

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

MARCO ANTÔNIO LAGES VIEIRA

**APROXIMAÇÃO NUMÉRICA - ANALÍTICA PARA A MODELAGEM DA
CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS**

VITÓRIA

2013

MARCO ANTÔNIO LAGES VIEIRA

**APROXIMAÇÃO NUMÉRICA - ANALÍTICA PARA A MODELAGEM DA
CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS**

Dissertação apresentada ao programa da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia mecânica.

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

VITÓRIA

2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

V658a Vieira, Marco Antônio Lages, 1986-
Aproximação numérica – analítica para a modelagem da
conversão termoquímica de combustíveis sólidos / Marco Antônio
Lages Vieira. – 2013.
80 f. : il.

Orientador: Márcio Ferreira Martins.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Pirólise. 2. Cálculos numéricos. 3. Algoritmos. 4. Métodos
iterativos (Matemática). 5. Métodos do gradiente biconjugado. I.
Martins, Márcio Ferreira. II. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

MARCO ANTÔNIO LAGES VIEIRA

**APROXIMAÇÃO NUMÉRICA - ANALÍTICA PARA A MODELAGEM DA
CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS**

Dissertação apresentada ao programa da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia mecânica.

Aprovada em 25 de Outubro de 2013.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcio Ferreira Martins - Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Prof. Dra. Thamy Cristina Hayashi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Wellington Bentencurte da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

VITÓRIA

2013

“Lâmpada para os meus pés são as tuas palavras, e luz para o meu caminho”. (Salmos 119:105)

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível”. (São Francisco de Assis)

Agradecimentos

O que dizer numa hora dessas? Quais as palavras corretas para descrever o que sinto? Creio que, obrigado, pode representar mesmo que minimamente esses sentimentos...

Em primeiro lugar agradeço a Deus, criador e autor da vida, pois tudo que tenho me foi dado por ele, pela força nos momentos de fraqueza e principalmente cansaço. Portanto esse primeiro obrigado deve ser àquele que foi, é e sempre será o Deus da minha vida.

Agradeço em especial a meus pais Marcos e Valéria, aos quais dedico minha eterna gratidão e carinho, minha formação e caráter são com certeza fruto de toda a dedicação que tiveram para comigo. Então aos senhores meu muito obrigado por acreditarem tanto em mim, mesmo quando por muitas vezes, eu mesmo não acreditei.

Não poderia de forma alguma me esquecer de agradecer a minhas avós Zélia e Henriqueta, por suas orações para que a dupla jornada, trabalho mais estudo, fosse suprida com a força do alto.

Agradeço em especial a minha irmã Lívia, minha melhor amiga, pelas cobranças e pelo zelo em me motivar para que terminasse esse mestrado, ainda que cansado pela jornada de trabalho na Transpetro. Com certeza foi minha principal motivadora. Obrigada Tita!

A todos os meus amigos devo também um obrigado, seus incentivos me motivaram muito para a realização deste sonho. Amigos de faculdade, da Igreja, do C.F. da Petrobras, enfim... Difícil seria citar todos por quem tenho grande carinho e amizade. Entre destaques, aos amigos Guilherme Dias e Marcelo Barone, pelo apoio na construção do algoritmo e do texto. Em especial à grande amiga, Maria Vital; ligações, mensagens, cartas, torpedos, tudo mais no sentido de me apoiar na conclusão da dissertação... Obrigado Tetê, essa vitória também tem as suas mãos em sua construção.

Aos amigos da Petrobras Transportes (TRANSPETRO), pela compreensão, liberação em horários, tudo para que conseguisse conciliar o trabalho com a parte acadêmica. Em especial aos amigos Francisco Filho e João Loss, um por ser um verdadeiro conselheiro em todos os pontos, profissional e pessoal, e o outro por dicas, correções e fornecimento de materiais.

Por fim, agradeço muito ao grande amigo, mestre, e orientador, o Dr. Márcio Martins. Obrigada professor, por abdicar de inúmeros fins de semanas dedicados à produção da dissertação em conjunto. Dicas, conselhos, conversas e orientações. Sem dúvida o senhor foi o grande responsável pela concretização deste sonho. Valeu “papai”!

Termino esses agradecimentos com uma frase do filósofo Voltaire: “Todas as grandezas do mundo não valem um bom amigo”. Não sei por que, mas sinto-me o ser mais afortunado desse mundo, já que tenho não um, mais inúmeros bons amigos.

Grato a todos

Resumo

Um algoritmo numérico foi criado para apresentar a solução da conversão termoquímica de um combustível sólido. O mesmo foi criado de forma a ser flexível e dependente do mecanismo de reação a ser representado. Para tanto, um sistema das equações características desse tipo de problema foi resolvido através de um método iterativo unido a matemática simbólica. Em função de não linearidades nas equações e por se tratar de pequenas partículas, será aplicado o método de Newton para reduzir o sistema de equações diferenciais parciais (EDP's) para um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's). Tal processo redução é baseado na união desse método iterativo à diferenciação numérica, pois consegue incorporar nas EDO's resultantes funções analíticas. O modelo reduzido será solucionado numericamente usando-se a técnica do gradiente bi-conjugado (BCG). Tal modelo promete ter taxa de convergência alta, se utilizando de um número baixo de iterações, além de apresentar alta velocidade na apresentação das soluções do novo sistema linear gerado. Além disso, o algoritmo se mostra independente do tamanho da malha constituidora. Para a validação, a massa normalizada será calculada e comparada com valores experimentais de termogravimetria encontrados na literatura, e um teste com um mecanismo simplificado de reação será realizado.

Palavras-chave: pirólise, numérico, algoritmo, gradiente biconjugado, iterativo.

Abstract

A numerical algorithm was created to present the solution of the thermochemical conversion of a solid fuel. It was created in order to be flexible and very dependent of the reaction mechanism to be represented. Therefore, a system of characteristic equations of this problem was solved by an iterative method attached to symbolic mathematics. Due to nonlinearities in the equations and because it is small particles is applied Newton's method to reduce the system of partial differential equations (PDE's) for a system of ordinary differential equations (ODE's). This process is based on the union of this iterative method for numerical differentiation because it can incorporate into ODE's analytic functions. The reduced model is solved numerically using the technique of bi-conjugate gradient (BCG). This model promises to have high convergence rate if using a low number of iterations, and present high speed in the presentation of the new linear system solutions generated. Furthermore, the algorithm is shown independent of the size of the mesh. For validation, the normalized mass will be calculated and compared with experimental values found in the literature, and a test with a simplified mechanism for the reaction will be done.

Keywords: pyrolysis , numerical algorithm , gradient biconjugado , iterative.

