados. Apesar do laboratório LFTC lotado na UFES possuir um total de 60 núcleos, o *solver biomassGasificationFoam* não conseguiu ultrapassar 8 núcleos, por motivos desconhecidos. O último passo do fluxograma global é o pós-processamento, que consiste na geração das análises de dados para a validação dos resultados.

3.2 Parâmetros espaciais

O domínio foi mantido o mesmo analisado por Kwiatkowski et al. (2014) demonstrado na Figura 22, que estudou a TGA para a madeira em um domínio $0,008m$ em cada direção totalizando um volume é de $5,12 \cdot 10^{-7}m^3$. Além disso, utilizou-se uma malha estruturada

composta por elementos cúbicos. A malha é definida a partir da divisão das paredes por 20 células ($20 \times 20 \times 20$), o que resulta em uma malha com 8000 células.

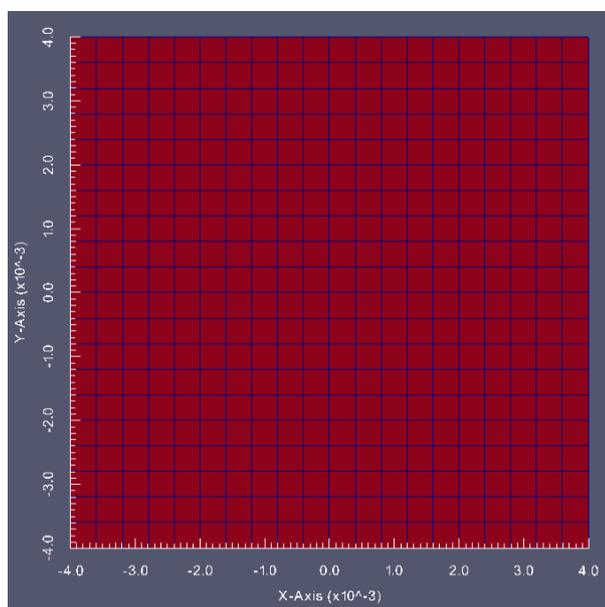


Figura 22 – Domínio externo malhado

Tal domínio possui duas diferentes regiões, um domínio “externo” e um domínio “interno”, os quais podem ser observados na Figura 23

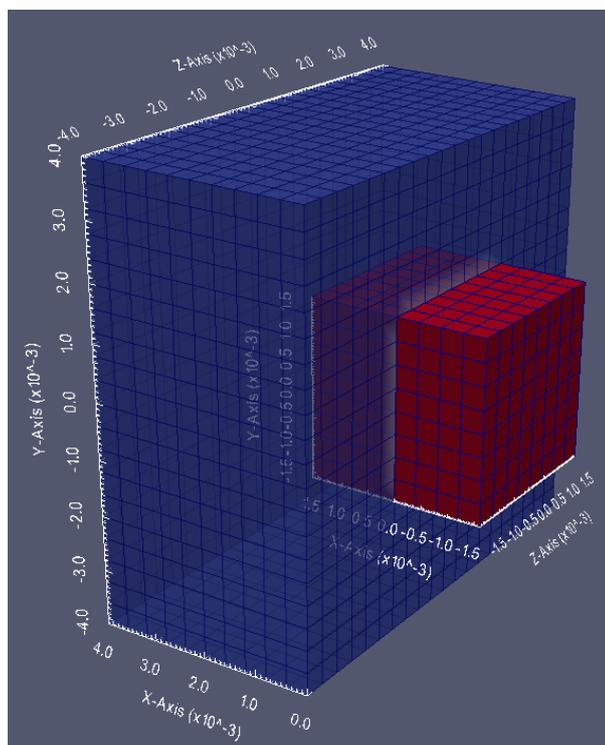


Figura 23 – Domínio com corte, no volume gasoso, plano YZ em $x = 0$. Gás (azul), massa (vermelho)

No domínio externo, que representa o espaço vazio dentro do forno do analisador termogravimétrico, faz-se presente apenas a fase gasosa, que é representada ou pela mistura ar ($N_2 + O_2$) ou por N_2 nas condições iniciais. O domínio interno, possui duas fases, gasosa e sólida, sendo a sua fase sólida a biomassa em análise, o xisto betuminoso. O domínio interno tem as seguintes dimensões: $0,0032m$ e um volume de $3,2768 \cdot 10^{-8}m^3$, constituindo uma malha ($8 \times 8 \times 8$).

3.3 Condições iniciais, condições de contorno e critério de parada

Para a geração da simulação, é necessária a definição de algumas condições. São elas: as condições iniciais, as condições de contorno e as condições finais ou de parada. Essas condições têm como finalidade determinar como se inicia o problema e aonde se pretende chegar com ela. Foram definidas as seguintes condições iniciais em $t = 0$ (Tabela 1)

Tabela 1 – Condições iniciais para cada um dos casos analisados.

Caso	Atmosfera	Temperatura	Velocidade	Pressão
Caso a	Inerte [N_2]	300 [K]	0 [m/s]	101,325 [kPa]
Caso b	Inerte [N_2]	300 [K]	0 [m/s]	101,325 [kPa]
Caso c	Oxidante [Ar]	300 [K]	0 [m/s]	101,325 [kPa]
Caso d	Oxidante [Ar]	300 [K]	0 [m/s]	101,325 [kPa]

Vale ressaltar que, para as condições de contorno, é necessário definir onde estão dispostas cada uma delas no espaço (Figura 24) e a partir desta definição aplicar as condições de contorno.

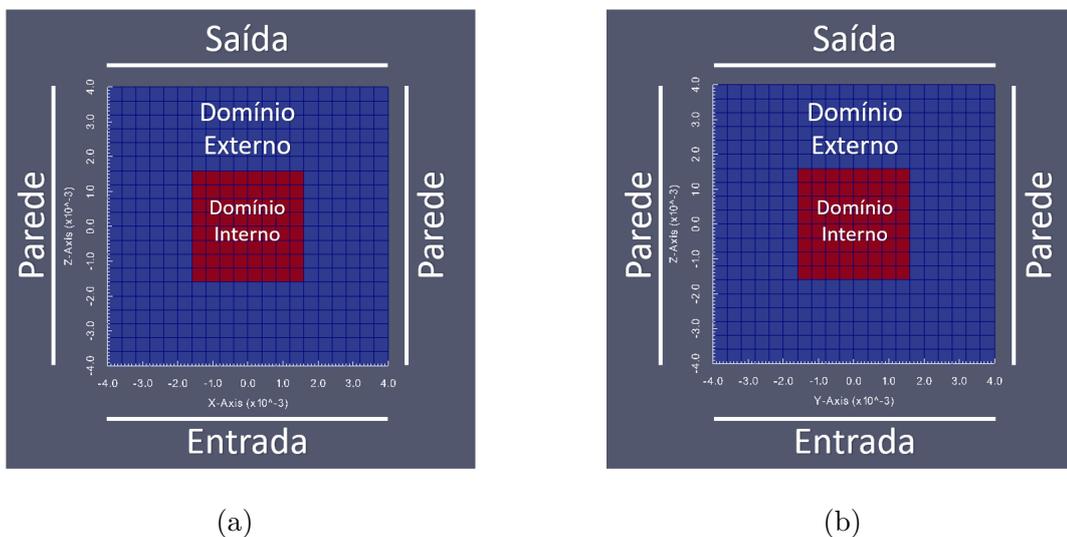


Figura 24 – (a) Domínio em corte no plano XZ em $y = 0$, (b) Domínio em corte no plano YZ em $x = 0$

Dessa forma, a condição de contorno de entrada foi definida de acordo com a Tabela 2, esta condição é representa a entrada do fluido aquecido no domínio $\vec{u} = (0, 0, 0.01) \text{ m/s}$ com taxa de aquecimento de 3 ou 10 K/min dependendo do caso analisado. A condição de contorno de entrada fica localizado no plano XY em $z = -4 \text{ mm}$.

Tabela 2 – Condições de contorno de entrada para cada um dos casos analisados.

Caso	Atmosfera	Temperatura	Velocidade	Pressão
Caso a	Inerte [N ₂]	$300 + 3 \cdot t \text{ [K/min]}$	$0,01 \text{ [m/s]}$	$101,325 \text{ [kPa]}$
Caso b	Inerte [N ₂]	$300 + 10 \cdot t \text{ [K/min]}$	$0,01 \text{ [m/s]}$	$101,325 \text{ [kPa]}$
Caso c	Oxidante [Ar]	$300 + 3 \cdot t \text{ [K/min]}$	$0,01 \text{ [m/s]}$	$101,325 \text{ [kPa]}$
Caso d	Oxidante [Ar]	$300 + 10 \cdot t \text{ [K/min]}$	$0,01 \text{ [m/s]}$	$101,325 \text{ [kPa]}$

As condições de contorno de parede por sua vez, estão localizadas no plano XZ em $y = -4 \text{ mm}$ e $y = 4 \text{ mm}$ e no plano YZ em $x = -4 \text{ mm}$ e $x = 4 \text{ mm}$. Nesta condição de contorno é considerado um aquecimento, mesma taxa de aquecimento definida na condição de entrada. Diferente da condição de contorno de entrada, na condição de contorno de parede não ocorre módulo de velocidade, ou seja, condição a não escorregamento como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de contorno na parede para cada um dos casos analisados.

Caso	Temperatura	Velocidade	Pressão
Caso a	$300 + 3 \cdot t \text{ [K/min]}$	0 [m/s]	Gradiente Nulo
Caso b	$300 + 10 \cdot t \text{ [K/min]}$	0 [m/s]	Gradiente Nulo
Caso c	$300 + 3 \cdot t \text{ [K/min]}$	0 [m/s]	Gradiente Nulo
Caso d	$300 + 10 \cdot t \text{ [K/min]}$	0 [m/s]	Gradiente Nulo

Já para a condição de contorno de saída disposta no plano XY em $z = 4 \text{ mm}$, aplicou-se a condição de contorno de Neumann. Desse modo, não foram definido valores e sim um gradiente. Neste caso então, foi utilizado o gradiente nulo para a temperatura, a velocidade e a pressão.

Para o critério de parada foi definido por tempo final, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de parada da simulação.

Caso	Tempo
Caso a	17500 [s]
Caso b	4800 [s]
Caso c	17500 [s]
Caso d	4800 [s]

Onde a temperatura final para os casos em que a simulação vai até 17500 segundos é de 1175 K e, para os casos 4800 segundos, é de 1100 K . Esses valores foram definidos de forma a acompanhar os resultados obtidos experimentalmente por Martins (2008). Lembrando que, esta temperatura corresponde a temperatura de aquecimento, não a temperatura dentro do forno ou a temperatura do sólido.

3.4 Material analisado

O presente estudo reproduz as características do material analisado por Martins (2008) que analisou o xisto betuminoso, obtido na mina de Timahdit, localizada em Middle Atlas, Marrocos. O material foi recebido em um bloco de 400 kg, cuja preparação foi realizada para o estudo, transformando-o em grãos. Os grãos do experimento variaram de 500 a 1000 μm de diâmetro como observado na Figura 25 (MARTINS, 2008).

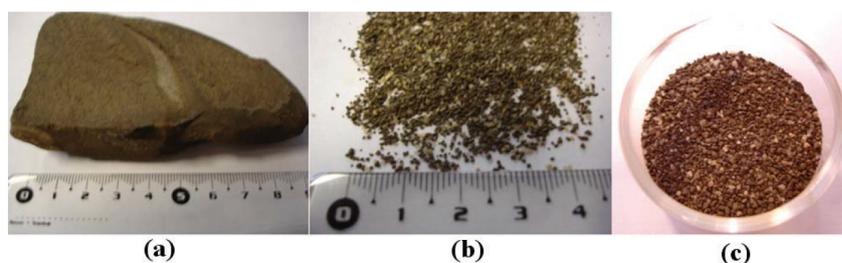


Figura 25 – (a) Bloco de xisto betuminoso, (b) xisto triturado, (c) mistura xisto e areia.
Fonte: Martins (2008)

3.5 Parâmetros físico-químicos

Para a análise foi simulado um bloco de xisto betuminoso de massa específica de 2324 kg/m^3 gerando no experimento uma massa de 30,04 mg a uma porosidade de 47% que se aproxima das condições experimentais utilizadas por Martins (2008) em sua TGA. Os experimentos produzidos por Martins (2008) chegaram à composição do xisto dispostos na Tabela 5, os quais foram utilizados na simulação.

Tabela 5 – Composição do xisto betuminoso.

Composição	%
Umidade ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)	0,83
Matéria Orgânica (OM)	16,84
Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	34,60
Matéria Inerte (IM)	47,73

Os dados de propriedades físicas dos gases foram obtidos por meio de uma lista disponibilizada pelo Laboratório de Cinética Química do Instituto de Química da Universidade Eötvös Loránd¹. Tal lista é compatível com o formato CHEMKIN, que é um dos formatos utilizados no OpenFOAM (MAIOLI, 2016b). As massas específicas dos sólidos e líquidos foram determinadas a partir do peso molecular. Nos casos em que são considerados um composto químico, como é o caso da OM, foram estimados os valores de massa específica que mais se aproximasse à realidade.

3.6 Análise do erro

Após a definição de todos os parâmetros iniciais de pré-processamento, inicia-se a segunda etapa. Essa etapa pode ser observada pela matriz de decisão 1 (Figura 26).

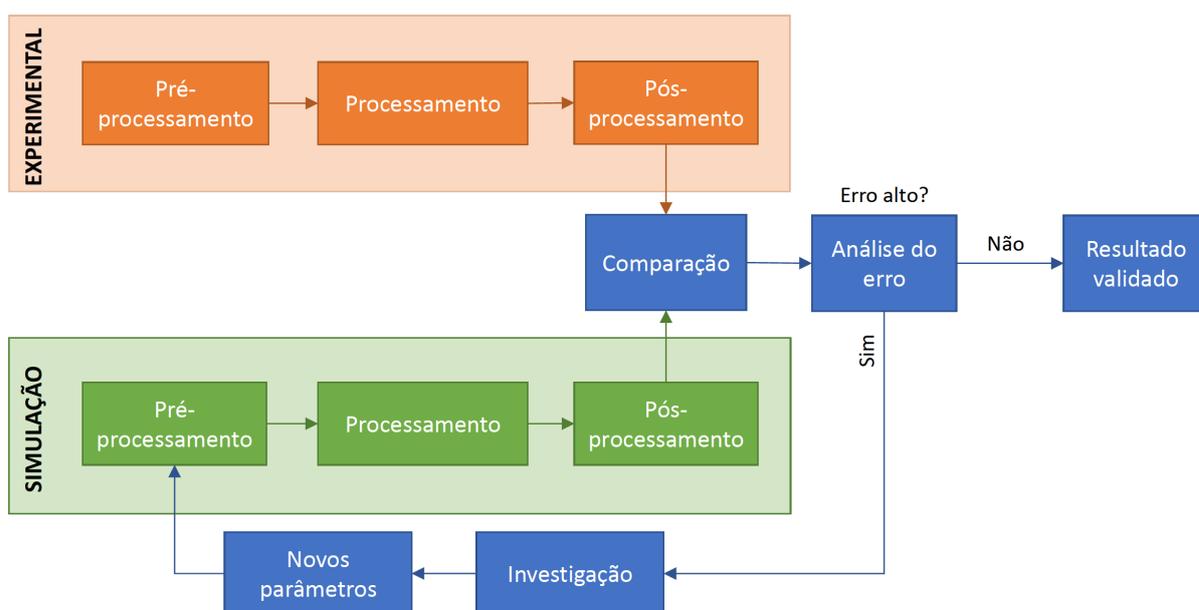


Figura 26 – Matriz de decisão 1 - para validação.

¹LABORATÓRIO DE CINÉTICA QUÍMICA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE EÖTVÖS LORÁND. *Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion*. 2017. Disponível em: <<http://garfield.chem.elte.hu/>>. Acesso em: 17 fev. 2017.

Na Figura 26 foram agrupados os processos que na Figura 21 estavam expandidos, mantendo apenas como pré-processamento, processamento e pós-processamento. Nesta etapa não é utilizado um fluxograma, como na Figura 21, e sim, uma matriz de decisão cujo intuito é validar a simulação. Para validar a simulação, é realizada uma comparação entre o pós-processamento da simulação com o experimental, isto é, uma comparação entre os resultados de ambas TGA's. A forma de mensurar esta comparação é por meio do estudo do erro entre a simulação e o experimento. A análise do erro é dada a partir do desvio quadrático médio (*Root Means Square – RMS*) (Equação 3.1).

$$RMS_{error} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n'} (\%Massa_{exp} - \%Massa_{sim})^2}{n'}} \quad (3.1)$$

Na equação do RMS n' representa a quantidade de valores no intervalo medido, $\%Massa$ a porcentagem de massa na temperatura especificada, por fim, os subscritos *exp* e *sim* dados experimentais e simulados respectivamente.

Para a comparação entre a simulação e o experimento é necessário que os dados estejam no mesmo instante de tempo ou temperatura. Para a validação foi utilizada a mesma temperatura. Portanto, a cada intervalo de temperatura, os valores de porcentagem de massa experimental e simulado eram comparados pelo RMS. As temperaturas geradas na simulação fazem parte do resultado, elas variam conforme as condições impostas, como não é possível obter exatamente os mesmos dados de temperatura para se comparar com o experimento, gera a necessidade de uma interpolação. Assim utilizou-se de uma interpolação linear para que fosse possível a determinação da porcentagem de massa nas temperaturas resultantes do experimento. A interpolação gera pouco erro, já que o intervalo interpolado é muito pequeno.

Deve-se levar em consideração que os dados simulados possuem tanto erro de precisão quanto erros de acurácia. Sendo acurácia definida como quão próximo o valor simulado está do valor experimental (CHAPRA; CANALE, 2009), de modo que a precisão poderia ser descrita nesse caso como o quão próximo os valores simulados estão em relação à novas simulações para diminuição de erro, conforme demonstrado pela Figura 27. Os erros de precisão são advindos do erro definido nos *solvers*, da malha, do intervalo de tempo entre simulações dentre outros. O erro de acurácia é influenciado pela modelagem, simplificações, considerações, erros de truncamento entre outros.