Lista de Figuras

2.1	Mecanismo de pirólise da madeira	20
2.2	Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Blasi (1993)	22
2.3	Mecanismos de transferência de calor envolvidos na combustão de uma partícula.	27
2.4	Desenho esquemático das principais fases da combustão de uma partícula de carvão ou de biomassa, Cunha (2010).	28
2.5	Condução entre a vizinhança de duas partículas.	30
2.6	Resumo de fórmulas da literatura clássica e atualizada.	33
2.7	Relação das taxas de evaporação e pirólise com o tempo segundo os valores do numéricos de Dr.	35
2.8	Amostra de xisto betuminoso	36
2.9	Esquema de um processo in-situ.	37
2.10	(a) <i>Oil Shale Block 10 cm</i> , (b) <i>Crushed Oil Shale (500-1000 μm</i> , (c) <i>Mix Oil Shale/Sand</i>	37
2.11	Microscópio electrónico de varredura ambiental de óleo de xisto pirolisado, sob uma atmosfera inerte e usando uma rampa de temperatura de 30-1000 $^{\circ}\text{C}$ a 3 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. Imagem feita em (a), 141 $^{\circ}\text{C}$, (b) 338 $^{\circ}\text{C}$, (c) 716 $^{\circ}\text{C}$ e (d) 924 $^{\circ}\text{C}$	39
2.12	Gráfico de convergência para as corridas.	40
2.13	Comparação da convergência de modelos com BCG. (Anderson e Sapre, 1988)	42
3.1	Distribuição dos tamanhos de poros de diferentes amostras.	50
3.2	Fluxograma do algoritmo para solução numérica.	61
3.3	Área representativa da solução com o método do trapézio simples.	62
3.4	Área representativa da solução com o método do trapézio múltiplo.	63
4.1	Rampas 3 e 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	66

4.2	Erro residual relativo.	67
4.3	Fator de convergência.	67
4.4	Influência da malha.	68
4.5	Perfil de temperatura com a composição relativa.	70
4.6	Análise das taxas de evaporação e pirólise pelo número de Damkohler.	70
4.7	Comparação de dados numéricos e experimentais para taxa de $3 K \cdot min^{-1}$	71
4.8	Comparação de dados numéricos e experimentais para taxa de $10 K \cdot min^{-1}$	72
4.9	Comparação de dados numéricos e experimentais no teste do novo mecanismo de reação para taxa de $3 K \cdot min^{-1}$	73
4.10	Comparação de dados numéricos e experimentais no teste do novo mecanismo de reação para taxa de $10 K \cdot min^{-1}$	73

Lista de Tabelas

3.1	Esquema de reação para decomposição do xisto betuminoso.	47
3.2	Esquema simplificado de reação para decomposição do xisto betuminoso. . . .	47
3.3	<i>Dados analíticos do xisto betuminoso.</i>	49
3.4	<i>Análise aproximada do xisto betuminoso</i>	50
3.5	Lista de sub-modelos usados nos cálculos.	52
3.6	Propriedades de transferência de calor para xisto betuminoso triturado, areia e rocha de xisto betuminoso.	52
3.7	Relação do % de erro com número de pontos.	64

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	15
2 Revisão Bibliográfica	18
2.1 Pirólise de Partículas Sólidas	19
2.1.1 Reações Envolvidas	19
Bibliografia Clássica	19
Bibliografia Atualizada	24
2.1.2 Equacionamento (Transferência de Calor na Esfera, Encolhimento, Transporte de Massa) e Modelos de Pirólise	27
2.1.3 Interpretação Física através de Análise Adimensional	34
2.1.4 Óleo de Xisto como Combustível Modelo	36
2.2 Métodos Numéricos	39
2.2.1 Linearização de Equações Diferenciais Parciais	39
2.2.2 Solução de Sistemas Lineares Complexos	41
3 Metodologia	43
3.1 Modelo matemático	43

3.1.1	Descrição do Modelo Físico	43
3.1.2	Grupos adimensionais	53
3.1.3	Metodologia numérica	54
3.1.4	Algoritmo Numérico	59
	Método do Trapézio	62
	Método do Trapézio Simples	62
	Método do Trapézio Múltiplo	62
4	Resultados e Discussões	65
4.1	Análise da Transiência no Modelo	65
4.2	Critério de convergência do sistema de equações diferenciais	66
4.3	Independência da Malha no Resultado	67
4.4	Os Adimensionais do Problema	69
4.5	Validação do modelo de conversão termoquímica	71
4.6	Teste de outro mecanismo de reação	72
5	Conclusão	74
	Referências Bibliográficas	80

Capítulo 1

Introdução

Devido ao crescimento do consumo energético mundial nas últimas décadas, há uma recente tendência na utilização dos resíduos sólidos nas indústrias para produção de energia. Paralelamente, incrementam-se, também, sanções ambientais relativas às emissões industriais e, desta forma o foco das pesquisas têm sido direcionado ao entendimento do complexo processo de combustão de resíduos sólidos e a redução da emissão dos poluentes maléficos à saúde humana.

O aproveitamento da energia liberada na forma de calor no processo de combustão é a forma mais antiga de conversão de energia. Industrialmente, essa conversão se dá em fornalhas, queimadores ou combustores. Assim a ênfase é dada à concepção de modelos matemáticos que descrevam por completo o fenômeno, bem como possibilitem a simulação computacional de todo o processo de combustão (secagem, devolatilização e combustão), a fim, de estabelecer a correspondência entre os fenômenos físicos de forma real e completa. Com a finalidade de se aperfeiçoar os diferentes tipos de reatores usados em indústrias tais como petroquímica, siderurgia, cimenteira, mineração, entre outras, é necessário conhecer os efeitos das taxas das diversas reações envolvidas. Tais reações são fortemente dependentes do tipo e origem do combustível, por exemplo, se vegetal, mineral, fóssil, ou misturas como no caso dos resíduos municipais.

Devido à complexidade nos processos de combustão, principalmente no que tange a mensuração das variáveis (temperatura, pressão, vazão) assim como a avaliação das diferentes escalas de tempo em que ocorrem as reações, a modelagem numérica é uma ferramenta eficaz para solução de tais problemas com a vantagem de permitir resultados tão precisos quanto desejarmos.

Baseado nas premissas acima discutidas este trabalho tem como objetivos:

- Desenvolver um algoritmo de simples aplicação para calcular as taxas das reações comumente envolvidas no processo de combustão: Secagem e devolatilização. Tal algoritmo deverá implementar uma solução numérica que promete ser rápida, mas muito dependente de bom mecanismo de reação.
- O modelo criado será numérico, porém carregará funções analíticas (resolvidas via matemática simbólica) na matriz solução, apresentando assim um caráter híbrido.
- Escolher um combustível modelo cuja complexidade de sua composição (possua base orgânica e mineral) represente uma gama muito ampla de combustíveis residuais disponíveis e subvalorizados energeticamente;
- Do ponto de vista numérico, desenvolver um modelo físico-matemático definido por equações EDP's Não-Lineares que são resolvidas pelos Métodos iterativos de Newton e do Gradiente Biconjugado (BCG).
- Implementar o algoritmo em uma linguagem de programação robusta e flexível.
- Validar com dados experimentais existentes na literatura.

O presente trabalho está estruturado em quatro capítulos. No Capítulo I, é feita uma revisão bibliográfica do problema físico a ser estudado, resumindo os principais trabalhos encontrados na literatura (clássica e atualizada), no que tange à modelagem dos processos físico-químicos que ocorrem durante o pré-aquecimento e a pirólise de vários combustíveis sólidos, e discutindo suas contribuições. A revisão estará separada na parte física: Pirólise de Partículas Sólidas (Reações Envolvidas, Equacionamento, Interpretação física através de Análise adimensional) e Métodos Numéricos.