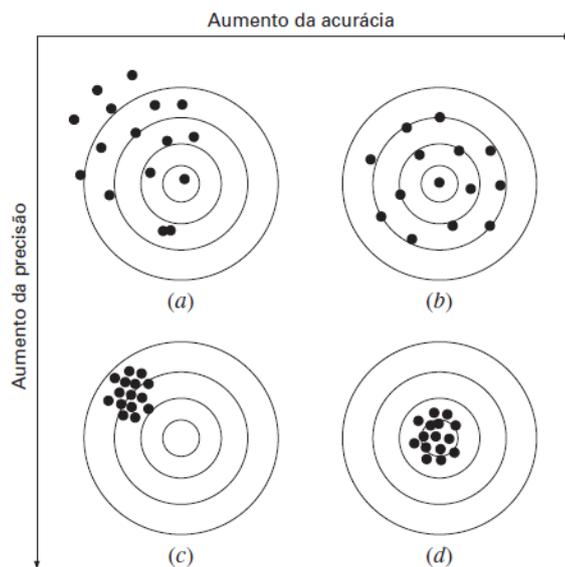


Figura 27 – Esquemático acurácia em relação a precisão
Fonte: Chapra e Canale (2009).

Ao calcular-se o erro geram duas possibilidades: ter um erro baixo ou alto. A definição do erro alto ou baixo vai de acordo com o resultado que se pretende chegar. Caso erro da simulação em relação ao experimento esteja pequeno, implica em êxito na validação da simulação. Na condição de erro elevado, torna-se necessário investigação para definir qual o causador de tal erro elevado, podendo ser um causador ou vários. Após definido o causador, novos parâmetros são estimados para o pré-processamento e reinicia-se o ciclo. Cada reinício de ciclo implica em uma nova simulação.

Após a definição de todos os parâmetros de pré-processamento, utilizando os parâmetros da cinética química estimados por Zaroni et al. (2010) e Zaroni, Massard e Martins (2012) (Tabela 6), gera-se o primeiro resultado da TGA, disposto na Figura 28.

Tabela 6 – Parâmetros de Arrhenius para atmosfera inerte a uma taxa de 3 e 10 K/min.

Processo	Unidade	Valores
Secagem	$A [s^{-1}]$	$5,89 \cdot 10^4$
	$Ea [J/mol]$	46629
	$n [-]$	1,581
Pirólise	$A [s^{-1}]$	$9,73 \cdot 10^3$
	$Ea [J/mol]$	86051
	$n [-]$	1,302
Descarbonatação	$A [s^{-1}]$	$2,14 \cdot 10^{10}$
	$Ea [J/mol]$	251203
	$n [-]$	1,294

Fonte: Zanoni et al. (2010).

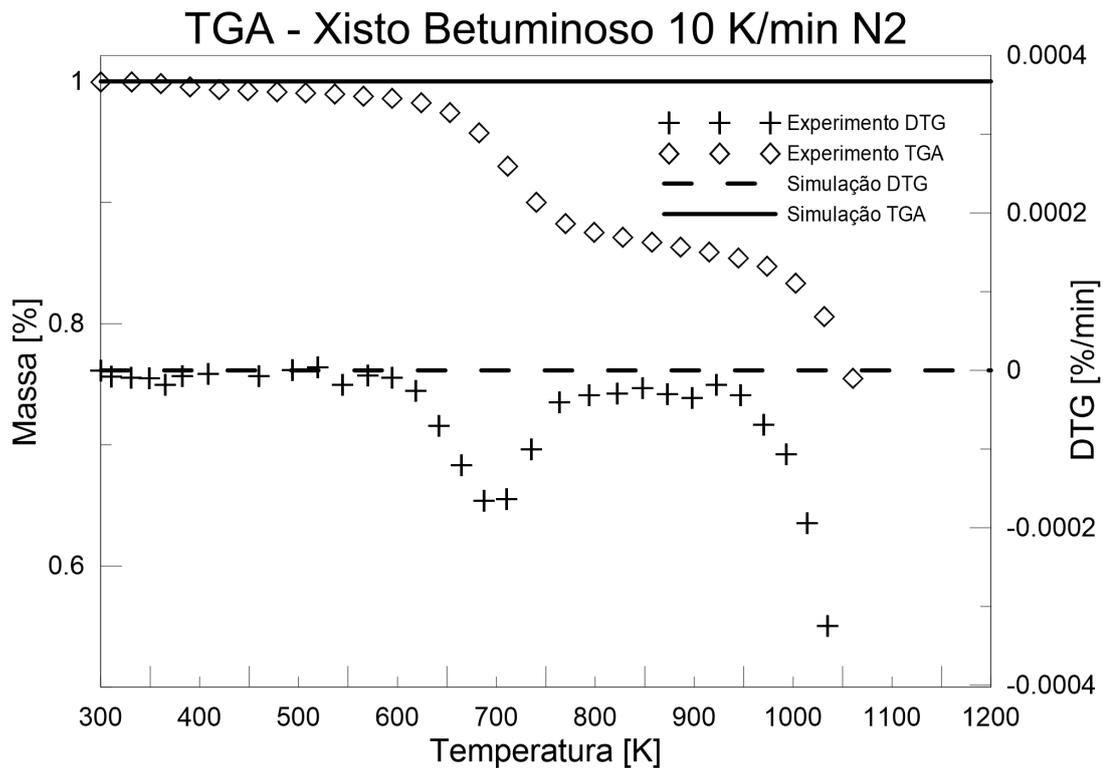


Figura 28 – TGA com os dados de Zanoni et al. 2010.

O resultado disposto demonstra que as reações não ocorreram entre o intervalo de 300 a 1200 K, conforme os resultados experimentais de Martins (2008). Este fato responde a pergunta da matriz de decisão, onde o erro foi alto. Assim é feita uma investigação para apurar onde se encontrava o causador de deste desvio. Após numerosas avaliações e

repetições do ciclo de erro com altos valores na matriz de decisão, um detalhe foi notado no estudo de Kwiatkowski et al. (2014). Comparando os parâmetros de Arrhenius utilizados por Kwiatkowski et al. (2014) com os valores dispostos em outros trabalhos (SINHA et al., 2000; POLETTO; ZATTERA; SANTANA, 2012; AGRAWAL, 1985) é possível notar que as ordens de grandeza das energias de ativação E_a nas simulações estava inferior às utilizadas na literatura. Seguindo esta descoberta, a ordem de grandeza das energias de ativação foram reduzidas e testadas, o que resultou na ocorrência das reações dentro do intervalo de temperatura analisado, ainda que distante das obtidas no experimento.

Como havia apenas uma aproximação distante da curva experimental, a utilização de novos valores de energia de ativação foi necessária, com intuito da curva simulada se aproximar de níveis razoáveis da curva experimental. Essa aproximação era analisada através do erro global, que consiste na utilização do RMS para comparar todos os resultados obtidos na simulação com os experimentais. O problema deste método, neste formato, é que apenas gera um erro global e tal erro apenas responde se a simulação está com o erro baixo ou não. Esse não determina qual a reação tem maior influência no erro global. Assim, houve a necessidade de melhorar a comparação e análise do erro, sendo proposta na matriz de decisão 2. (Figura 29)

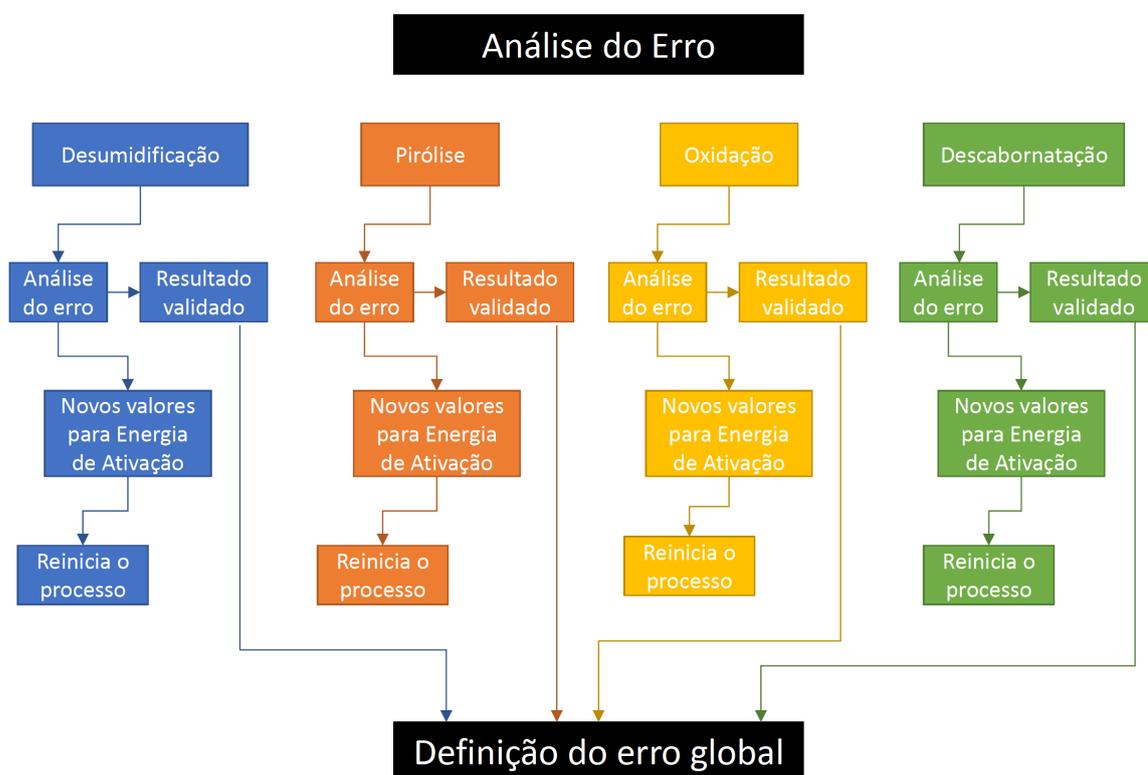


Figura 29 – Matriz de decisão 2 - Erro específico gera o erro global.

A matriz de decisão 2 é definida como análise do erro específico de cada um dos processos termoquímicos. Esta análise além de gerar os valores do erro global, tem o intuito

de definir qual o principal processo termoquímico que influencia o baixo erro global. Para cada um dos processos termoquímicos é analisado o erro específico, o que demonstra se está validado ou não este processo. Caso o erro do processo termoquímico esteja alto, novos valores de energia de ativação são gerados e conseqüentemente uma nova simulação. O processo se assemelhou a um método iterativo, pois os valores do pré-processamento necessitavam adaptar os resultados da simulação anterior.

Para o erro específico, há a necessidade de que seja definido o período de ocorrência da reação. Para isso, foi utilizada a DTG, cujo valores derivam-se dos valores da TGA em função do tempo. Através dos resultados da DTG, definiram-se com maior clareza as temperaturas de início e fim de cada uma das reações. Como foram repetidamente analisado e adaptado os valores de energia de ativação, o estava gerando um excesso de tempo gasto com o processamento e pós-processamento, foi automatizada uma planilha no programa Microsoft Excel. Esta planilha capturava os dados de saída do programa OpenFOAM, reorganizava em planilhas, resumia os dados, calculava a TGA, calculava a DTG e disponibilizava o resultado da TGA e DTG em gráficos comparados aos experimentais. Outra planilha automatizada tinha a função de analisar os erros específicos e globais (Figura 30).

Intervalo		Valores Reais		Maior No Intervalo DTG	Maior Temperatura no Intervalo
Tin	Tfin	Tin	Tfin		
400	600	399,826	599,993	1,0503E-07	493,81
800	1000	799,826	999,879	-3,9368E-07	858,223

Simulação Atual	Simulação Gerar	Gerar
OS-N2-10-01	OS-N2-10-00	

Processo	Temp Inicial	Temp Final	Erro Máx	Erro Méd
Desumidificação	300	493,81	-	1,91E-02
Pirólise	493,81	858,223	-	1,65E-01
Descarbonatação	858,223	1069,46	-	6,71E-02
			Erro Global	5,54E-02

Figura 30 – Utilização do programa Microsoft Excel para diminuição dos erros.

Na DTG os valores que se aproximam de zero representam o início e final das reações. Assim visualmente eram definidos intervalos de temperatura que havia garantia que ocorresse a transição de uma reação para a outra. Esses intervalos definidos eram preenchidos nos campos em verde, sendo (T_{in}) temperatura inicial e (T_{fin}) temperatura final. Dessa forma, uma fórmula determinava qual era a temperatura da simulação (campo *valores reais*) que mais se aproximava a temperatura definida. No intervalo definido pelos valores reais, procura-se o maior valor da DTG, isto é, valores que tendem a zero. A

temperatura onde se encontra este valor de DTG corresponde a transição de uma reação e outra. Com os valores de temperatura de transição determinado, é possível definir o início e fim de cada um dos processos. Desse modo, observa-se a secagem iniciada no início da reação ($300K$) até o primeiro valor de transição ($493,81K$), a pirólise iniciada no fim da secagem ($493,81K$) e acaba no início da descarbonatação ($858,223K$), que por sua vez ocorre até o final do experimento ($1069,46K$).

Tendo os intervalos de temperatura que ocorriam cada uma das reações, é calculado o erro específico através de RMS e no intervalo total é calculado o erro global. Ao analisar o erro específico, caso estiver alto, novos valores de energia de ativação são estimados. Como a simulação pode conter erros de acurácia juntamente com erros de precisão, estimar tais valores é uma tarefa complicada, chegando a casos que a diminuição do erro global independe da energia de ativação. Os valores da energia de ativação são estimados linear e analisados a cada simulação, pois pode acontecer que durante a primeira simulação a reação ocorrer a temperaturas superiores às experimentais e gerar um erro alto e a após estimar novos dados da energia de ativação a seguinte simulação ter a reação ocorrendo a temperaturas inferiores às experimentais com o erro baixo, o que indica, se caso diminua a energia de ativação, o erro será menor, o que não é verdade.

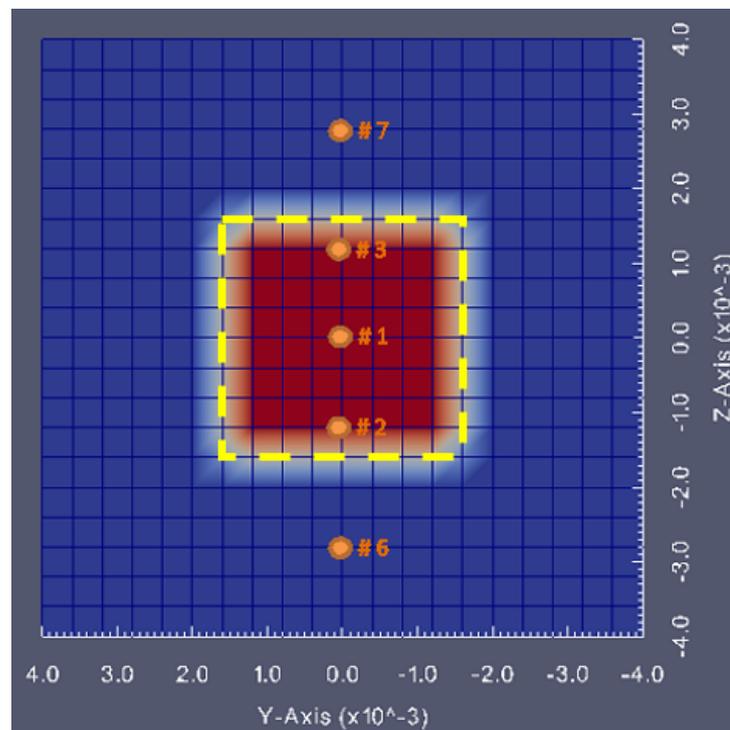
3.7 Análise de Biot

A existência de gradiente de temperatura pode afetar os resultados da TGA, pois pode gerar atrasos na ocorrência das reações, o que causa erros tanto em experimentos quanto em simulações. Assim uma análise desse fenômeno se mostra interessante e o método que se apresenta mais adequado para este estudo é através da análise do adimensional de Biot. Aplicando a Equação 2.1 nos pontos descritos na Tabela 7 que podem ser localizados graficamente na Figura 31 e na Figura 32, é possível determinar o número de Biot da TGA em análise.

Tabela 7 – Localização dos pontos analisados.

#	Localização	Coordenadas
1	Centro da Amostra	(0,0,0)
2	Superfície Lateral Negativo	(0,0,-0.012)
3	Superfície Lateral Positivo	(0,0,0.012)
4	Superfície Canto Negativo	(-0.012,-0.012,-0.012)
5	Superfície Canto Positivo	(0.012,0.012,0.012)
6	Forno Lateral Negativo	(0,0,-0.028)
7	Forno Lateral Positivo	(0,0,0.028)
8	Forno Canto Negativo	(-0.028,-0.028,-0.028)
9	Forno Canto Positivo	(0.028,0.028,0.028)

A Figura 31 representa a temperatura do sólido no domínio. Como não há sólido no domínio externo a temperatura é dada como zero. Para evitar um estudo em valores que não representem a temperatura do sólido apenas, foram utilizados pontos imediatamente internos à superfície (linha tracejada amarela), que pode-se observar claramente a transição de temperatura nos nós que fazem interface com o gás. Esses nós localizados na linha tracejada amarela são uma interpolação entre a temperatura do gás e a temperatura do sólido.

Figura 31 – Definição dos pontos no domínio, distribuição de temperatura no plano YZ em $X = 0$.

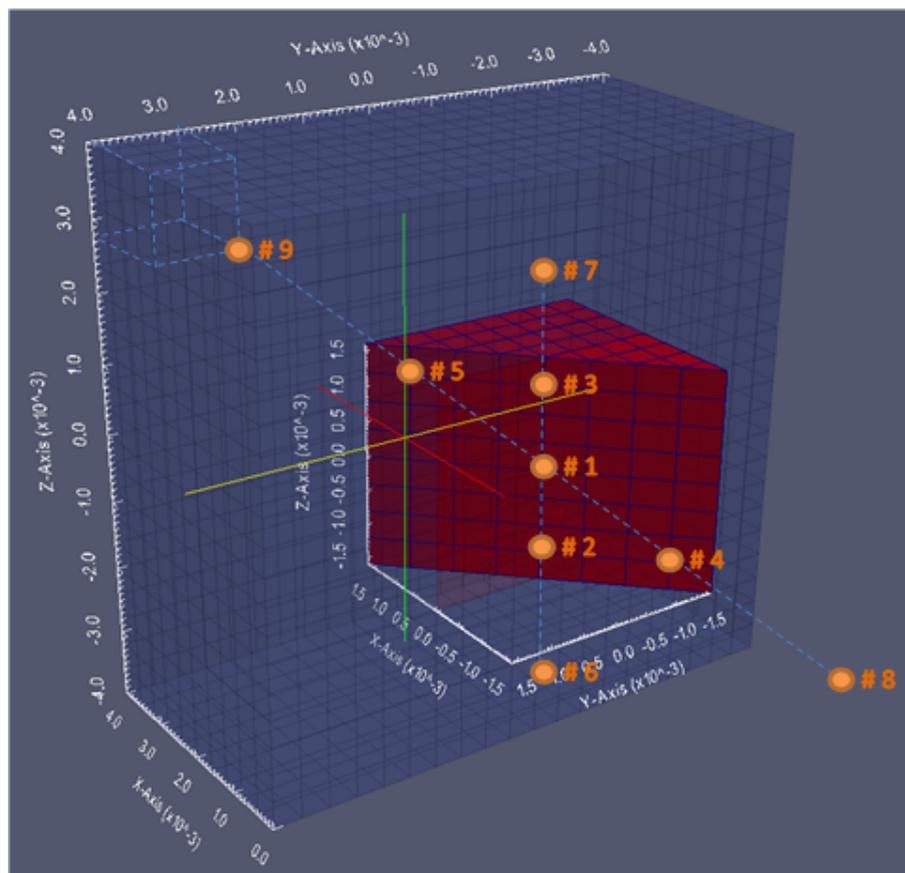


Figura 32 – Definição dos pontos no domínio, corte no domínio externo e interno.

Após a definição dos pontos de análise e o método de como será realizada a análise de Biot, são proposto três diferentes estudos, a influência da porosidade da amostra utilizada, de velocidade de entrada do fluido aquecido no domínio e do diâmetro dos poros da amostra.

4 Resultados e discussões

Os resultados obtidos foram dispostos de modo a seguir a sequência de convergência espacial e temporal, validação da simulação e estudo paramétrico. O estudo paramétrico ocorreu por meio do número adimensional de Biot. Este foi analisando em função da porosidade, da velocidade de entrada do fluido e do diâmetro dos poros. Cada um desses resultados foram discutidos antes de introduzir novos resultados, mantendo a sequência e a organização.

4.1 Análise de convergência espacial

A convergência espacial é determinada a partir da análise de convergência de malha, isto é, deve-se analisar a malha desenvolvida para que haja uma garantia que os resultados obtidos independem da densidade da mesma. Deve-se balancear o custo computacional da simulação com a densidade da malha, determinando-lhe um erro máximo admissível.

A malha utilizada é baseada na malha de Kwiatkowski et al. (2014), a qual é estruturada, ortogonal, com espaçamentos iguais em todas as três dimensões. Embora o refinamento em locais de interesse possa diminuir o custo computacional, Kwiatkowski et al. (2014) optaram por realizar um refinamento global. Além disso, vale ressaltar que, além de diminuir o custo computacional, a utilização do refinamento no local de interesse prioriza o fenômeno a ser estudado e diminui a importância de outras partes não mandatórias ao estudo. No caso não houve necessidade dessa utilização, pois para o estudo paramétrico de Biot em um analisador termogravimétrico, é importante tanto os valores no centro da amostra quanto os valores no forno.

Dessa forma, foram analisados quatro refinamentos de malha comparando a convergência dos resultados com o custo computacional. Para tanto, foram utilizados os valores dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Refinamento da malha e resultados.

x	y	z	Células	Intervalo de	Tempo de	Erro		
				Tempo [s]	Execução [s]	TGA x Temp.	TGA x Tempo	Temp. x Tempo
10	10	10	1000	0,01	5280	$3,67 \cdot 10^{-8}$	$7,50 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^0$
20	20	20	8000	0,01	26160	$3,66 \cdot 10^{-9}$	$9,01 \cdot 10^{-8}$	$8,49 \cdot 10^{-2}$
30	30	30	27000	0,01	113400	$5,21 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-10}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$
40	40	40	64000	0,01	403200	-	-	-

Como pode-se observar, o ponto de análise para cada caso ocorreu no centro do

domínio e a proporcionalidade foi mantida, conforme demonstrado pela Figura 33. O cruzamento entre as linhas vermelhas representa o ponto central no qual foram realizadas as análises. A linha verde delimita o local da amostra.

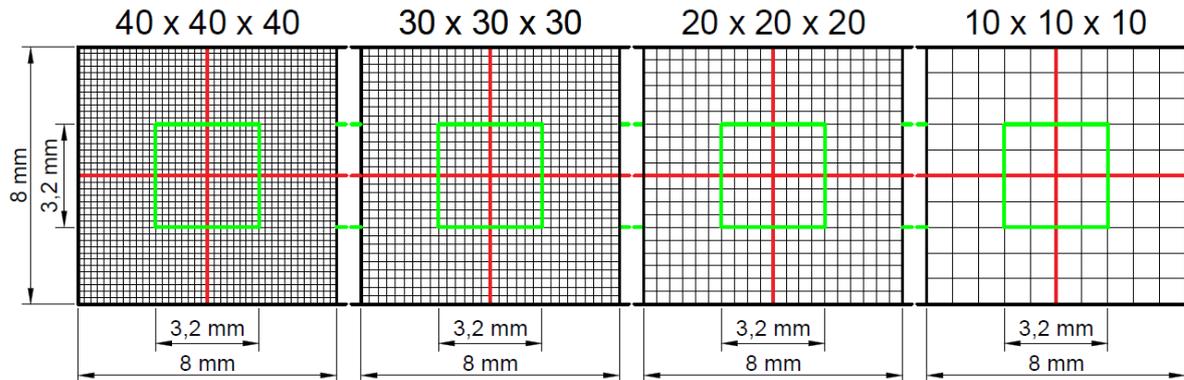


Figura 33 – Diferentes malhas analisadas, sendo simétricas no plano omitido.

Conforme observado o refinamento da malha não representou grandes alterações na perda de massa em função da temperatura (Figura 34). Porém, apresentou um pequeno aumento ao analisar o refinamento em função do tempo (Figura 35).

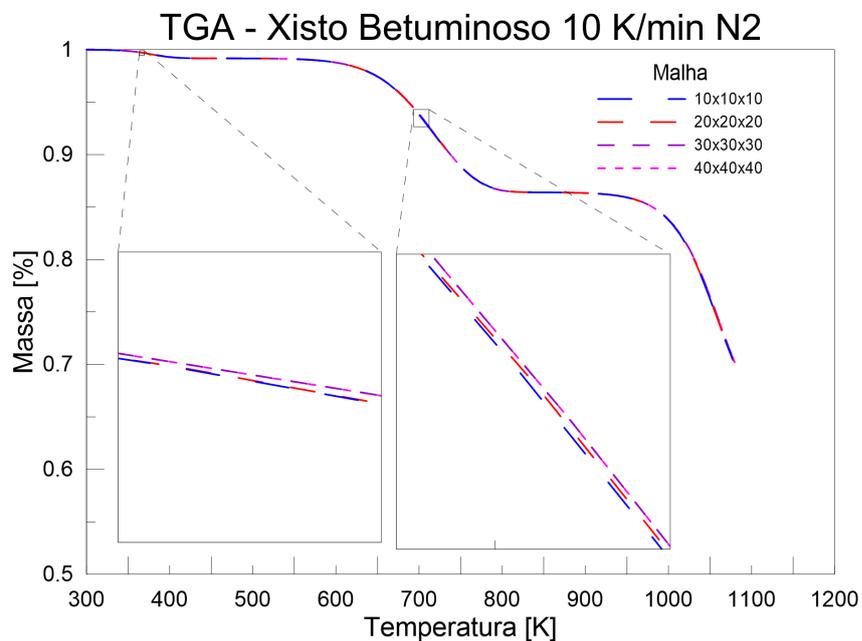


Figura 34 – Convergência de espacial da TGA em função da temperatura.

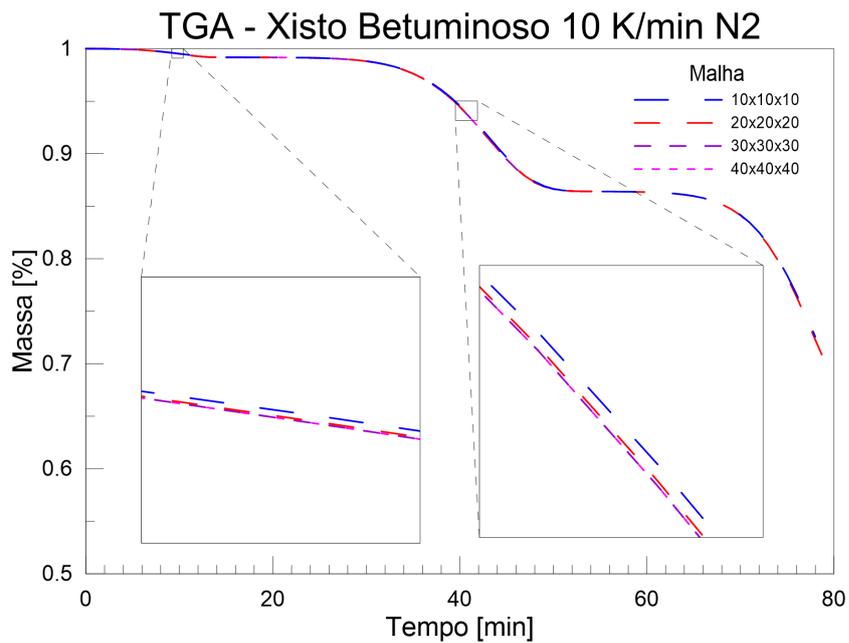


Figura 35 – Convergência de malha, TGA em função do tempo.

Ao analisar a temperatura no centro do sólido em função do tempo (Figura 36), é possível notar que o refinamento da malha gera um aumento da convergência espacial. A convergência é diminuída em instantes em que ocorrem os processos termoquímicos. Isso ocorre devido às grandes variações entálpicas que ocorrem nesses instantes. Devido à baixa densidade de malha, uma pequena parte do fenômeno acaba não sendo reproduzido e isto gera pequenos erros de acurácia nos resultados.

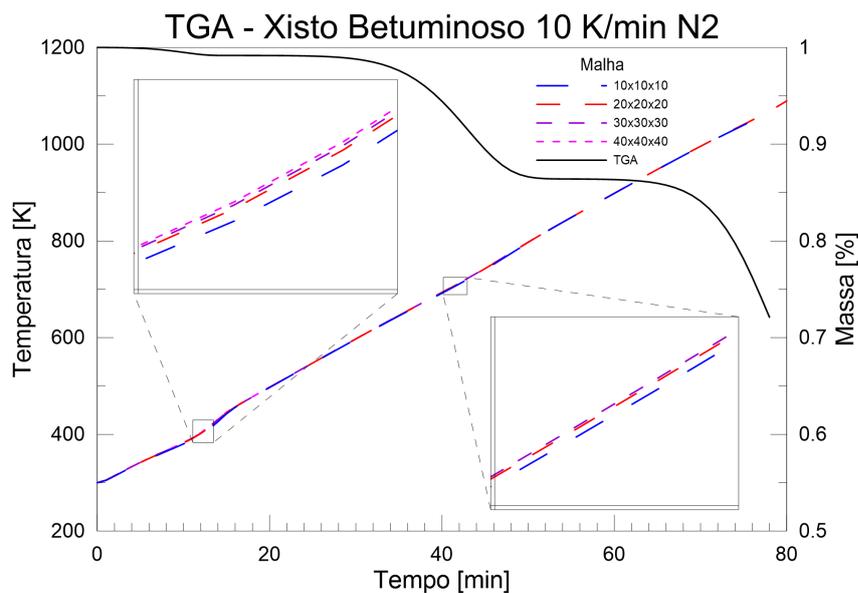


Figura 36 – Convergência de malha, temperatura no centro da amostra

4.2 Análise de convergência temporal

No que diz respeito à convergência temporal, esta é determinada com o aumento ou o decréscimo do intervalo de tempo entre cada iteração. Assim deve-se analisar o quão pequeno é esse intervalo, de forma a garantir a estabilidade dos resultados. Vale lembrar que a diminuição do intervalo gera um aumento do custo computacional significativo. Para vários casos é razoável admitir que o número de Courant (Co) não deve ultrapassar valores superiores a 1, dessa forma foi analisado se o atual caso encaixava-se nessa máxima.

Foram utilizados 5 intervalos de tempos diferentes em domínio simplificado com 125 células para a análise de convergência temporal (Tabela 9). Dentre os intervalos um é definido automaticamente, através de uma ferramenta do OpenFOAM. Esta ferramenta possibilita a utilização do Courant em modo automático, deste modo somente é necessário definir um valor de Courant máximo, com isso o próprio programa varia o intervalo de tempo garantindo que os valores de Courant ficarão logo abaixo do valor de Courant máximo.

Tabela 9 – Diminuição do intervalo de tempo e resultados.

x	y	z	Células	Intervalo de	Tempo de	Erro			Courant
				Tempo [s]	Execução [s]	TGA x Tempo	TGA x Temp.	Temp. x Tempo	Médio
5	5	5	125	1	30	$1,54 \cdot 10^{-07}$	$3,35 \cdot 10^{-06}$	$1,40 \cdot 10^0$	6,83909
5	5	5	125	0,1	284	$1,54 \cdot 10^{-07}$	$2,63 \cdot 10^{-06}$	$6,76 \cdot 10^{-1}$	0,67770
5	5	5	125	0,01	2767	$7,29 \cdot 10^{-08}$	$7,13 \cdot 10^{-07}$	$9,54 \cdot 10^{-2}$	0,06761
5	5	5	125	0,001	27358	$5,59 \cdot 10^{-11}$	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$	0,00677
5	5	5	125	Auto	22195	-	-	-	0,00811

Como se pode notar na Figura 37, o erro na TGA está na ordem de 10^{-7} . Portanto, para a TGA, pode-se considerar que os valores estão convergidos. Como este erro representa um valor médio, a sua análise não deve ser absoluta. Os erros da temperatura no centro da amostra em função do tempo, demonstram erros elevados, o que evidencia que o fenômeno físico deveria ser mais criticado se comparado ao fenômeno químico.

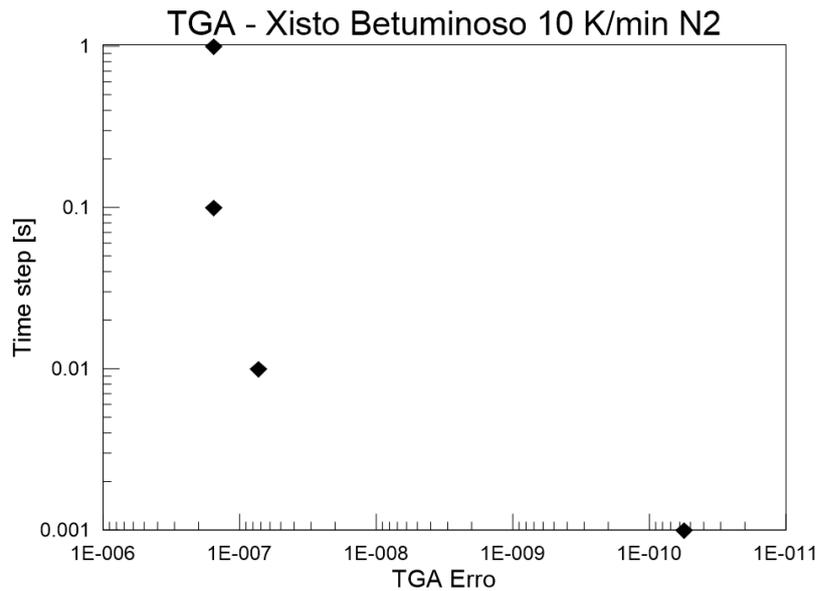


Figura 37 – Intervalo de tempo em função do erro na TGA.

A mesma situação observada anteriormente na análise de convergência espacial pode ser observada na análise de convergência temporal (Figura 38 e Figura 39), em cujo o intervalo ocorreram as reações que geraram a diminuição da convergência dos resultados. Tal observação acontece de forma mais evidente na perda de massa em função do tempo (Figura 39).

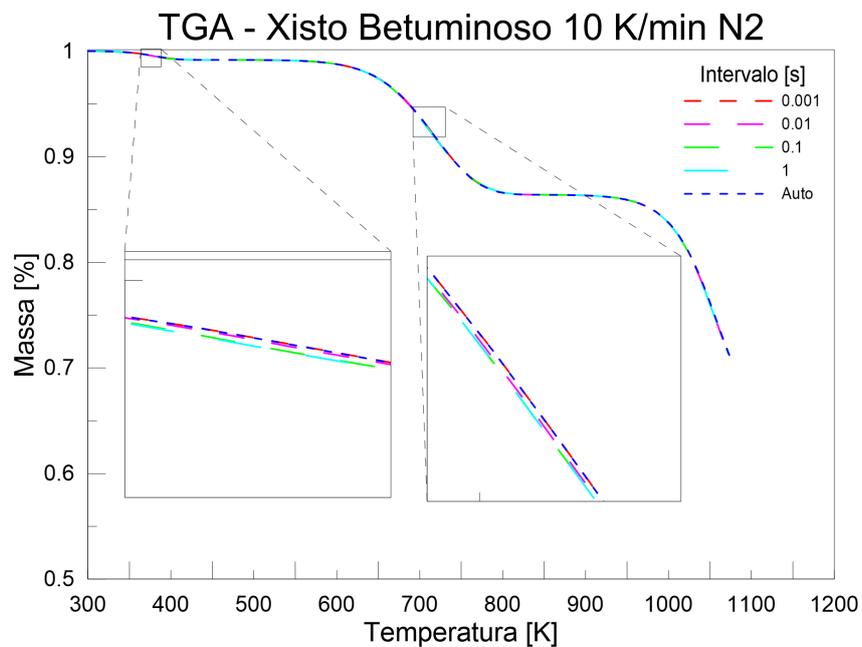


Figura 38 – Convergência de temporal, TGA em função do temperatura.