O capítulo II é especificamente voltado à modelagem matemática dos processos, mostrando como se obtém a equação de conservação de energia e as hipóteses básicas para a obtenção do modelo matemático. Neste modelo, são conservados alguns aspectos importantes na física do processo de transferência de calor, que são os efeitos não lineares como consequência das variações das propriedades termo físicas com o campo de temperatura e umidade.

O capítulo III é voltado à solução do modelo simplificado proposto no capítulo II, aplicando

o mesmo à pirólise de uma partícula de combustível sólido e explicitando minuciosamente o programa.

No capítulo IV apresenta-se a análise e discussões dos resultados referentes ao capítulo III. Neste capítulo serão feitas comparações entre os métodos de solução propostos e o de outros autores e verifica-se também a influência de alguns parâmetros importantes no processo físico.

Finalmente, no capítulo V será apresentada a conclusão do presente trabalho. Serão também apresentadas ideias para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, são examinadas e discutidas as principais contribuições encontradas na literatura voltadas para a descrição dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem nos processos de conversão termoquímica de um combustível sólido, assim como sua modelagem matemática. A revisão pode ser separada em duas partes básicas: Uma a respeito da pirólise de um combustível sólido, com abordagem nas Reações Envolvidas (secagem, devolatilização, decarbonatação), no equacionamento relativo à parte física da transferência de calor e massa na partícula, e também sobre a interpretação física através da análise dos números adimensionais envolvidos no processo. A outra parte envolve os métodos numéricos que foram base para a produção desse trabalho.

Ainda dentro de cada uma dessas partes foi feita uma separação entre as bibliografias. Uma chamada de clássica é caracterizada por produções antes dos anos 2000. Essas bibliografias têm como combustível referência a madeira em quase toda a sua totalidade e uma grande quantidade de investigação experimental e numérica pode ser facilmente encontrada. A escolha desse combustível explica-se devido a alguns fatores, tais como: a madeira foi o primeiro combustível usado pela humanidade, a uma variedade de espécies de madeira encontrados em toda a parte do mundo, e também por causa da compreensão dos mecanismos que regulam o processo de pirólise desse tipo de combustível e, finalmente, pelo fato de ser uma das poucas fontes renováveis de energia disponível desde a antiguidade.

A outra se apresenta como bibliografia atualizada e contempla uma síntese dos trabalhos pioneiros e mais recentes referentes à modelagem do problema de transporte de calor e massa,

tanto para madeira como para outros combustíveis, como a biomassa, e os chamados não-convencionais (xisto, *oil sands*, *extra heavy oil* entre outros). A exploração dessas duas bibliografias tem como objetivo um estudo aprofundado de modo a aplicar as equações da modelagem a muito utilizada na madeira para serem aplicadas nessas novas fontes de energia não convencionais.

2.1 Pirólise de Partículas Sólidas

2.1.1 Reações Envolvidas

Bibliografia Clássica

Anteriormente ao processo de combustão, qualquer partícula de combustível sólido passa por dois importantes processos: a Secagem (que acontece durante a fase de pré-aquecimento de reatores) e a Pirólise (dependendo do material inicia-se a partir de 200 °C como no caso da madeira). Na secagem, apenas processos físicos são envolvidos, tais como transferência de calor e massa. No processo de pirólise, diversos processos físico-químicos complexos ocorrem.

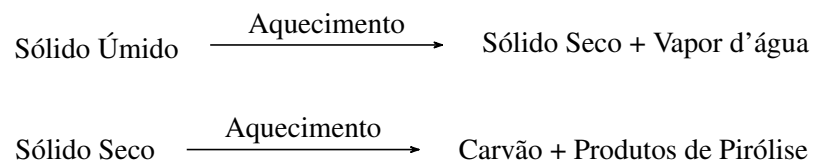
Segundo Simms (1963), a evaporação da humidade (processo de secagem) aumenta o tempo de ignição, conseqüentemente a energia total fornecida para ignição. Além disso, um patamar nos perfis de temperatura, para as condições próximas do ponto de ebulição normal de água, foram observados por (Simms e Law (1967); Lee e Diehl (1981); Kanury (1972)). Estes resultados indicam claramente que os efeitos do processo de secagem devem ser incorporados aos modelos matemáticos de pirólise, para obter previsões realistas da dinâmica do processo, em relação às características de inflamabilidade dos sólidos, e para produzir informações confiáveis para a concepção e operação reatores químicos.

Plumb et al. (1985) apresentaram um modelo de transferência de calor e massa para a secagem de madeira. Ambos os mecanismos de transporte, difusão e capilaridade, são incluídos. Um modelo para estrutura morfológica da madeira é usado para descrever os poros capilares. Diferentes geometrias são assumidas para capturar as características da direção de transporte de calor e massa. Os resultados obtidos pelo modelo proposto são comparados com dados experimentais, demonstrando que o modelo prediz razoavelmente bem as taxas de secagem e a

distribuição de umidade.

Saastamoinen e Richard (1996) fizeram um estudo, teórico e experimental, da secagem, pirólise e combustão de partículas de biomassa. Para pequenas partículas, as diferenças espaciais de temperatura são negligenciadas e a modelagem do problema físico é feita através de balanço global de energia no sólido (capacitância concentrada). Desta forma, os processos de secagem e pirólise ocorrem em uma mesma frente. Tal como observado por Simms (1963), concluiu-se neste estudo que o conteúdo de umidade retarda a ignição e diminui a reatividade do material.

As principais transformações físicas que ocorrem nas etapas de aquecimento, secagem e pirólise podem ser, de forma simplificada, representadas em forma de reações químicas:



Considerando que a etapa de secagem seja uma reação, Purnomo (1988) modela o processo de secagem utilizando a forma de Arrhenius, o que segundo o autor para um propósito computacional é muito conveniente devido à forma simples da equação.

$$r_m = A_m e^{(E_m/RT)} \quad (2.1)$$

O termo pirólise é utilizado para caracterizar a decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência de oxigênio, Carioca e Arora (1984). Assim, especificamente, a madeira se decompõe dando origem basicamente a diversos produtos, conforme o mecanismo de reação apresentado na Figura 2.1.