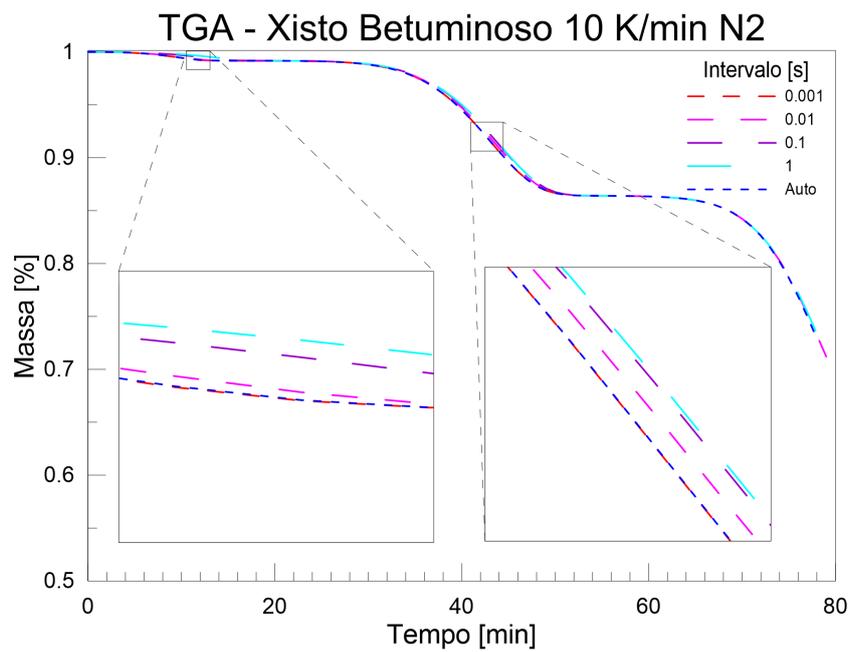


Figura 39 – Convergência de temporal, TGA em função do tempo.

Tais divergências ficam mais aparentes ao se analisar a temperatura no centro do domínio em função do tempo, isso se dá devido aos elevados valores de erro encontrados na temperatura do centro da amostra. (Figura 40).

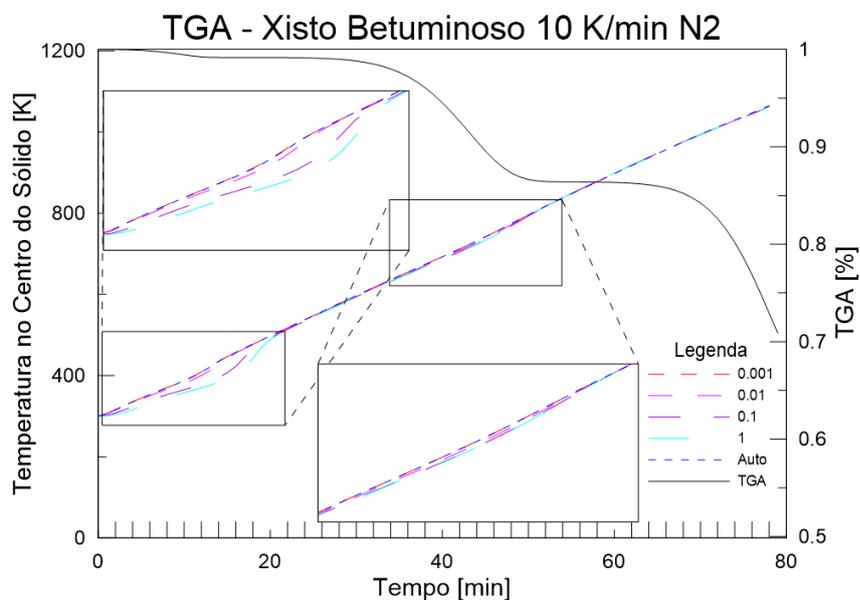


Figura 40 – Variação do intervalo de tempo em função do tempo de execução

Ao analisar o custo computacional em relação ao intervalo de tempo da simulação Figura 41, percebe-se que a ordem de grandeza do intervalo da simulação aumenta na mesma ordem de grandeza o custo computacional.

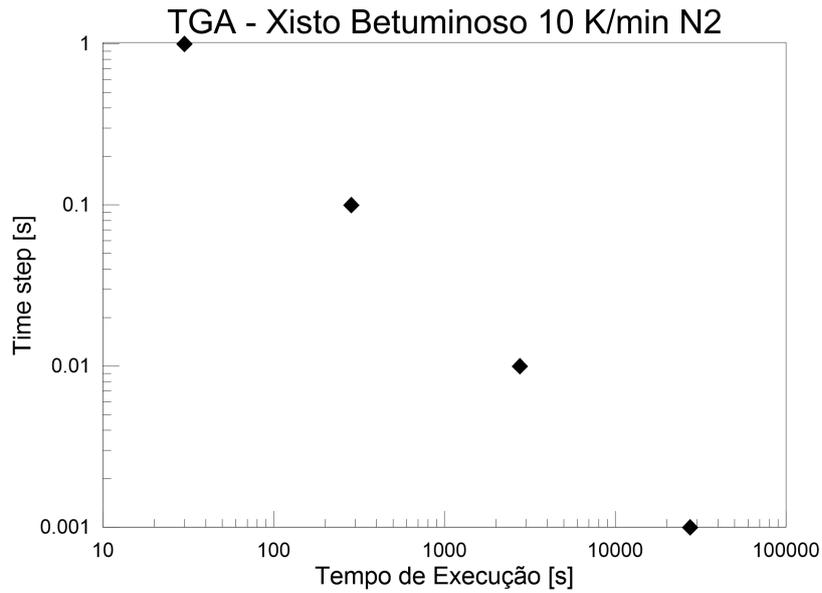


Figura 41 – Variação do intervalo de tempo em função do tempo de execução

Ao analisar tanto o erro quanto o custo computacional, foi utilizado como valor ideal o intervalo de tempo de 0,01. Esse intervalo possui um resultado razoável e um custo computacional intermediário, assim sendo vantajoso utilizá-lo em relação aos outros.

4.3 Validação

Após a utilização do método descrito pelos três fluxogramas (Figura 21, Figura 26 e Figura 29) e analisar a convergência espacial e temporal, foi gerada a validação partindo dos estimados da energia de ativação dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de Arrhenius encontrados.

Taxa de Aquecimento		3 K/min	3 K/min	10 K/min	10 K/min
		Inerte	Oxidante	Inerte	Oxidante
Atmosfera	$A [s^{-1}]$	$5,89 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^4$
	$Ea [J/mol]$	8160,11	6528,09	6294,94	6528,09
	$n [-]$	1,581	1,581	1,581	1,581
secagem	$A [s^{-1}]$	$9,73 \cdot 10^3$	$2,64 \cdot 10^2$	$9,73 \cdot 10^3$	$2,64 \cdot 10^2$
	$Ea [J/mol]$	11186,64	7815,56	10890,84	7706,36
	$n [-]$	1,302	1,280	1,302	1,280
Pirólise	$A [s^{-1}]$	-	$4,94 \cdot 10^7$	-	$4,94 \cdot 10^7$
	$Ea [J/mol]$	-	16349,31	-	16608,24
	$n [-]$	-	1,320	-	1,320
Oxidação	$A [s^{-1}]$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$
	$Ea [J/mol]$	30693,87	31227,67	31361,12	31748,13
	$n [-]$	1,294	1,294	1,294	1,294
Descarbonatação	$A [s^{-1}]$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$
	$Ea [J/mol]$	30693,87	31227,67	31361,12	31748,13
	$n [-]$	1,294	1,294	1,294	1,294

Como se observa nas energias de ativação, há um aumento em função do aumento da taxa de aquecimento. Esse é um fenômeno similar ao observado no estudo de Pan et al. (2015), no qual foi analisado o xisto betuminoso em 8 diferentes taxas de aquecimento, onde através do método de Friedman-Carroll demonstrou a não constância da energia de ativação.

Com esses resultados dispostos na Tabela 12, obteve-se como resultado a validação de todos os casos, isto é, meio inerte (N_2) e taxa de aquecimento de 3 K/min (Figura 42), meio inerte (N_2) e taxa de aquecimento de 10 K/min (Figura 43), meio oxidante ($O_2 + N_2$) e taxa de aquecimento de 3 K/min (Figura 44), meio oxidante ($O_2 + N_2$) e taxa de aquecimento de 3 K/min (Figura 45).

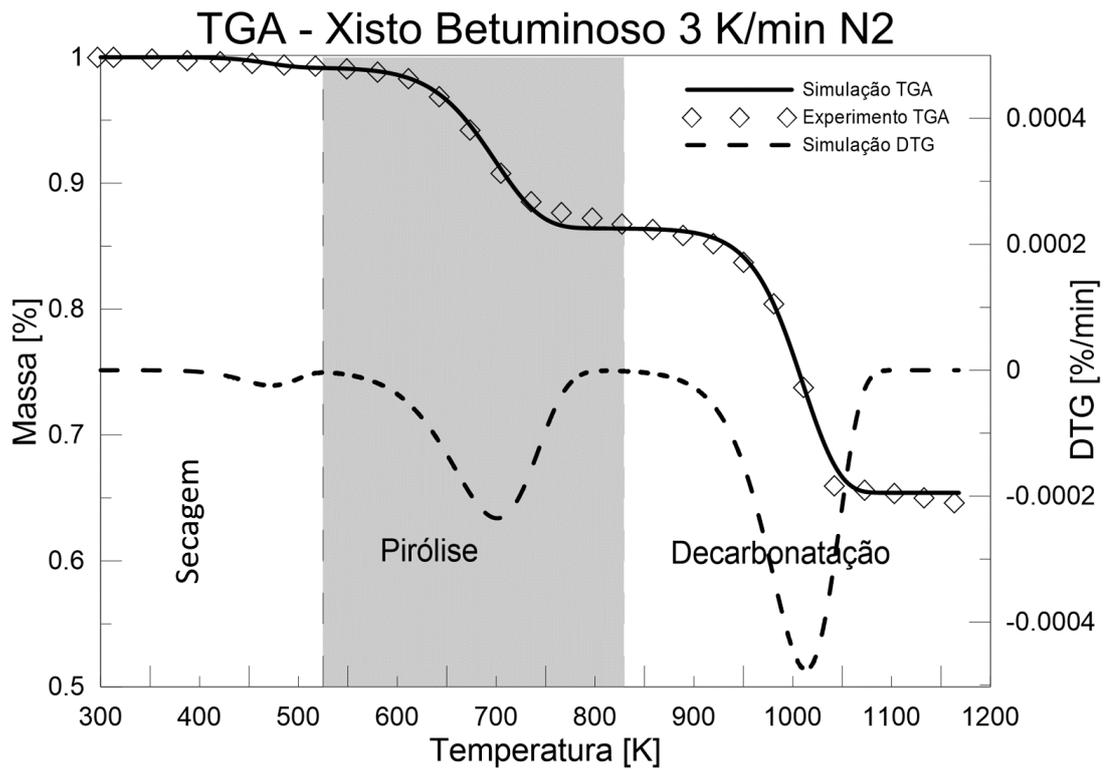


Figura 42 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 3 K/min em atmosfera inerte.

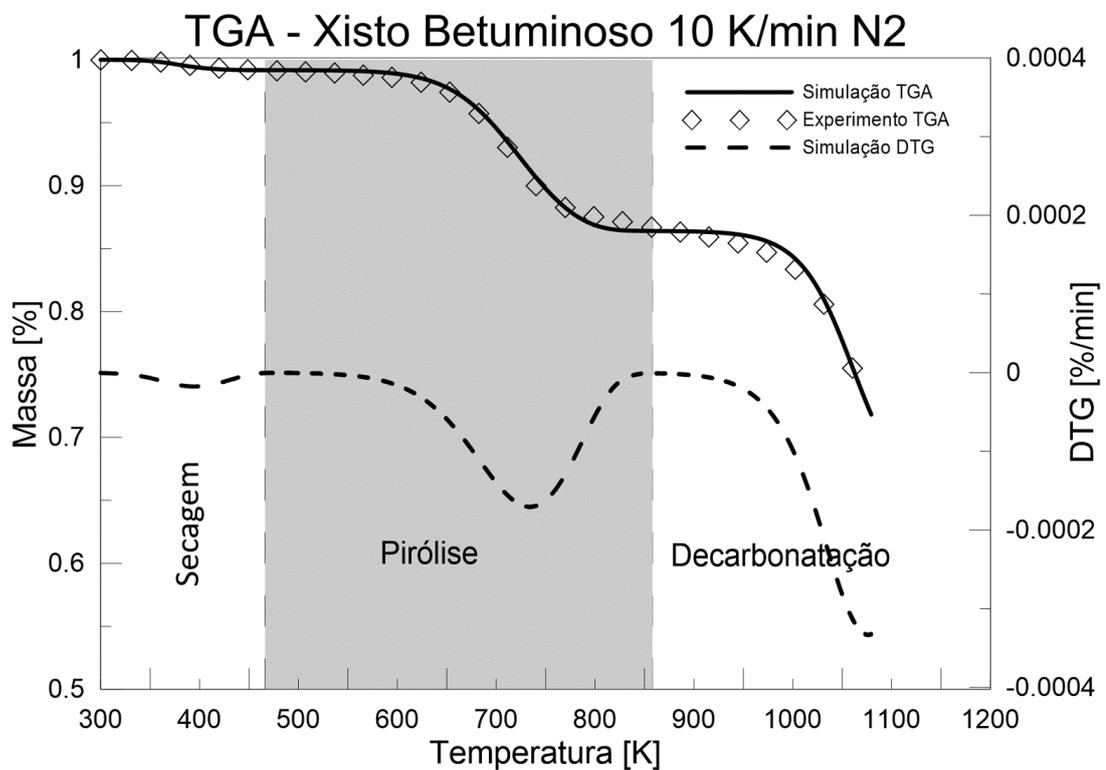


Figura 43 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 10 K/min em atmosfera inerte.

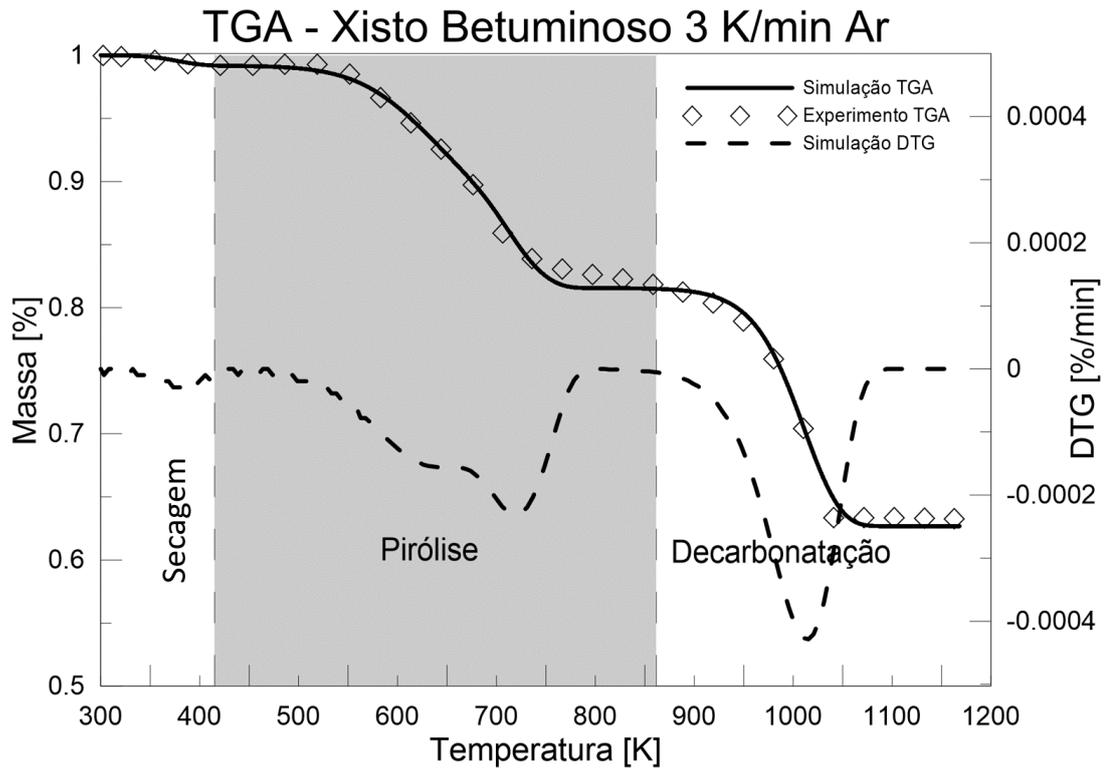


Figura 44 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 3 K/min em atmosfera oxidante.