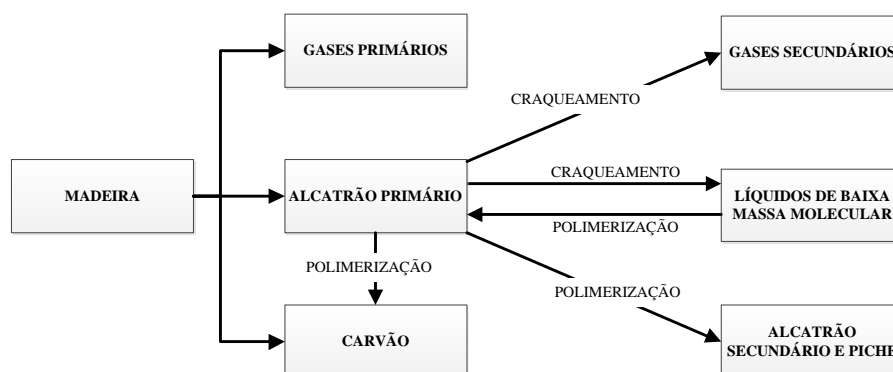


Figura 2.1: Mecanismo de pirólise da madeira

A matéria volátil é a parte que sai da partícula quando esta sofre aquecimento em um ambiente com atmosfera sem oxigênio. Ela é composta de gases não combustíveis como CO_2 , H_2O e de gases combustíveis como CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , de vapores orgânicos como ácido acético, metanol, glicose, dextrinas e alcatrões. Estas substâncias, dependendo da temperatura de pirólise, podem sair da partícula na fase gasosa ou líquida, com aspecto de uma fina névoa (fumaça). Segundo Evans e Milne (1987), na pirólise ocorrendo a temperaturas acima de $800\text{ }^\circ C$, os vapores orgânicos e alcatrões formados são compostos principalmente por substâncias aromáticas, como benzeno, naftaleno etc., mesmo quando o sólido é uma biomassa. A composição dos produtos de pirólise e o seu rendimento dependem da natureza do sólido e das condições em que a pirólise ocorre.

Para propósitos computacionais, a maioria dos autores adota modelos de mecanismos de reação química seguindo uma cinética de primeira ordem. Blasi (1993) em seus estudos sobre os fenômenos de transporte e cinética durante a pirólise de biomassa vegetal, propôs o mecanismo de reação representado na Figura 2.2. Segundo este mecanismo, a biomassa adquire um estado ativado antes de se converter em produtos; sendo que as moléculas se excitam durante suas interações ao serem expostas a radiações de elevada energia. Neste estado a biomassa se degrada, dando lugar por um lado a uma mistura de gases com componentes orgânicos, e a um carvão vegetal reativo. Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente do sólido, sofrendo reações secundárias posteriores, que ocorrem de forma homogênea na fase gasosa, e de forma heterogeneamente sobre a superfície do carvão. Verifica-se também a formação de alcatrão, que pode se transformar em produtos gasosos segundo sejam as condições de operação no reator.

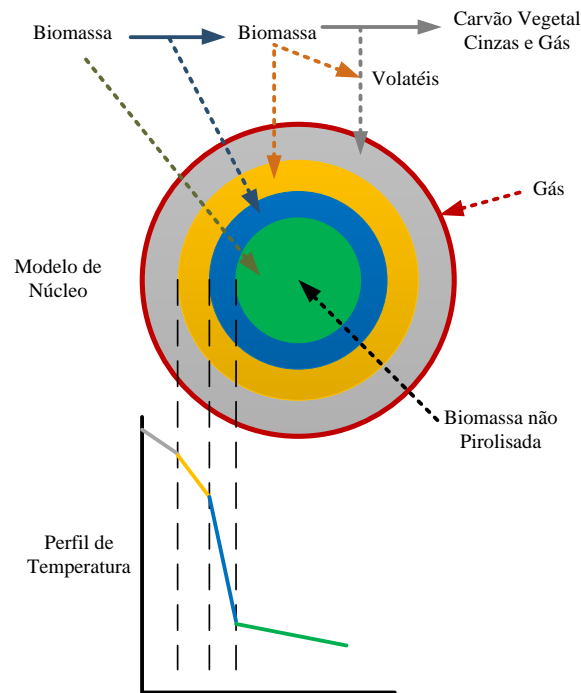
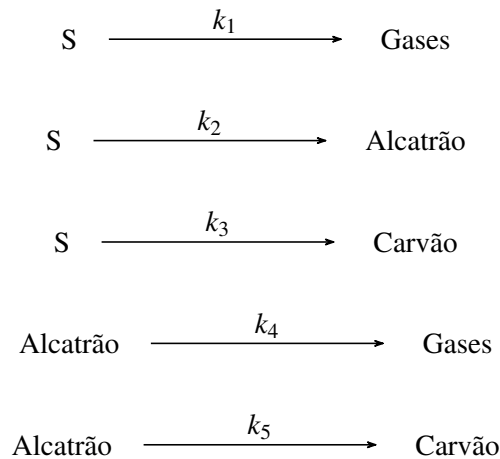


Figura 2.2: Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Blasi (1993)

Quando a pirólise é desenvolvida com a eliminação rápida dos produtos gasosos e do alcatrão da zona de reação, a transformação de alcatrão em gás pode ser ignorada. Blasi (1993) apresentou um esquema cinético para a decomposição térmica e combustão, através de uma reação global de primeira ordem, porém dividido em dois estágios. O primeiro estágio descreve a degradação térmica da biomassa (material celulósico) resultando em gás, alcatrão e carvão. No segundo estágio, ocorre a degradação homogênea do alcatrão dentro da matriz porosa ou a repolimerização do alcatrão tendo como produto carvão, conforme as equações químicas abaixo:



Baseado no mecanismo proposto por Blasi (1993) as taxas de formação ou de consumo de cada

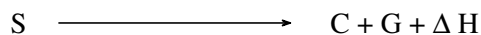
componente podem ser expressas na forma de um sistema de equações diferenciais, onde os subscritos s, G, c e T correspondem ao sólido (biomassa), gases de pirólise, carvão residual e alcatrão, respectivamente, equação 2.2:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_s}{\partial t} &= -(k_1 + k_2 + k_3) \rho_s \\ \frac{\partial \rho_c}{\partial t} &= k_3 \rho_s + \varphi k_5 \rho_T \\ \frac{\partial \rho_T}{\partial t} &= k_2 \rho_s - \varphi (k_4 + k_5) \rho_T \\ \frac{\partial \rho_G}{\partial t} &= k_1 \rho_G - \varphi k_4 \rho_T\end{aligned}\tag{2.2}$$

Onde ρ_i ($i = s, G, c$ e T) é a massa específica de cada componente citado anteriormente, φ é a porosidade do sólido e as constantes k_i ($i = 1, 2, \dots, 5$) são as constantes de reação, descritas seguindo a forma de Arrhenius:

$$k_i = A_i e^{(-E_i/RT)}, \quad (i = 1, 2, \dots, 5)\tag{2.3}$$

Outra metodologia para representação do mecanismo de reação foi apresentada por Purnomo (1988); Roberts (1971); Roberts (1970). Segundo os autores uma simples equação para a taxa global de decomposição, seguindo uma cinética de primeira ordem, é computacionalmente simples de se programar. Dessa forma a reação química seria:



Onde “S” representa a madeira, “C” o carvão residual e, “G” os gases de pirólise. O equivalente em termos matemáticos para a taxa de consumo de madeira é, então, dada por:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -A_P (\rho_s - \rho_c) e^{(-E_p/R_g T)}\tag{2.4}$$

onde ρ_s e ρ_c são as massas específicas do sólido num instante t e do carvão, respectivamente, E_p é a energia de ativação, T é a temperatura e R_g é a constante universal dos gases.

Saastamoinen e Richard (1996) reportam que a escolha da cinética de reação possui um efeito secundário no modelo e simulação da pirólise de largas partículas de biomassa e, o processo é basicamente, controlado pelo transporte de calor. Entretanto, o campo de temperatura apresenta um efeito significativo na devolatilização dos gases de pirólise. Outro fator importante que deve ser considerado na modelagem é o calor de reação. Apesar do processo de pirólise ser considerado basicamente endotérmico, ?, existe controvérsia com relação à reação ser exotérmica

ou endotérmica. Essa controvérsia é muito discutida por Roberts (1971), onde conclui que a cinética de reação e a exotermicidade do calor de reação da pirólise de madeira têm uma grande variação com as circunstâncias da pirólise, quando as temperaturas da madeira são menores que 320 °C.

Segundo Roberts (1971), experimentos mostram que as grandes variações nas reações de pirólise ocorrem quando a temperatura da reação aumenta de 250 °C para 320 °C, onde os valores do calor de reação estão entre -400 kJ/kg e -1700 kJ/kg, o sinal negativo indica reação exotérmica. De acordo com os experimentos na faixa de temperatura de 300 a 320 °C, os efeitos estruturais no movimento dos voláteis e a autocatálise são mais fortes, Blasi (1993). Este efeito vem a influenciar a energia de ativação aparente observada em amostras de madeira que são aquecidas suavemente até a temperatura de 320 °C. Neste contexto, Kanury (1972); faz o seguinte comentário: “Como compreender que o processo de pirólise é propriamente endotérmico, se a exotermicidade na queima de madeira é um resultado das reações entre os gases de pirólise, que escoam contrário ao fluxo de calor por condução, e o oxigênio que se difunde nas camadas aquecidas de carvão residual?”. Porém, Roberts (1970) observa que dados experimentais, de madeira reagindo em condições atmosféricas contendo oxigênio, não mostram qualquer diferença sistemática de resultados obtidos em uma atmosfera inerte. Dessa maneira, (Roberts, 1970, 1971) acha conveniente supor que as reações entre produtos de pirólise e oxigênio não ocorrem no interior de amostras de madeira em pirólise ou combustão, presumivelmente devido ao rápido escoamento dos produtos gasosos da madeira, vencendo qualquer tendência à difusão do oxigênio externo nas camadas da madeira onde a pirólise ocorre.

Bibliografia Atualizada

Com a necessidade do desenvolvimento de novas fontes de energia, combustíveis sólidos não convencionais como xisto betuminoso e areia betuminosa, além de combustíveis residuais como microalgas de estação de tratamento, excrementos humanos e animais, resíduos de indústrias agroalimentares e celulósicas, e toda sorte de combinação entre eles, ganham importância, pois a previsão de tempo de conversões térmica, quantidade de gases emitidos, balanço de massa e energia, tudo isso em diversos tipos de reatores torna-se um problema a ser solucionado por diversos meios, inclusive através de modelos numéricos.

Peters e Bruch (2003) desenvolveram um modelo computacional para descrever a conversão de madeira sujeito as condições de leito poroso. Segundo os autores o leito é considerado para ser um arranjo de um número finito de partículas de tamanho entre 5 e 25 mm com uma fração de vazios entre elas. Cada partícula está submetida a um processo térmico de conversão que é descrito por um modelo matemático unidimensional e transiente. No modelo são considerados fenômenos internos a partícula tais como: aquecimento, secagem, pirólise, gaseificação e a combustão. Entretanto cada partícula troca energia devido à condução e radiação com seus vizinhos. Os autores desenvolveram um experimento para avaliar o modelo para uma simples partícula de madeira durante a pirólise. A etapa de secagem se dá como uma reação heterogênea, logo representada de acordo com a equação 2.5:

$$r_m = A_m e^{\left(-\frac{E_m}{RT}\right)} C_{H_2O} \quad (2.5)$$

Onde A_m , E_m , T , são, respectivamente, o fator de frequência, a energia de ativação, a temperatura e a concentração de umidade. Na descrição do processo de pirólise, Peters e Bruch (2003), apresentam três modelos:

- Modelo de pirólise de um passo;
- Modelo de pirólise com reações em paralelo;
- Modelo de pirólise com reações secundárias para o piche.

Para simplificar o desenvolvimento do modelo numérico, eles utilizaram o modelo para pirólise de um passo.

Benkoussas et al. (2007) modelaram a degradação térmica de partículas de madeira em três fases, o que resulta em três equações para cálculo da taxa de perda de massa:

- A secagem como uma reação endotérmica;
- Uma reação global e endotérmica para pirólise;
- Uma reação de oxidação para o coque formado.

O trabalho dos autores mostraram bons resultados quando comparados aos dados experimentais.

Além dos combustíveis sólidos celulósicos, outros sólidos aparecem como combustíveis. Um excelente exemplo é o Lodo de Fossa. Esse tipo de matéria quando seca pode conter mais do que

80% em peso de matéria volátil. Scott et al. (2007) estudaram a pirólise, em leito fluidizado, de partículas de 0,6-8 mm de lodo de fossa. Os autores concluíram que independente do tamanho da partícula, todo processo de pirólise é dominado pela transferência de calor.

Recentemente, Navarro et al. (2012) aplicaram modelo de partículas para previsão da pirólise de plástico, pneus, carvão e biomassa. O modelo assume as partículas sólidas como uma mistura de componentes que se decompõem simultaneamente através de uma reação de primeira ordem. Os autores ainda reportam que a composição complexa produz uma vasta variedade de grupos químicos e uma distribuição contínua de reações durante a pirólise.

Anca-Couce e Zobel (2012) apresentam diferentes métodos de solução para resolver a modelagem da pirólise de partículas de biomassa. A principal motivação foi devido ao grande esforço computacional necessário a solução numérica na modelagem de reatores pelos métodos de Euler-Lagrange (*multi-scale*). Eles fizeram a comparação de parâmetros típicos e passo de tempo nesse tipo de processo, em reatores de leito e fixo e leito fluidizado. Concluíram que quando possuem condições de contorno constante, as soluções se apresentam rapidamente, porém, quando essas condições mudam ao longo do tempo, exigindo soluções para cada intervalo de tempo, esse tempo aumenta gigantescamente. Os autores utilizaram então um algoritmo fracionário que resolve cada fenômeno de modo implicitamente, semi-explicitamente ou explicitamente de acordo com a característica de tempo de cada um desses fenômenos.

Defenderam que para pequenas partículas os modelos *quasi-continuous* apresentam-se adequados, mas com negligência dos gradientes de temperaturas (pois os consideram como insignificantes). Isso já não ocorre para partículas grandes, já que a modelagem intrapartícula se faz necessária. Essa é uma característica da combustão de partículas em leito fixo (existem gradientes de temperatura e concentração significativos dentro das partículas) além da sobreposição dos processos de pirólise e gaseificação que ocorrem nesses tipos de processo.