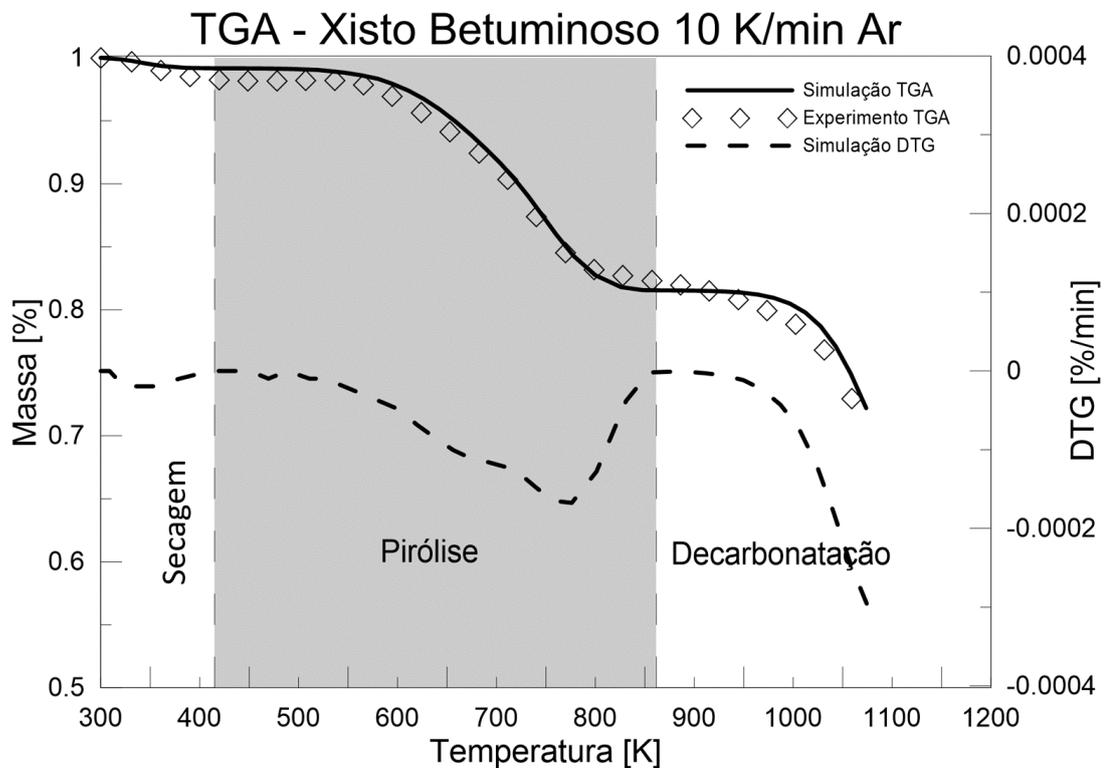


Figura 45 – Validação da TGA com taxa de aquecimento de 10 K/min em atmosfera oxidante.

Para cada um dos processos termoquímicos, foram analisados os seus intervalos de

ocorrência (Tabela 11), os seus erros específicos (Tabela 12) e o erro global da simulação (Tabela 12).

Tabela 11 – Intervalo das reações em cada uma das simulações propostas.

Taxa de Aquecimento	Atmosfera	Intervalo de Temperatura		
		Sec. [K]	Pir. + Oxi. [K]	Desc. [K]
3 K/min	Inerte	300 ~ 525,68	525,68 ~ 829,89	829,89 ~ 1080,26
10 K/min	Inerte	300 ~ 493,81	493,81 ~ 858,22	858,223 ~ 1069,57
3 K/min	Oxidante	300 ~ 439,42	439,42 ~ 833,78	833,78 ~ 1079,64
10 K/min	Oxidante	300 ~ 415,16	415,16 ~ 861,65	861,65 ~ 1066,74

Tabela 12 – Erros associados a cada uma das simulações propostas.

Taxa de Aquecimento	Atmosfera	Erro Médio			Erro Médio Global
		Sec. [K]	Pir. + Oxi. [K]	Desc. [K]	
3 K/min	Inerte	$6,00 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-1}$	$6,90 \cdot 10^{-2}$	$6,43 \cdot 10^{-2}$
10 K/min	Inerte	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-1}$	$6,71 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$
3 K/min	Oxidante	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^{-1}$	$6,87 \cdot 10^{-2}$	$6,45 \cdot 10^{-2}$
10 K/min	Oxidante	$2,58 \cdot 10^{-1}$	$1,29 \cdot 10^0$	$2,14 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-1}$

A partir dos dados expostos na Tabela 12 é possível notar que os maiores erros foram obtidos no processo de pirólise. Esse aumento do erro está associado à gradual transição entre as reações, onde o modelo não foi capaz de prevê-lo. Isto pode ser observado em outros estudos numéricos para o mesmo caso como o de Martins (2008) Zanoni et al. (2010), Zanoni, Massard e Martins (2012) e Vieira (2016). Todos eles utilizaram o mesmo caso, isto é, condições iniciais e de contorno iguais, mesma amostra, com propriedades idênticas e com modelos diferentes e como resultado obtiveram o mesmo padrão observado.

Após o término das simulações de validação, é possível analisar o custo computacional que envolve o processamento e pós-processamento como mostra a Tabela 13.

Tabela 13 – Custo computacional.

Taxa de Aquecimento	Atmosfera	Tempo processamento [s]	Tempo pós-processamento [s]	Tempo Final [s]
3 K/min	Inerte	61800	504240	17400
10 K/min	Inerte	26100	2220	4800
3 K/min	Oxidante	89760	13800	17400
10 K/min	Oxidante	41220	7980	4800

As simulações de validação obtiveram um elevado custo computacional devido ao longo período analisado (4800 segundos) e a grande influência do domínio tridimensional utilizado. O tempo gasto de processamento, para o caso em que a taxa de aquecimento é de 10K/min em atmosfera inerte, foi de 7 horas. O pós-processamento por sua vez teve um custo computacional de 30 minutos, que neste caso, consiste em extrair valores de um ponto espacial (x,y,z) em cada instante de tempo avaliado (x,y,z,t). Já a atmosfera

oxidante teve um aumento de 36%. Isso ocorre devido ao mecanismo cinético possuir quatro passos. Para o caso onde a taxa de aquecimento é de $3K/min$, em atmosfera inerte, foram necessárias dezessete horas de processamento. Em atmosfera oxidante houve um aumento de 32%, tendo a mesma justificativa anterior.

Os tempos de processamento, por ser uma geometria muito simples com apenas 8000 células, tem um custo computacional relativamente alto. Isso se deve ao grande número de algoritmos que são calculados. Esse grande número se deve à complexidade da simulação gerada, que envolve transferência de calor e massa, transporte e reações químicas.

4.3.1 Análise térmica diferencial (DTA)

A partir da validação, é possível gerar uma análise de DTA. Para isso, foi necessária a utilização de um material de referência que possuísse as mesmas características que a amostra e que não reagisse durante o intervalo de tempo que fosse aquecido. Assim, foi utilizada a simulação com os dados de cinética química de Zanoni et al. 2010. Já que nesta simulação não houve reação durante todo o intervalo de tempo, serviria como material de referência na geração da DTA. Sendo a Figura 46 a DTA em atmosfera inerte com taxa de aquecimento $10 K/min$ e a Figura 47 a DTA em atmosfera oxidante com uma taxa de aquecimento de $10 K/min$.

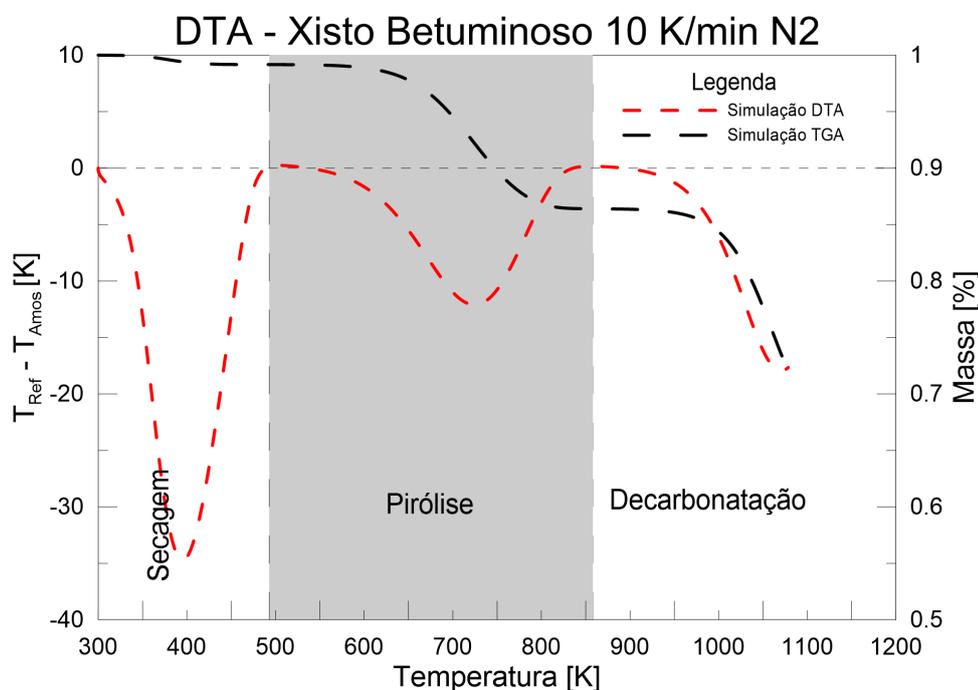


Figura 46 – DTA em atmosfera inerte

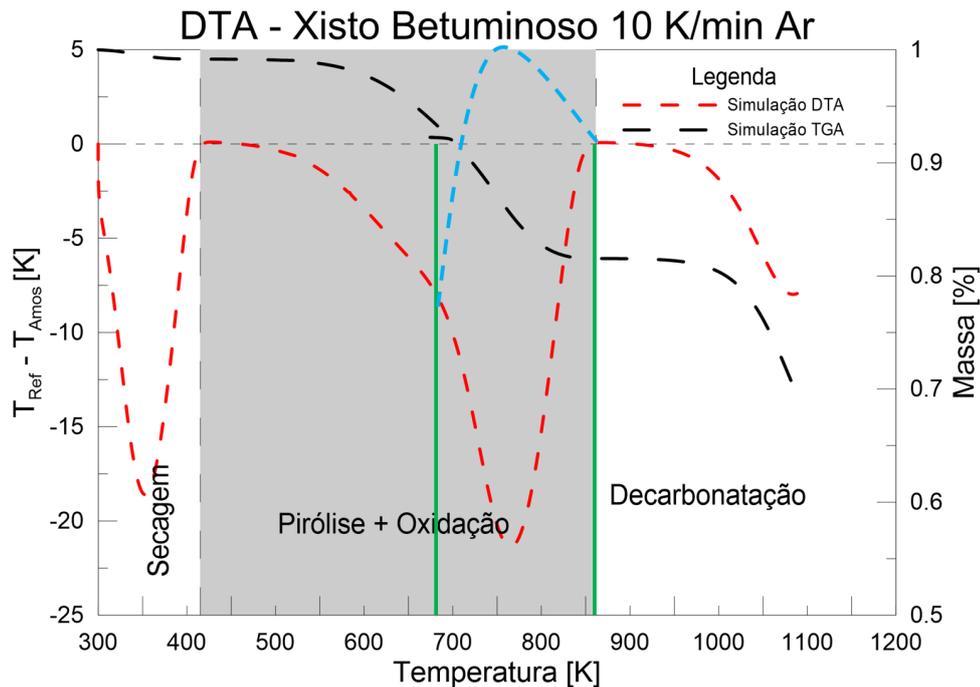


Figura 47 – DTA em atmosfera oxidante

Como se observa, o resultado da simulação da DTA em atmosfera inerte sugere três picos negativos. Estes picos representam as três reações endotérmicas: secagem, pirólise e decarbonatação. O início e o final desses picos demonstram o início e o término da reação. O alto valor negativo no pico da diferença de temperatura entre o material de referência e a amostra ($T_{ref} - T_{amos}$) durante a secagem, ocorre devido à grande variação de entalpia durante o processo de mudança de fase da água, presente no xisto betuminoso, passando do estado líquido para o gasoso (Equação 2.8b).

Na atmosfera oxidante, a simulação demonstra três picos endotérmicos, onde a pirólise e a oxidação se sobrepõem gerando apenas um pico. Neste caso, o *solver* considerou que a reação de oxidação (Equação 2.10d) era endotérmica, fazendo com que, no intervalo de aproximadamente $780K$ a $855K$ (linha verde) houvesse um pico negativo. Durante este intervalo, deveria ocorrer um pico positivo parecido com a linha tracejada azul, que representa uma reação exotérmica. Este mesmo fenômeno ocorreu durante as análises produzidas por Maioli (2016b), no qual o mesmo sugere uma alteração do *solver* de modo a corrigir tal desvio.

4.4 Análise de Biot

Com o *solver* validado, surge a possibilidade da realização de análises de modo a melhorar a interpretação do fenômeno físico em estudo, gerando conhecimento sobre como se comporta o processo em questão, sob diferentes condições. De forma qualitativa, a

Figura 48 demonstra a ocorrência do gradiente de temperatura no interior do domínio no tempo final (temperatura do gás). Vale ressaltar que o ParaView, o programa que gerou a figura, interpola os valores para que as alterações de temperatura no domínio fiquem graficamente suaves. Esta suavização não condiz com os valores exatos obtidos na simulação.

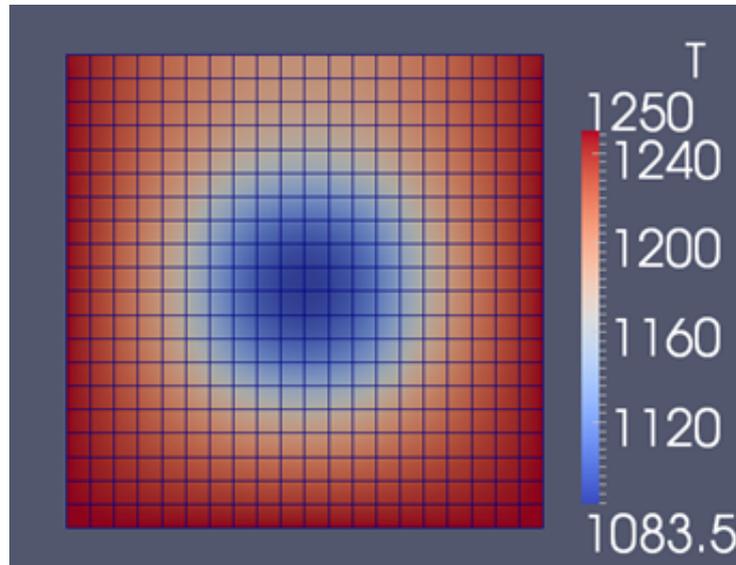


Figura 48 – Gradiente de temperatura no domínio, corte no plano YZ em $X = 0$, no instante final.

A Figura 49 foi gerada a partir do cálculo do número de Biot durante o tempo corrente da simulação nos pontos definidos na Tabela 7.

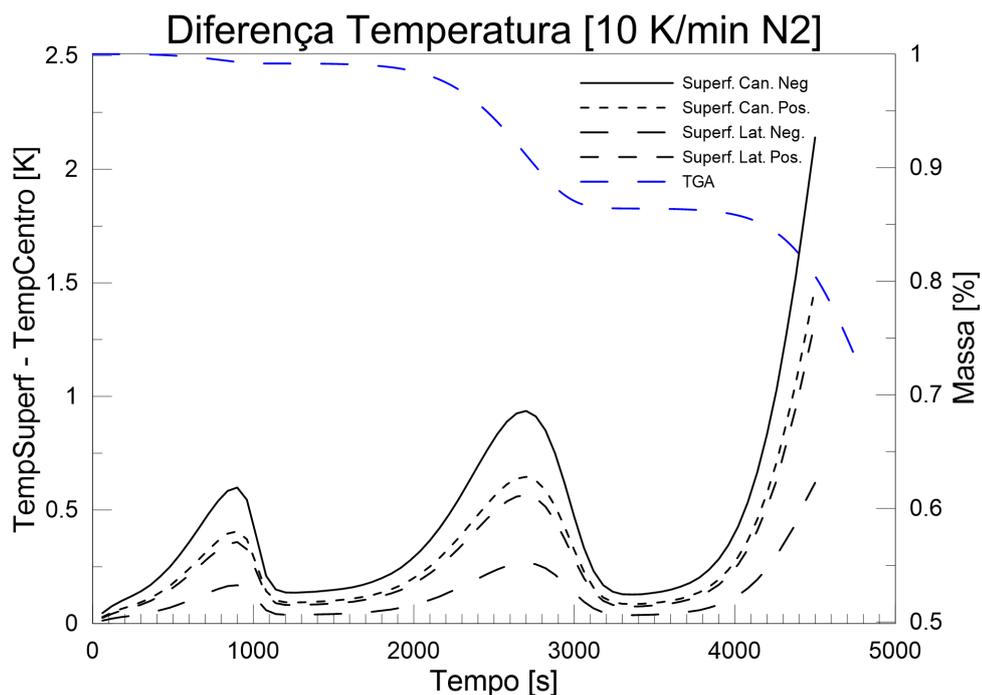


Figura 49 – Evolução da temperatura entre o centro da amostra e a superfície nos determinados pontos.

É possível notar que as diferenças nas superfícies do canto se sobressaem em relação às laterais. Isso é explicado através das condições de contorno que estão influenciando tais locais. Os cantos recebem calor em suas três faces que fazem interface com o fluido aquecido, enquanto a lateral apenas com uma face como demonstra a Figura 50.

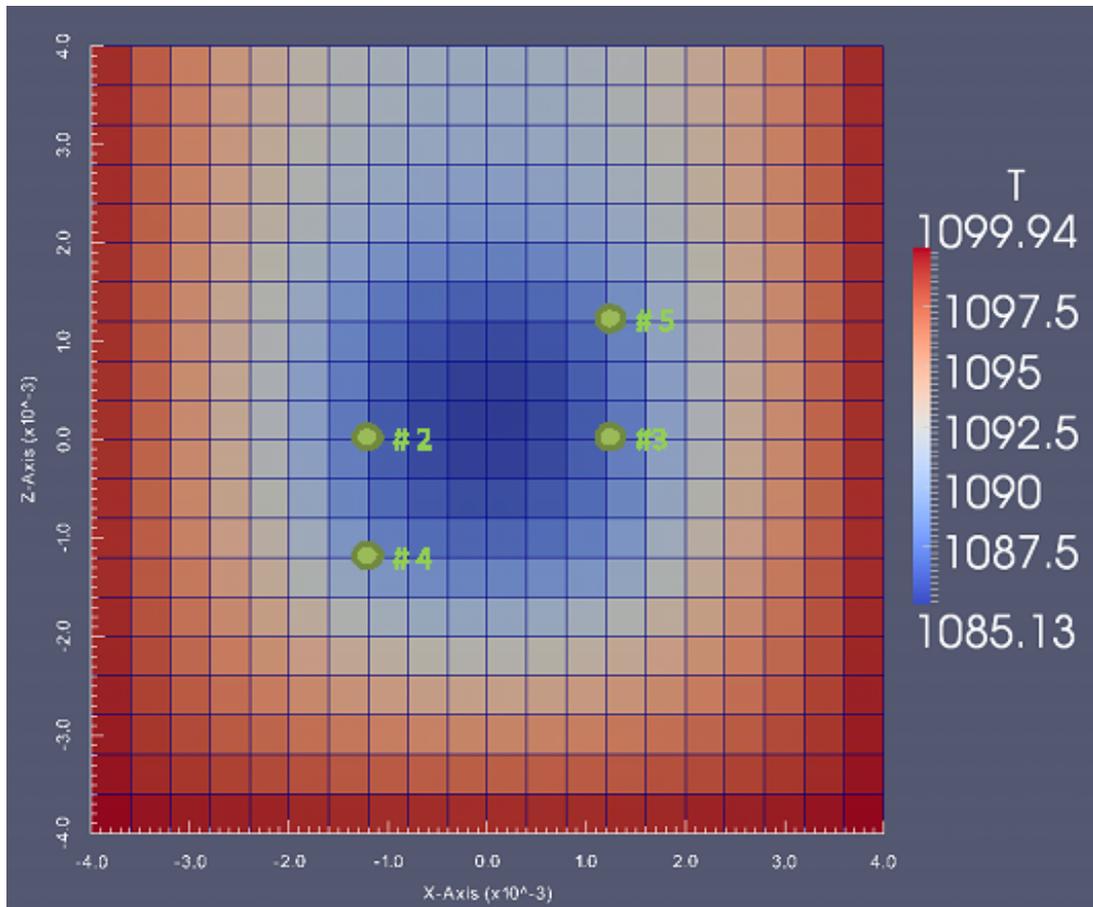


Figura 50 – Temperatura do fluido no domínio em corte XZ em $y = 0$, no instante final.

Com a Figura 50, também se explica o porquê que a diferença da temperatura do ponto #4 está superior à do ponto #5. Isso é dado pela distribuição de temperatura dentro do domínio. As diferenças entre a superfície e o centro da amostra, a temperatura do forno e a temperatura do centro da amostra são mostradas na Figura 51. Como comentado na seção 2.1.2, é possível notar uma diferença de aproximadamente $15K$, o que representa uma grande diferença entre o forno e a amostra.

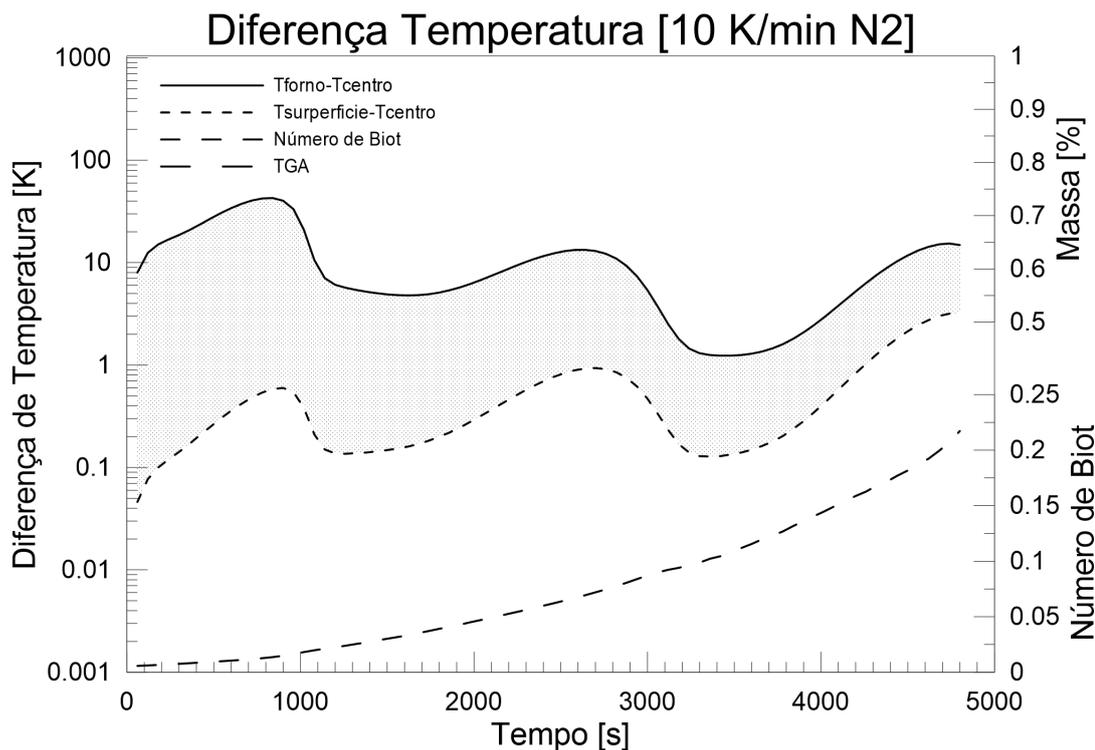


Figura 51 – Evolução da temperatura, TGA e número de Biot em função do tempo.

A diminuição do espaçamento entre as duas curvas ((temperatura do forno – temperatura do centro) e (temperatura da superfície – temperatura do centro)) pode ser visto como o aumento do número de Biot, conforme mostrado pela curva mais próxima à abscissa. Ao analisar o número de Biot, nota-se que durante a simulação não se mantém constante. Isso acontece por causa da variação de densidade da amostra, ocasionada pelas reações químicas de secagem, pirólise e descarbonatação que ocorrem durante a decomposição da amostra. No *biomassGasificationFoam*, essa diminuição da densidade é representada como a diminuição da porosidade. Devido a este fato, o número de Biot é um adimensional importante para a TGA, já que, no experimento é desejado que toda a matéria aumente a sua temperatura uniformemente, isto é, tanto seu interior quanto a sua superfície. Se forem analisados os valores de Biot de acordo com Benkoussas et al. (2007) (subseção 2.4.2) os quais afirmam que valores de Biot iguais ou inferiores a 0,1 pode-se assumir a condição de gradiente interno de temperatura tendendo a zero, esta condição só é satisfeita até aproximadamente 3000 segundos, no restante deve-se considerar um gradiente de temperatura interno.

4.4.1 Influência da porosidade

Como o material utilizado na amostra é poroso e sabe-se que um mesmo material, dependendo da manipulação, pode possuir diferentes valores de porosidades de acordo com a compactação da amostra ou tamanho das partículas. Foi elaborado um estudo da

porosidade para determinar tal influência em experimentos. A porosidade, neste caso, é inversamente proporcional a densidade da amostra, tornando-se mais densa quando há uma menor porosidade. Para este estudo, foram utilizados 5 valores distintos de porosidade, iniciando-se em 0,1 até 0,9 espaçados em 0,2. Os dados foram calculados em relação aos pontos #1, #4 e #8, sendo o ponto que representa a amostra, a superfície e o forno respectivamente. Assim, foi possível traçar a influência da porosidade no número de Biot médio para as condições em atmosfera inerte com taxa de aquecimento 10 K/min , conforme é demonstrado na Figura 52.

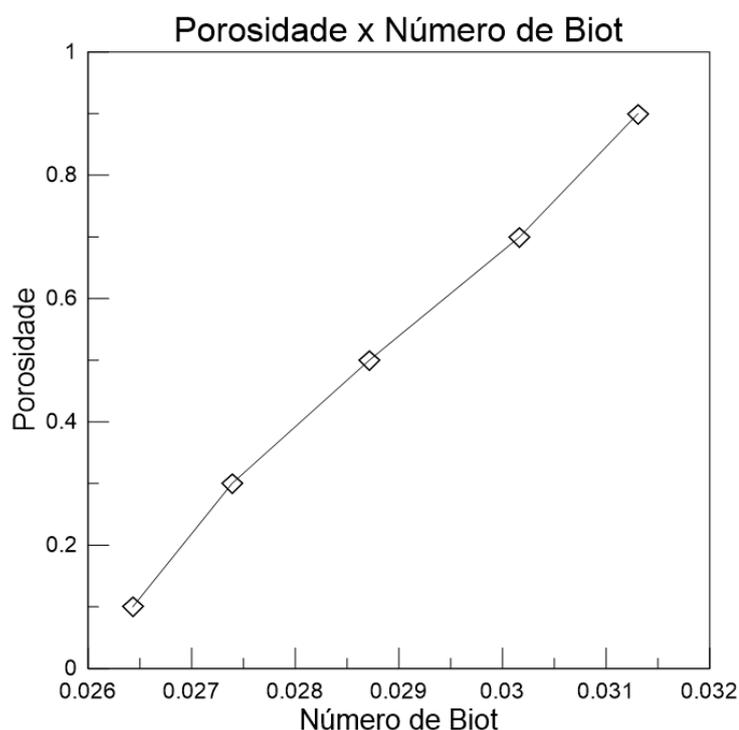


Figura 52 – Porosidade em função do Número de Biot.

Tabela 14 – Porosidade e Biot médio

Porosidade	Biot Médio
0,9	0,03131
0,7	0,03016
0,5	0,02871
0,3	0,02739
0,1	0,02643

A partir dos valores do Biot Médio e utilizando o programa Excel é possível fazer uma regressão. A regressão que melhor se adapta ao caso é a linear. Através da regressão a equação da porosidade em função do número de Biot médio é $y = 159,01x - 4,0796$ e

possui um coeficiente de determinação $R^2 = 0,996$. O grande valor do coeficiente, além de demonstrar que a equação tem uma forte tendência linear, expõe também que a equação está adequada para descrever o fenômeno. A inclinação da reta atesta que o ângulo da reta é de $89,63^\circ$, isto é, quase paralela ao eixo das ordenadas. No intervalo utilizado na Figura 52, não é possível notar que a reta é quase paralela ao eixo das ordenadas, sendo necessário uma modificação do eixo das abscissas para o intervalo $[0, 1]$, que representa a condição de resistência à convecção superior a resistência a condução (Figura 53a) e $[0, 0.1]$, que representa condições de material termicamente fino (Figura 53b).

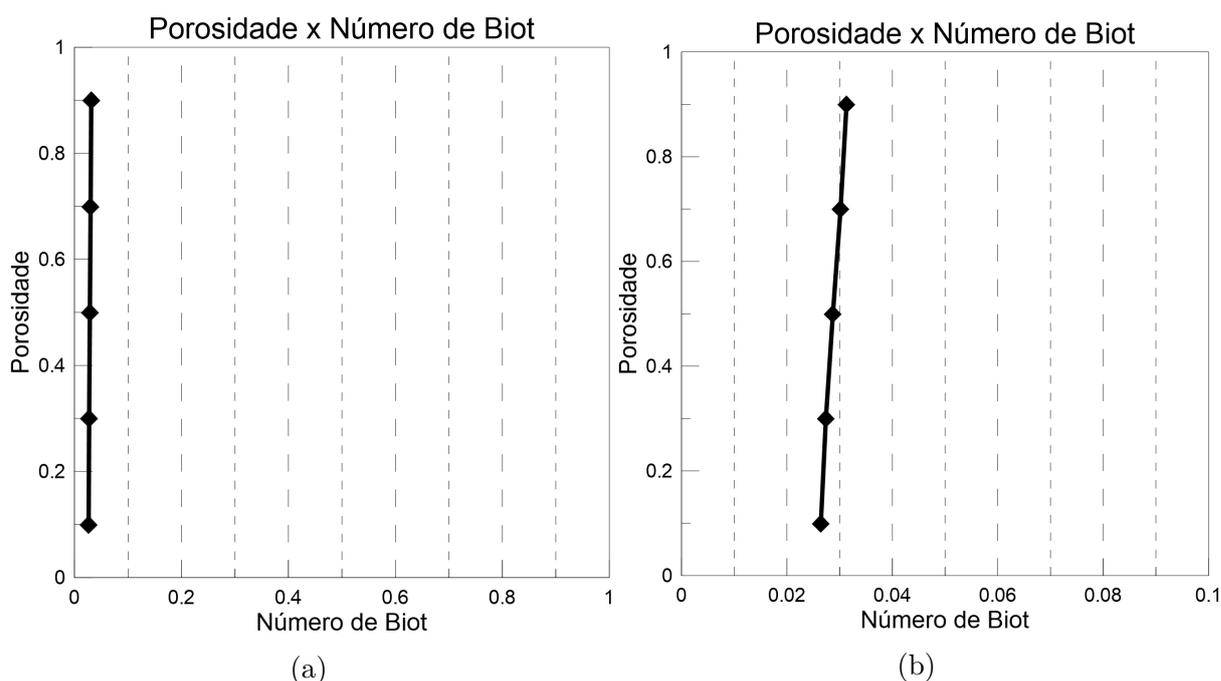


Figura 53 – Porosidade em função de Bi com intervalo do eixo das abscissas (a) $[0,1]$ e (b) $[0,0.1]$.

Apesar de a Figura 52 demonstrar uma clara influência da porosidade em função do número de Biot, a Figura 53 sugere que a influência não é de grandes proporções. O aumento da porosidade gera um aumento no número de Biot. Porém, para todo o intervalo de porosidade analisado, em nenhum deles apenas a mudança da porosidade foi suficiente para a análise sair da condição de termicamente fino para termicamente espesso.

O fenômeno de influência da porosidade pode ser explicado por meio da Figura 54, que demonstra um meio poroso simulado, sendo a porosidade representada pela parte clara e o material em preto.

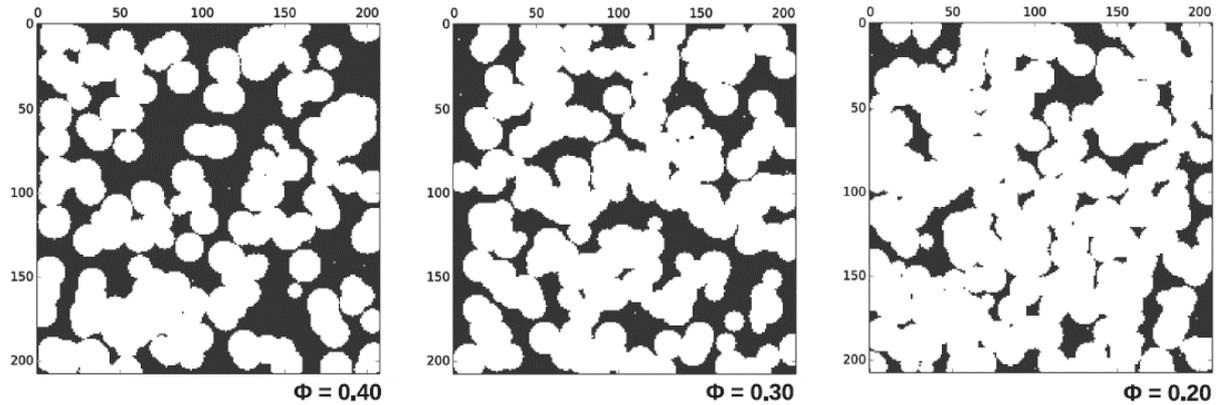


Figura 54 – Representação do meio poroso simulado.
Fonte: Coelho e Neumann 2016.

Analisando a Figura 54 fica evidente que ao se aumentar a porosidade aumenta o espaço entre uma partícula e outra. Assim, ao tornar-se maior a ocorrência de poros, isto é, a porosidades, isso faz com que se tornem mais comuns as trocas térmicas por convecção, consequentemente diminuindo trocas por difusão. O *biomassGasificationFoam* é um *solver* para aplicação em leito-fixado que prevê permeabilidade, como é o caso da Figura 55.

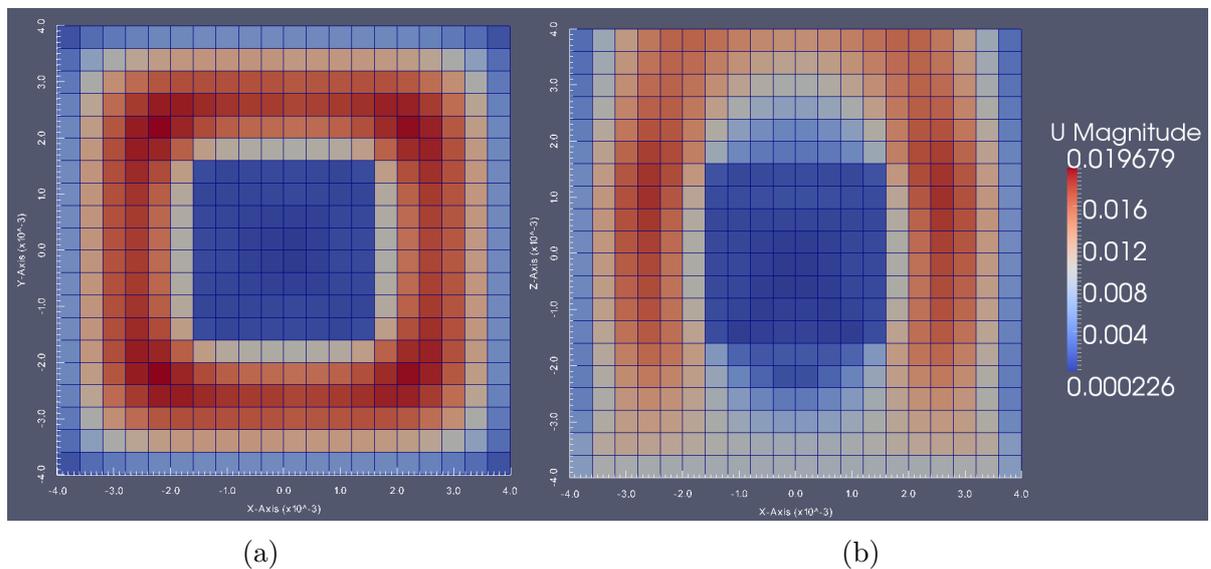


Figura 55 – Velocidade do fluido no domínio em corte (a) XY em $z = 0$ e (b) XZ em $y = 0$, no instante final, com porosidade 0,47

Com isso, é possível analisar uma pequena permeabilidade no meio, demonstrando uma baixa presença de fluxo gasoso internamente na amostra. Logo, nos vazios internos da amostra, os efeitos convectivos são minimizados devido à baixa velocidade do fluido, que consequentemente aumenta a resistência à troca de calor se comparado a superfície da amostra, onde está sob uma maior influência de fluxo gasoso.