Outro trabalho também com Lodo de Fossa foi realizado por Hayhurst (2013). Uma importante reação, que normalmente acontece em materiais sólidos que possuem uma matriz mineral foi descrita como $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$. O autor faz uma análise da característica da pirólise considerando somente a reação de decomposição do carbonato de magnésio. No entanto, o autor chama atenção que em determinadas situações essa hipótese pode falhar, de modo que cada reação em um mecanismo complexo deve ser considerada separadamente.

2.1.2 Equacionamento (Transferência de Calor na Esfera, Encolhimento, Transporte de Massa) e Modelos de Pirólise

Há alguns anos, Hobbs et al. (1993) propuseram um esquema representativo dos mecanismos de transferência de calor, entre e inter partícula, envolvidos no processo de combustão, Figura 2.3. Outro esquema, que evidencia a conversão termoquímica que ocorre no interior ou na superfície da partícula, bem como na camada de gás que envolve a mesma, está disponível no trabalho de Cunha (2010). Ambos os esquemas complementam-se, faltando somente detalhes sobre os mecanismos de reação química, estes de difícil representação gráfica.

Nesta sessão são descritos as principais formulações matemáticas utilizadas para descrição dos processos de conversão termoquímicas de combustíveis sólidos. Serão citadas as principais contribuições relativas às equações de conservação, aos modelos de transferência de calor, e às taxas de conversões para os processos de secagem, pirólise e decarbonatação.

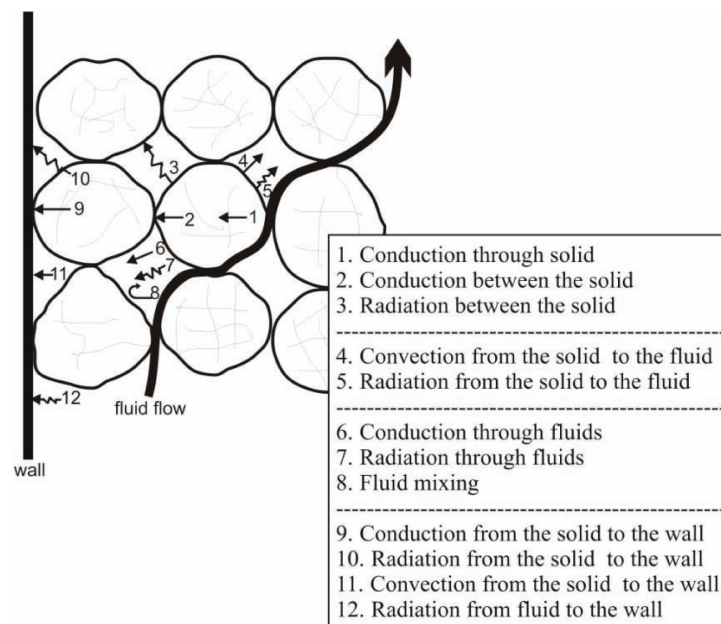


Figura 2.3: Mecanismos de transferência de calor envolvidos na combustão de uma partícula.

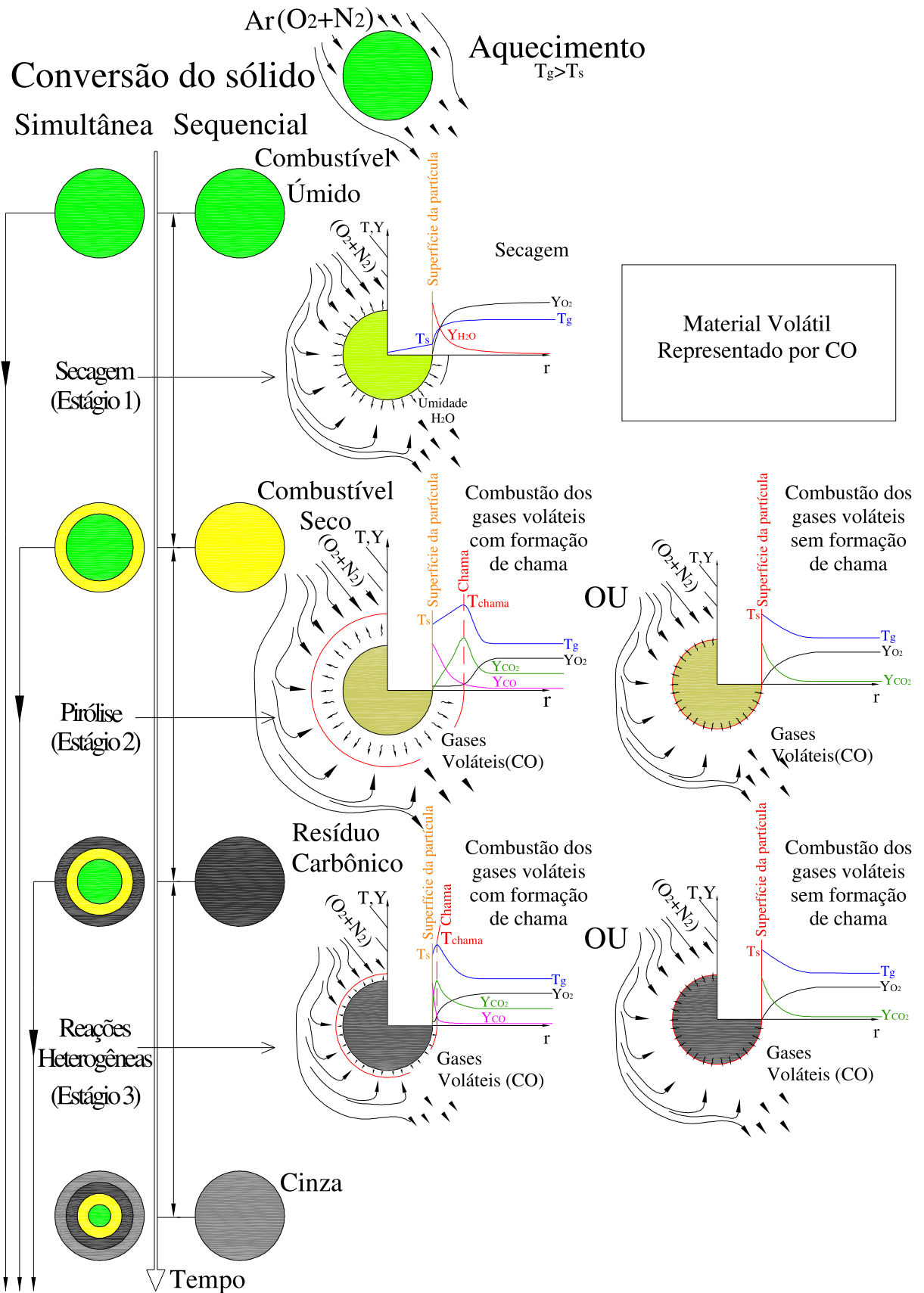


Figura 2.4: Desenho esquemático das principais fases da combustão de uma partícula de carvão ou de biomassa, Cunha (2010).