Por fim, durante experimentos de análise térmica, é recomendado que, durante a manipulação da amostra, diminua-se a porosidade, isto conseqüentemente diminuirá a resistência térmica da amostra (R_{cond}). A diminuição da resistência térmica da amostra corresponderá diretamente à diminuição no gradiente interno da amostra.

4.4.2 Influência da velocidade

O outro estudo proposto é a avaliação da influência da variação da velocidade de entrada em relação ao número de Biot. Foram determinados 5 valores diferentes para a velocidade de entrada, em que a primeira análise inicia-se em 0,0001 m/s e a última em 1 m/s, variando em razão exponencial de 10. Os dados foram levantados em relação aos pontos #1, #4 e #8, seguindo o mesmo padrão utilizado no estudo da subseção 4.4.1. O resultado dessa avaliação é demonstrado na figura que demonstra a velocidade de entrada em função do número de Biot (Figura 56).

Tabela 15 – Velocidade e Biot médio

Velocidade [m/s]	Biot Médio
0,0001	0,026422
0,001	0,026427
0,1	0,026526
1	0,026920

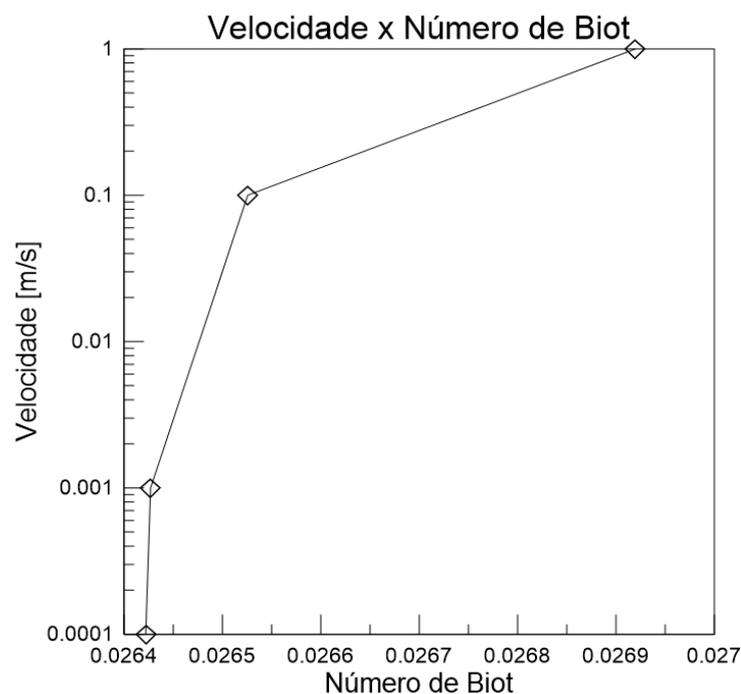


Figura 56 – Velocidade em função do Número de Biot.

A regressão que melhor se encaixa para este caso é a linear. Dessa forma chega-se à equação $y = 2047,6x - 54,137$ que possui um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9885$. Novamente, é possível notar que, possui uma tendência altamente linear a variação da velocidade em função da número de Biot. No intervalo utilizado na Figura 56 demonstra-se uma curva com características logarítmicas, que ocorre devido à utilização da escala logarítmica no eixo da velocidade. Como a equação aponta uma alta inclinação da reta, o intervalo do eixo do número da Biot foi alterado para os intervalos $[0, 1]$ (Figura 57a) e $[0, 0.1]$ (Figura 57b), acompanhando a metodologia do estudo da porosidade em função do número de Biot.

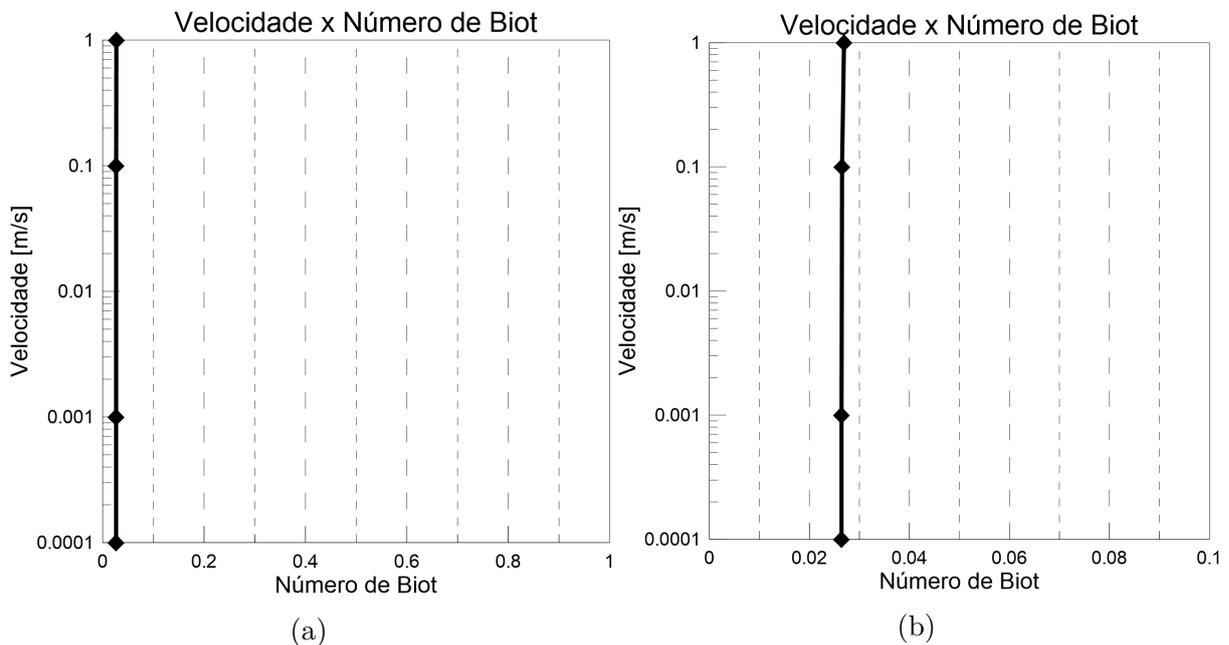


Figura 57 – Velocidade em função de Bi com do intervalo do eixo das abscissas (a) $[0,1]$ e (b) $[0,0.1]$.

É possível notar uma pequena variação do número de Biot ao se aumentar a velocidade, demonstrando que quanto menor a velocidade de entrada no domínio, menor será o número de Biot. Com isso, pode-se concluir que em análises experimentais em que se há menores velocidade de entrada do fluido aquecido, são obtidas menores diferenças de temperatura entre o fluido e o interior da partícula.

4.4.3 Influência do diâmetro do poro

Outra variação de parâmetro proposto foi a influência do diâmetro do poro em função do número de Biot (Tabela 16). Este estudo tem como intuito demonstrar se há existência de uma influência na variação do diâmetro do poro. Essa variação pode ser descrita como variação no tamanho das partículas da amostra, já que, quanto maior o tamanho das partículas, haverá um arranjo que gerará maiores vãos entre elas. Desse modo, foram propostas oito análises demonstrados na Tabela 16. Entre elas, os valores de diâmetro de

0.1 e 0.01 *m* não apresentam significado físico, pois o domínio interno possui 0,0016 *m* sendo menor que o diâmetro do poro, mesmo assim foi possível gerar resultados.

Tabela 16 – Diâmetro do poro e Biot médio

Diâmetro do poro [m]	Biot Médio
0,1	0,025934379
0,01	0,026147493
0,001	0,026174644
0,0005	0,025946249
0,0001	0,025857168
0,00001	0,0258565
0,000001	0,0258565
0,0000001	0,0258565

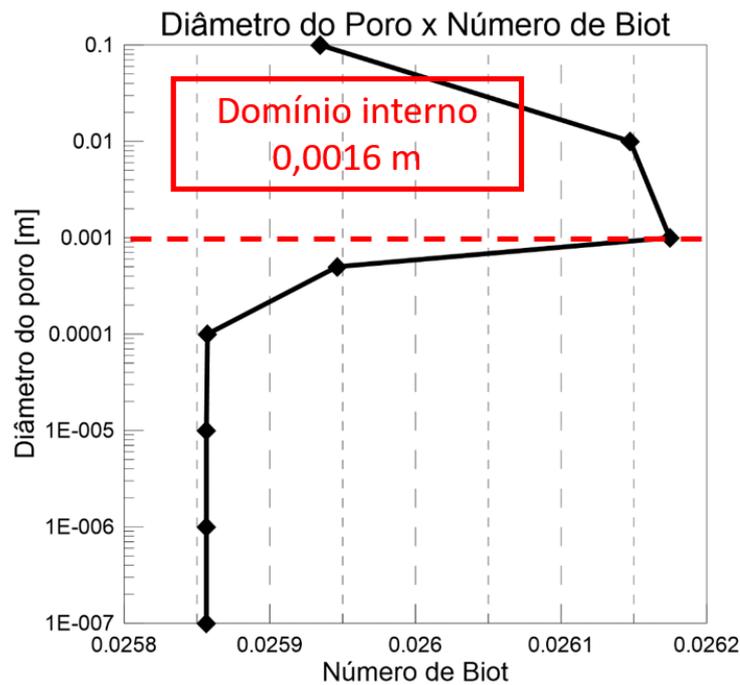


Figura 58

Duas das análises de regressão podem ser destacadas: a logarítmica com $R^2 = 0,953$, e a linear com $R^2 = 0,9525$. Como a regressão logarítmica retornou um maior coeficiente de determinação, esta foi a que mais se aproximou do fenômeno. Com isso, a equação que aproxima a influência do diâmetro do poro em função do número de Biot é a $y = 0,0809\ln(x) + 0,2959$. Sendo melhor avaliado com o intervalo da abscissa em $[0, 1]$ (Figura 59a) e $[0, 0.1]$ (Figura 59b).

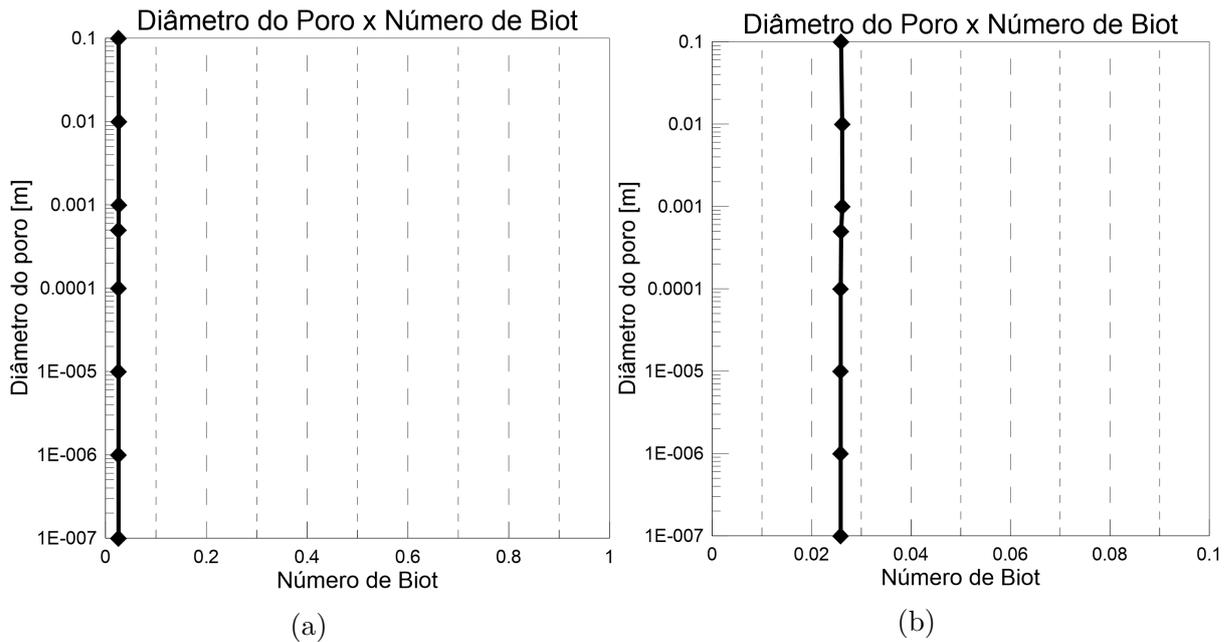


Figura 59 – Diâmetro do poro em função de Bi com intervalo do eixo das abscissas (a) $[0,1]$ e (b) $[0,0.1]$.

Através da Figura 59, é possível notar que apesar de existir um aumento, esse aumento é muito sutil, sendo imperceptível quando se modifica o intervalo. Contudo, o diâmetro do poro influencia no número de Biot, porém torna-se invariável ao se diminuir a diâmetros de $0,00001$ ou menores. O diâmetro do poro no intervalo de $0,01$ a $0,0001$ demonstra que a diminuição do diâmetro do poro gera resultados no número de Biot inferiores. Dessa forma, durante uma TGA deve-se manter uma baixa granulometria, obtendo assim, condições mais favoráveis para o experimento, diminuindo o surgimento de gradiente interno de temperatura.

5 Considerações Finais

O presente estudo conseguiu atingir os objetivos ao realizar a modelagem da TGA do xisto betuminoso, utilizando os dados obtidos experimentalmente por Martins (2008). Dessa forma, é possível concluir que a utilização do *solver biomassGasificationFoam* no programa de CFD OpenFOAM foi capaz de se aproximar bastante da realidade. A validação demonstra que o modelo foi adequado para o estudo do caso proposto.

O *solver biomassGasificationFoam* ainda está em processo de desenvolvimento e, segundo Kamil Kwiatkowski, um dos desenvolvedores do *solver*, nova atualização será publicada (Figura 60), o que provavelmente diminuirá os erros de compatibilidade, conforme Apêndice A. Com as versões atuais, os problemas de compatibilidade tornam o *solver* menos atrativo a novos estudos, devido ao grande tempo necessário para a definição dos parâmetros de pré-processamentos, isto é, o tempo de *setup*. Além disto, a necessidade de adaptação dos valores de energia de ativação para a correção do início das reações e o equacionamento incorreto do calor de reação demonstram que o *solver* necessita de alguns ajustes.

Para a geração do pós-processamento, pouco foi utilizado o *ParaView*, que é o programa compatível com OpenFOAM. Os dados eram gerados em arquivos de texto e, em seguida, importados para o Excel. Isso gerou uma grande demanda de tempo para analisá-los, tornando-se necessário, inclusive, automatizar o Excel com intuito de melhorar esse pós-processamento.

Apesar desses pontos negativos, o grande tempo gasto no pré-processamento não necessitou de repetições, uma vez que o passo das validações, que é necessário para os próximos estudos, foi finalizado. Assim, isso implica em novos estudos focados em novos resultados e análises.

A análise do número de Biot demonstrou que o experimento de Martins 2008 teve um erro minimizado devido à pequena densidade da amostra e ao tamanho das partículas que foram empregadas.

O estudo do adimensional também auxiliou na análise da porosidade da amostra e, com isso, foi capaz de concluir que o aumento da porosidade gera uma diminuição do número de Biot, o que, para uma análise termogravimétrica, deve ser evitado. Na velocidade dentro do forno, demonstrou-se uma pequena variação do número de Biot. No entanto, é possível analisar a ocorrência de uma diminuição cada vez em que se reduz a velocidade interna, sendo essa a condição favorável ao estudo. Em relação ao diâmetro do poro, os resultados sugerem que uma baixa granulometria dos poros diminui os gradientes interno de temperatura, tornando-se esta a condição mais adequada para uma

análise termogravimétrica.

Por fim, os resultados das análises do número de Biot conseguiram prever melhores condições para o estudo de uma TGA, todas com intuito da diminuição do gradiente interno de temperatura. Com isso, os resultados gerados em experimentos tornam-se mais adequados.

5.1 Sugestão de Trabalhos Futuros

- Realizar simulações de DSC para os casos validados, fazer comparação dos resultados de cada um dos métodos;
- Utilizar um domínio com maior otimização como o Apêndice B e analisar a sua influência no resultado em comparação ao domínio tridimensional;
- Implementar a possibilidade de alterar a geometria dos poros e a possibilidade da utilização de material particulado ao invés de poroso;
- Analisar a como se comporta a reação ao ser exposta a casos de mistura rica;
- Estudar a influência dos adimensionais de pirólise (Py) e de Damköhler (Da);
- Realizar validações para o método utilizado por Lan et al. (2018) e compará-lo com os resultados obtidos pelo *solver biomassGasificationFoam*, definir as vantagens e desvantagens de cada um dos métodos;
- Realizar validações utilizando o programa de CFD ANSYS para o caso analisado neste trabalho, realizar comparações, definindo vantagens e desvantagens de cada um dos métodos.

Referências

- AGRAWAL, R. K. Compensation effect in the pyrolysis of cellulosic materials. *Thermochimica Acta*, v. 90, p. 347 – 351, 1985. ISSN 0040-6031. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603185871148>>. Citado na página 59.
- ALHAMA, F.; ZUECO, J. Application of a lumped model to solids with linearly temperature-dependent thermal conductivity. *Applied Mathematical Modelling*, v. 31, n. 2, p. 302 – 310, 2007. ISSN 0307-904X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0307904X05002349>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 26 e 27.
- BARBOSA, R. C. *Modelação Numérica de uma Caldeira Doméstica a Pellets*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2014. Citado na página 46.
- BASU, P. Chapter 7 - hydrothermal gasification of biomass. In: BASU, P. (Ed.). *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Boston: Academic Press, 2010. p. 229 – 267. ISBN 978-0-12-374988-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123749888000076>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 21 e 39.
- BENKOUSSAS, B. et al. Modelling thermal degradation of woody fuel particles. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 46, n. 4, p. 319 – 327, 2007. ISSN 1290-0729. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072906001657>>. Citado 8 vezes nas páginas 12, 15, 26, 27, 31, 32, 33 e 79.
- BERGMAN, T. L. et al. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7. ed. [S.l.]: Wiley, 2011. ISBN 0470501979,9780470501979. Citado 4 vezes nas páginas 15, 24, 25 e 26.
- BROWN, M. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. 2. ed. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2004. v. 1. (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1). ISBN 978-1-4020-0472-8, 978-0-306-48404-9. Citado 7 vezes nas páginas 15, 17, 18, 19, 20, 21 e 22.
- BROWN, T. E. et al. *Chemistry: The Central Science, 12th Edition*. 12th. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2012. ISBN 0321696727,9780321696724. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 39.
- BRYDEN, K. M.; RAGLAND, K. W.; RUTLAND, C. J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. *Biomass and Bioenergy*, v. 22, n. 1, p. 41 – 53, 2002. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953401000605>>. Citado na página 15.
- CFD-ONLINE.COM. *CFD-online*. 2018. Disponível em: <<https://www.cfd-online.com/>>. Acesso em: 06 jan. 2018. Citado na página 95.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. *Métodos Numéricos para Engenharia*. 5ed. ed. McGraw Hill Brasil, 2009. ISBN 9788580550115. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ch7MLP20q3MC>>. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 57.

- COELHO, R. C. V.; NEUMANN, R. F. Fluid dynamics in porous media with sailfish. *European Journal of Physics*, v. 37, n. 5, p. 055102, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0143-0807/37/i=5/a=055102>>. Citado na página 82.
- COMESAÑA, R. et al. Thermal lag analysis on a simulated tga-dsc device. *Thermochimica Acta*, v. 547, p. 13 – 21, 2012. ISSN 0040-6031. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112003966>>. Citado 6 vezes nas páginas 12, 15, 21, 32, 35 e 36.
- ÇENGEL, A. G. Y. *Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications*. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2014. ISBN 0073398187,9780073398181. Citado 3 vezes nas páginas 15, 24 e 26.
- GAISFORD, S.; KETT, V.; HAINES, P. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: 2nd Edition*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2016. (RSC paperbacks). ISBN 9781782620518. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- GANG, Y. et al. Optimization of internal flow channel of a right-angle globe valve based on cfd. In: *2015 International Conference on Fluid Power and Mechatronics (FPM)*. [S.l.: s.n.], 2015. p. 144–147. Citado na página 14.
- HAINES, P. *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. [S.l.]: Blackie Academic & Professional, 1995. ISBN 9780751400502. Citado 4 vezes nas páginas 19, 22, 23 e 24.
- HATAKEYAMA, L. Z. T. *Handbook of Thermal Analysis*. [S.l.]: Wiley, 1998. ISBN 9780471983637,0-471-98363-2. Citado 4 vezes nas páginas 28, 29, 30 e 31.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 1999. ISBN 9780471983620,0-471-98362-4. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- JAMEEL, A. G. A. et al. Heavy fuel oil pyrolysis and combustion: Kinetics and evolved gases investigated by tga-ftir. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 127, p. 183 – 195, 2017. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017304734>>. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 31.
- JAYARAMAN, K.; KOK, M. V.; GOKALP, I. Pyrolysis, combustion and gasification studies of different sized coal particles using tga-ms. *Applied Thermal Engineering*, v. 125, p. 1446 – 1455, 2017. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431117317908>>. Citado na página 29.
- Kök, M. V.; VARFOLOMEEV, M. A.; NURGALIEV, D. K. Crude oil characterization using tga-dta, tga-ftir and tga-ms techniques. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 154, p. 537 – 542, 2017. ISSN 0920-4105. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516312931>>. Citado na página 21.
- KOPSCH, H. *Thermal methods in petroleum analysis*. [S.l.]: Wiley-VCH, 1995. ISBN 352728740X,9783527287406,9783527615148. Citado na página 21.

KWIATKOWSKI, K. et al. Biomass gasification solver based on openfoam. 2014. Citado 11 vezes nas páginas 14, 32, 42, 45, 46, 48, 49, 50, 59, 64 e 97.

LABORATÓRIO DE CINÉTICA QUÍMICA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE EÖTVÖS LORÁND. *Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion*. 2017. Disponível em: <<http://garfield.chem.elte.hu/>>. Acesso em: 17 fev. 2017. Citado na página 55.

LAN, S. et al. Direct numerical simulation of the thermal dehydration reaction in a tga experiment. *Applied Thermal Engineering*, v. 128, p. 1175 – 1185, 2018. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116339138>>. Citado 5 vezes nas páginas 12, 15, 32, 37 e 88.

LI, S.; MA, X. Catalytic characteristics of the pyrolysis of lignite over oil shale chars. *Applied Thermal Engineering*, v. 106, p. 865 – 874, 2016. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116310055>>. Citado na página 18.

LI, S. et al. A tg–ftir investigation to the co-pyrolysis of oil shale with coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 120, p. 540 – 548, 2016. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237016300031>>. Citado na página 18.

LIN, Y. et al. The investigation of co-combustion of sewage sludge and oil shale using thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, v. 653, p. 71 – 78, 2017. ISSN 0040-6031. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603117300886>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 21.

LINDA Froberg - Typical temperature-time programs. 2018. Disponível em:<http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS-2/kursen/%C5A/lectures/Lecture_Thermal%20Analysis.pdf>. Acessado: 08-01-2018. Citado na página 17.

MAATEN, B. et al. Investigation of the evolution of sulphur during the thermal degradation of different oil shales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 128, p. 405 – 411, 2017. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017300815>>. Citado na página 18.

MAHGEREFTEH, H.; RYKOV, Y.; DENTON, G. Courant, friedrichs and lewy (cfl) impact on numerical convergence of highly transient flows. *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 23, p. 4969 – 4975, 2009. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250909005351>>. Citado na página 27.

MAIOLI, A. G. *CFD OpenFOAM: Implementação da Combustão Smouldering e sua Avaliação Paramétrica*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Mecânica, UFES, Vitória, ES, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 14, 38 e 47.

MAIOLI, C. G. *Conversão Termoquímica em Leito Fixo: Características, Modelagem e Implementação do Solver biomassgasificationFoam*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Mecânica, UFES, Vitória, ES, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 14, 46, 55, 76 e 95.

- MAJEWSKY, M. et al. Determination of microplastic polyethylene (pe) and polypropylene (pp) in environmental samples using thermal analysis (tga-dsc). *Science of The Total Environment*, v. 568, p. 507 – 511, 2016. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716311883>>. Citado na página 29.
- MARTINS, M. F. *The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale: co-current configuration*. Tese (Doutorado) — Univeristy of Toulouse, 2008. Citado 9 vezes nas páginas 39, 46, 47, 48, 49, 54, 58, 74 e 87.
- MARTINS, M. F.; ZANONI, M. A. B.; MACEDO, E. N. Modeling the thermochemical conversion of single wood particle. In: *Thermal Sciences and Engineering Conference (ECOS 2010)*. [S.l.: s.n.], 2010. Citado 6 vezes nas páginas 12, 15, 31, 33, 34 e 35.
- MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I. Effects of pyrolysis conditions on the heating rate in biomass particles and applicability of tga kinetic parameters in particle thermal conversion modelling. *Fuel*, v. 93, p. 567 – 575, 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111006144>>. Citado na página 24.
- MENG, A. et al. Pyrolysis and simulation of typical components in wastes with macro-tga. *Fuel*, v. 157, p. 1 – 8, 2015. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115004639>>. Citado na página 21.
- OPENFOAM.ORG. *OpenFOAM 2.1.1*. 2012. Disponível em: <<https://openfoam.org/release/2-1-1/>>. Acesso em: 06 jan. 2018. Citado na página 95.
- OPENFOAM.ORG. *OpenFOAM 5.0*. 2018. Disponível em: <<https://openfoam.org/download/5-0-ubuntu/>>. Acesso em: 06 jan. 2018. Citado na página 95.
- OPENFOAMWIKI.NET. *OpenFOAM wiki - passo a passo OpenFOAM 2.1.1*. 2018. Disponível em: <<http://openfoamwiki.net/index.php/Installation/Linux/OpenFOAM-2.1.1/Ubuntu>>. Acesso em: 06 jan. 2018. Citado na página 95.
- PAN, L. et al. A tga/dta-ms investigation to the influence of process conditions on the pyrolysis of jimsar oil shale. *Energy*, v. 86, p. 749 – 757, 2015. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215005484>>. Citado na página 71.
- PARAVIEW.ORG. *Paraview 5.4.1*. 2018. Disponível em: <<https://www.paraview.org/download/>>. Acesso em: 06 jan. 2018. Citado na página 95.
- PETERS, B.; BRUCH, C. Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, n. 2, p. 233 – 250, 2003. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237002001341>>. Citado 4 vezes nas páginas 12, 15, 31 e 32.
- POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*, v. 126, p. 7 – 12, 2012. ISSN 0960-8524. Advances in Biological Waste Treatment and Bioconversion Technologies. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412013284>>. Citado na página 59.

- SHCHEPETKIN, A. F. An adaptive, courant-number-dependent implicit scheme for vertical advection in oceanic modeling. *Ocean Modelling*, v. 91, p. 38 – 69, 2015. ISSN 1463-5003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1463500315000530>>. Citado na página 27.
- SHI, X. et al. Cfd analysis of flow patterns and micromixing efficiency in a y-type microchannel reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 43, p. 13944–13952, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie300985q>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- SINHA, S. et al. *Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review*. 2000. Citado na página 59.
- TIWARI, P.; DEO, M. Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using tga–ms. *Fuel*, v. 94, p. 333 – 341, 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111005588>>. Citado na página 18.
- TURNS, S. R. *Introdução à Combustão - 3ed: Conceitos e Aplicações*. AMGH Editora, 2013. ISBN 9788580552751. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=4Pk4AgAAQBAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 39.
- UBUNTU.COM. *Ubuntu 17.10.1*. 2018. Disponível em: <<https://www.ubuntu.com/download/desktop>>. Acesso em: 06 jan. 2018. Citado na página 95.
- VERSTEEG, H.; MALALASEKERA, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2007. ISBN 9780131274983. Citado na página 14.
- VIEIRA, M. A. L. *Aproximação Numérica - Analítica para a Modelagem da Conversão Termoquímica de Combustíveis Sólidos*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Mecânica, UFES, Vitória, ES, 2016. Citado na página 74.
- ZANONI, M. A. B.; MASSARD, H.; MARTINS, M. F. Application of inverse problem and thermogravimetry to determine the kinetics of oil shale pyrolysis. *Combustion and Flame*, v. 159, n. 10, p. 3224 – 3234, 2012. ISSN 0010-2180. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218012001599>>. Citado 6 vezes nas páginas 39, 41, 42, 49, 57 e 74.
- ZANONI, M. A. B. et al. Application of inverse problem and thermogravimetry to determine the kinetics of oil shale pyrolysis. In: *Thermal Sciences and Engineering Conference(ENCIT 2010)*. [S.l.: s.n.], 2010. Citado 7 vezes nas páginas 39, 40, 49, 57, 58, 74 e 75.
- ZHU, H.; LIN, P.; PAN, Q. A cfd (computational fluid dynamic) simulation for oil leakage from damaged submarine pipeline. *Energy*, v. 64, p. 887 – 899, 2014. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421300889X>>. Citado na página 14.

Apêndices

APÊNDICE A – Compatibilização do Solver

O *solver biomassGasificationFoam* foi desenvolvido para o OpenFOAM 2.1.1, devido a este fato, não há como utilizá-lo em versões mais novas do OpenFOAM. A versão 2.1.1 foi liberada em maio de 2012¹ e, atualmente é disponibilizada a versão 5.0² que é a última atualização. A utilização do OpenFOAM 2.1.1 é um grande empecilho, pois este não é compatível com sistemas operacionais mais novos.

Dessa forma, para utilizar o *biomassGasificationFoam* é necessária a instalação do OpenFOAM 2.1.1 em sistema compatível, como o Ubuntu 10.04 que atualmente se encontra na versão 17.10.1³ e em conjunto com a utilização de várias bibliotecas que sejam compatíveis para a instalação do OpenFOAM.

O ParaView que é o pós-processador utilizado normalmente no OpenFOAM, não pode ser o 5.4.1⁴ o qual, no caso aqui exposto é o mais recente, já que ocorreram mudanças na estrutura do OpenFOAM, trazendo incompatibilidade às versões mais novas do ParaView.

A forma mais próxima de obter êxito em todas essas tarefas é, caso utilize um sistema operacional diferente do compatível, entrar na página onde a comunidade [cfid-online.com](http://www.cfd-online.com)⁵ disponibiliza informações para compatibilizar o sistema operacional ao OpenFOAM e seguir o passo-a-passo disponível em openfoamwiki.net⁶.

Dependendo do sistema operacional não há informações disponíveis, pois são manobras não convencionais desenvolvidos por usuários da comunidade de modo a forçar uma compatibilização, podendo sofrer erros no futuro. Mesmo após finalizar a etapa de instalação do OpenFOAM e seguir o passo-a-passo disponibilizado por Maioli (2016b) em sua dissertação, não é garantido que haverá êxito.

Em face de um dos problemas encontrados, Kamil Kwiatkowski que é um dos desenvolvedores do *solver* deixou claro que uma nova versão será disponibilizada em breve Figura 60.

¹OPENFOAM.ORG. *OpenFOAM 2.1.1*. 2012. Disponível em: <<https://openfoam.org/release/2-1-1/>>. Acesso em: 06 jan. 2018.

²OPENFOAM.ORG. *OpenFOAM 5.0*. 2018. Disponível em: <<https://openfoam.org/download/5-0-ubuntu/>>. Acesso em: 06 jan. 2018.

³UBUNTU.COM. *Ubuntu 17.10.1*. 2018. Disponível em: <<https://www.ubuntu.com/download/desktop>>. Acesso em: 06 jan. 2018.

⁴PARAVIEW.ORG. *Paraview 5.4.1*. 2018. Disponível em: <<https://www.paraview.org/download/>>. Acesso em: 06 jan. 2018.

⁵CFD-ONLINE.COM. *CFD-online*. 2018. Disponível em: <<https://www.cfd-online.com/>>. Acesso em: 06 jan. 2018.

⁶OPENFOAMWIKI.NET. *OpenFOAM wiki - passo a passo OpenFOAM 2.1.1*. 2018. Disponível em: <<http://openfoamwiki.net/index.php/Installation/Linux/OpenFOAM-2.1.1/Ubuntu>>. Acesso em: 06 jan. 2018.



Figura 60 – E-mail para Kamil Kwiatkowski sobre compatibilidade do *solver biomassGasificationFoam*.

APÊNDICE B – Sugestão de domínio simplificado

A malha utilizada por Kwiatkowski et al. (2014) poderia ser otimizada se caso fossem consideradas algumas hipóteses simplificadoras. O domínio analisado teve a malha dividida com o mesmo intervalo em cada dimensão. Portanto, o total de células no domínio é de x^3 , sendo x a quantidade de células em uma dada dimensão. Utilizando a hipótese simplificadora para transformar o domínio de tridimensional para bidimensional, o total de células cai de x^3 para x^2 . Assim, seria possível manter os locais de análise usados anteriormente.

Com o domínio bidimensional, é possível definir uma linha de simetria. Desse modo, é possível reduzir as análises para apenas um lado da simetria e posteriormente caso necessário, repeti-los para o outro lado da simetria. Com isso o domínio tridimensional com x^3 células passaria a possuir $x^2/2$ células, o que gera um aumento significativo no custo computacional, se caso mantido a magnitude de x a simulação que antes possuía.

O caso expresso na Figura 61 demonstra um domínio equivalente usando as simplificações propostas. Para este domínio foi utilizado uma malha de $(20 \times 10 \times 1)$ e com as mesmas propriedades da validação do xisto betuminoso em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de $10 K/min$. Apesar de terem sido utilizados apenas 2 núcleos, o tempo total de simulação foi de 48 minutos. Se comparado com a simulação com 4 núcleos exposta na validação que teve um tempo total de 7 horas, mostra que tal simplificação pode obter grandes resultados.

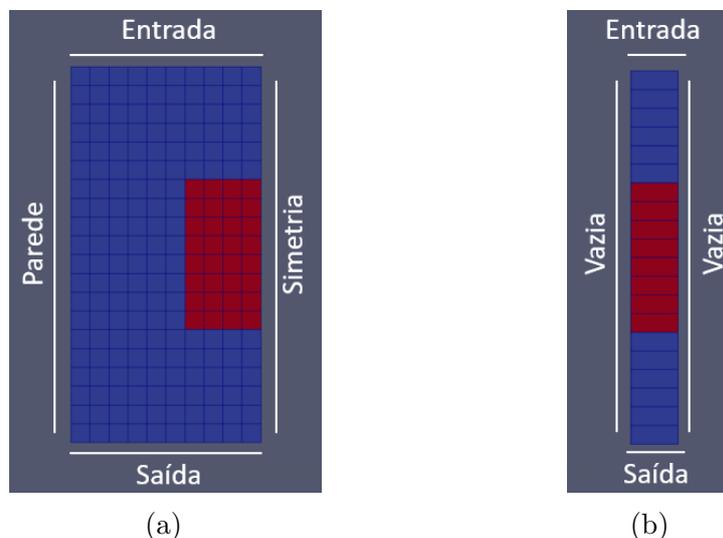


Figura 61 – (a) Domínio em corte no plano XZ em $y = 0$, (b) Domínio em corte no plano YZ em $x = 0$.