Para desenvolver o modelo computacional para da conversão da madeira Peters e Bruch (2003) utilizaram na descrição do processo de pirólise um modelo de pirólise de um passo. Assim, as seguintes hipóteses foram usadas para o modelo:

- Comportamento unidimensional e transiente;
- Geometria da partícula representada por placa, cilindro ou esfera;
- Propriedades médias do transporte para a difusão e a condução dentro da partícula;
- Imediata saída dos produtos gasosos;
- Nenhuma reação secundária de constituintes gasosos dentro da partícula devido aos curtos tempos de residência;
- Equilíbrio térmico entre fases gasosas e sólidas dentro da partícula.

Com as hipóteses simplificadoras as equações de conservação e cinéticas que representam o processo são:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} - r^n V C_i \right) + W_{C_i} \quad (2.6)$$

Onde, C , r , V , W_{C_i} são, respectivamente, a concentração ($kmol/m^3$), a variável independente espacial (m), a velocidade (m/s) e o representar o termo fonte. A difusividade efetiva é dada por em função da porosidade da partícula ε_p e da tortuosidade τ , dado na forma:

$$D_{i,eff} = D_i \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (2.7)$$

A fim de tratar eficientemente as reações heterogêneas sobre uma escala de aplicações larga, uma aproximação formal de acordo com equação 2.1 para o termo fonte da equação 2.6 é introduzida como segue:

$$W_{C_i} = K_o e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} C_a^{m_a} C_b^{m_b} C_c^{m_c} \quad (2.8)$$

Para a conservação das espécies sólidas e líquidas, são negligenciados os mecanismos de transporte, de tal modo que as mudanças no tempo ocorrem devido às reações na forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -W_{C_i} \quad (2.9)$$

Assumindo o equilíbrio termodinâmico local entre as fases gasosas, sólida e líquida a equação

da energia para o processo é dada por:

$$\frac{\partial (\rho C_p T)}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \lambda \frac{\partial T}{\partial r} - r^n V (\rho_g C_{p,g} T) \right) + W_{C_i} \quad (2.10)$$

Onde λ é a condutividade térmica efetiva, e é dada por:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon_p \lambda_g + \lambda_{wood} + (1 - \eta) \lambda_c + \lambda_{rad} \quad (2.11)$$

Onde λ_g , λ_{wood} , λ_c e λ_{rad} são, respectivamente, as contribuições de transporte de energia no gás, sólido (madeira), carbono e radiação no poro da partícula. E equações de conservação estão sujeitas as seguintes condições de contorno, para o transporte de massa e de calor, aplicadas na superfície da partícula:

$$-D_{i,eff} \frac{\partial C_{i,g}}{\partial r} = \beta_i (C_{i,g} - C_\infty), \quad em \quad r = R \quad (2.12)$$

$$-\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T - T_\infty) + \dot{q}_{rad} + \dot{q}_{cond}, \quad em \quad r = R \quad (2.13)$$

Onde β e α são, respectivamente, os coeficientes de transferência de massa e de calor. Adicionalmente ao fluxo convectivo de calor, é considerado um fluxo de calor devido a radiação.

Em muitos outros trabalhos a respeito de leiteo, o fluxo condutivo entre as partículas em contato é estimado por:

$$\dot{q}_{cond} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}} \frac{T_{s,1} - T_{s,2}}{\Delta r_{s,1} - \Delta r_{s,2}} \quad (2.14)$$

A área de contato é assumida como sendo quadrática e é determinada pelos ângulos de contato γ_1 e γ_2 como é mostrado esquematicamente na figura 2.5.

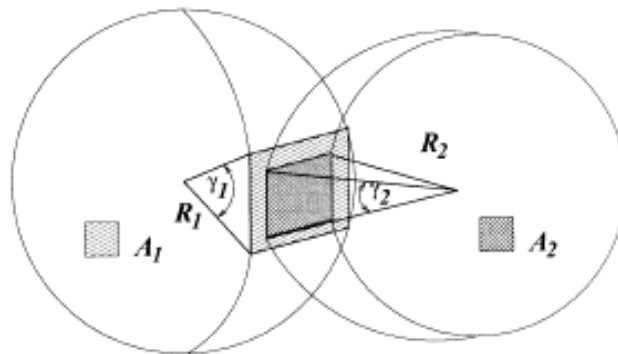


Figura 2.5: Condução entre a vizinhança de duas partículas.

Assim, tem-se a seguinte expressão para cálculo da área de contato:

$$A_c = \frac{1}{2} \left[(R_1 \tan \gamma_1)^2 + (R_1 \tan \gamma_2)^2 \right] \quad (2.15)$$

Próprio para o fluxo de saída de voláteis e vapor da partícula a correção de Stefan é introduzida nos coeficientes de transferência, os quais são estimados como segue:

$$\beta = \frac{\dot{m}/\rho_g}{e^{(\dot{m}/\rho_g \beta_0)} - 1} \quad (2.16)$$

$$\alpha = \frac{\dot{m}_g \rho_{p,g}}{e^{(\dot{m}_g \rho_{p,g} / \alpha_0)}} \quad (2.17)$$

Onde α_0 e β_0 denotam o coeficiente de transferência para um fluxo convectivo sobre a superfície da partícula.

Com objetivo de caracterizar a contribuição deste trabalho, listaremos alguns pontos importantes que o diferenciam dos existentes na literatura: as propriedades físicas dependem da umidade e da temperatura (i. e., $\varepsilon(w)$, $\rho_p(w)$, $C_p(w, T)$ e $k(w, T)$); as trocas de calor na superfície se dão não apenas por convecção mas por radiação onde, o fluxo radiativo é calculado pela lei de Stefan-Boltzman; o coeficiente de troca de calor leva em consideração os efeitos do fluxo de gases que saem da partícula.

Muitos outros trabalhos da literatura definem equacionamentos para a conversão termoquímica de combustíveis sólidos. Um modo de tornar o trabalho mais didático foi à elaboração da tabela 2.6. Nela se apresentam o equacionamento usado em alguns trabalhos da literatura, clássica e atualizado, a respeito de modelagem da conversão química de partículas:

AUTOR	ANO	TÍTULO	MÉTODO	BALANÇO DE ENERGIA	FÓRMULA(S) FÍSICA(S)	CONSIDERA ENCOLHIMENTO?
D. L. Pyle C. A. Zaror	1984	Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids	Análítico comparado com experimentos	$\frac{\partial}{\partial t} (c_p \rho T) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{b-1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (-q) \left(-\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)$		Sim
S. Sivaloganathan J. S. Rollett	1987	A Newton bi-conjugate gradiente continuation procedure	Numérico sem comparações.	$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} - \nabla^2 T = 0$		Não
J. Saastamoinen Jean-Robert Richard	1996	Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles	Numérico sem comparações.	$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} - \dot{C}'' r^2 T \right) + l_p \dot{\rho}_p - l_v u_0 \rho_0 \delta(r - R_V) \frac{dR_V}{dt}$	$\dot{C}'' = \dot{m}_t'' C_{pV}$	Não
A. Quedraogo J. C. Mulligan J. G. Cleland	1998	A quasi-steady shrinking core analysis of wood combustion.	Análítico comparando com a literatura.	$\begin{aligned} & [\rho_c + a\rho_v] H_{as} V A - h A (T_s - T_\infty) \\ & - \rho_w V_w [\epsilon_c C_p C + \epsilon_v + \epsilon_m C_p m] (T_s - T_i) A_w \\ & = \frac{k_c (T_s - T_i)}{b_c} A_c + q^r \end{aligned}$	$\begin{aligned} H_{as} &= \frac{[\rho_c H_c + \alpha \rho_v H_v]}{\rho_c + \alpha \rho_v} \beta \\ \left(\frac{A}{A_w} \right)^2 & \left(\frac{R}{R - b_c} \right)^2 \\ V_w &= -\frac{dR_w}{dt} \quad V = -\frac{dR}{dt} \end{aligned}$	Sim
A. M. C. Janse R. W. J. Westerhout W. Prins	2000	Modelling of flash pyrolysis of next term single wood previous termparticle.	Numérico comparado com experimentos.	$\begin{aligned} & (\rho_w c_{p,w} + \rho_c c_{p,c}) * (1 - \epsilon_m - \epsilon_M) * \frac{\partial T}{\partial t} \\ & + \frac{P}{R * T} * (y_i * M_i * c_{p,i} + y_g * M_g * c_{p,g} + y_{in} * M_{in} * c_{p,in}) \\ & \times * (\epsilon_m + \epsilon_M) * \frac{\partial T}{\partial t} \\ & = \frac{1}{r^n} * \left[\frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_{eff} * r^n * \frac{\partial T}{\partial r} \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{r^n} * \left[N_i * M_i * c_{p,i} + N_g * M_g * c_{p,g} + \right. \right. \\ & \left. \left. N_{in} * M_{in} * c_{p,in} \right] * T \right] \partial r + \sum_{k=1}^5 r_k * \Delta H_{t,k} \end{aligned}$	$\begin{aligned} \lambda_{eff} &= \lambda_{con} + \lambda_{rad} \\ \text{with:} \\ \lambda_{con} &= (1 - \epsilon_m - \epsilon_M) \left[\frac{\rho_w}{\rho_{w,0}} \lambda_w + \left(1 - \frac{\rho_w}{\rho_{w,0}} \right) \lambda_c \right] \\ & \quad + (\epsilon_m + \epsilon_M) (y_i \lambda_i + y_g \lambda_g + y_{in} \lambda_{in}) \\ \lambda_{rad} &= \frac{\epsilon_m \sigma T^3 d_m}{\omega} + \frac{\epsilon_M \sigma T^3 d_M}{\omega} \end{aligned}$	Não
Kenneth M. Bryden Kenneth W. Ragland Christopher J. Rutland	2002	Modeling thermally thick pyrolysis of wood.	Numérico comparado com a literatura.	$\begin{aligned} & \frac{\partial (\tilde{\rho}_w i_w + \tilde{\rho}_C i_C + \tilde{\rho}_M i_M)}{\partial t} + f \frac{\partial ((Y_L h_L + Y_T h_T + Y_V h_V) \rho_g u)}{\partial y} \\ & = f \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \sum \Delta h_i^0 \dot{\omega}_i \end{aligned}$		Sim
Yi-Zun J. Wang Patricia A. Tatem	2002	Numerical simulation of solid combustion.	Numérico comparado com a solução analítica.	$\frac{\delta P}{-(\gamma-1)\omega^2 \Delta t^2} + \nabla \cdot \left(\frac{E^0 + P^0}{\rho} \right) \nabla \delta P = \frac{\bar{E} - E^0}{-\omega \Delta t^2} + \frac{\bar{\rho} \bar{v}^2 - \rho^0 v^{02}}{2\omega \Delta t^2}$	$\delta P \equiv \omega (P^n - P^0)$	Não
Bernhard Peters Christian Bruch	2003	Drying and pyrolysis of wood particles experiments and simulation.	Numérico comparado com experimentos.	$\frac{\partial \langle \rho c_p T \rangle}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \lambda \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r} - r^n \langle \dot{v} \rho_G c_{p,g} T \rangle \right) + \dot{\omega}_T$	$\lambda_{eff} = \epsilon_p \lambda_g + \eta \lambda_{wood} + (1 - \eta) \lambda_c + \lambda_{rad}$	Sim
Michel Bellais K. O. Davidsson T. Liljedahl K. Sjostrom J. B. C. Pettersson	2003	Pyrolysis next term of large wood previous termparticles a next term study of shrinkage importance in simulation.	Numérico comparado com experimentos.	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{-V \nabla \cdot \mathbf{Q} - \sum_{i=1}^3 w_i \Delta H_i}{m_{wood} c_{p,wood} + m_{char} c_{p,char}}$		Sim
B. V. Babu A. S. Chaurasia	2004	Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle.	Numérico comparado com experimentos.	$\frac{\partial}{\partial t} (C_p \rho T) = k \left(\frac{b-1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + (-\Delta H) \left(-\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)$		Sim

Antonio Galgano Colomba Di Blasi	2004	Modeling the propagation of drying and decomposition fronts in wood.	Análítico comparado com experimentos.	$\rho_w c_w \frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r m_v c_u T] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[k_w^* r \frac{\partial T}{\partial r} \right]$		Sim
S. A. Scott J. F. Davidson J. S. Dennis A. N. Hayhurst	2007	The devolatilisation of particles of a complex fuel.	Numérico comparado com experimentos.	$C_p(r) \rho(r) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^\sigma} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\sigma \lambda(r) \frac{\partial T}{\partial r} \right) - G_d(r) \Delta H_{py} - F(r) C_{p-volatiles} \frac{\partial T}{\partial r};$		Sim
B. Benkoussas J. L. Consalvi B. Porterie N. Sardoy J. C. Loraud	2007	Modelling thermal degradation of woody fuel particles.	Numérico comparado com a literatura.	$(\rho_i C_{pi})_s \frac{\partial T}{\partial t} + (m_i'' C_{pi})_g \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r^j} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^j \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - R_{H_2O} L_v - R_{pyr} \Delta H_{pyr}$	$(\rho_i C_{pi})_s = \rho_m C_{pm} + \rho_w C_{pw} + \rho_{char} C_{pchar}$ $(m_i'' C_{pi})_g = m_{H_2O}'' C_{pH_2O} + m_{CO}'' C_{pCO} + m_{CO_2}'' C_{pCO_2}$	Não
D. K. Shen M. X. Fang Z. Y. Luo K. F. Cen	2007	Modeling pyrolysis next term of wet wood under external heat flux.	Numérico comparado com experimentos.	$\frac{\partial}{\partial t} [T(\rho_w c_w + \rho_c c_c + \rho_l c_l)] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_r'$	$Q_r' = k_1 \rho_w [\Delta h_1^0 + (c_c - c_w)(T - T_0)] + k_2 \rho_w [\Delta h_2^0 + (c_g - c_w)(T - T_0)] + k_3 \rho_l [\Delta h_3^0 + (c_v - c_l)(T - T_0)].$	Não
Razvan Vijeu Mohand Tazarout Cathy Castelain Jérôme Bellettre Luc Gerun	2008	Dimensional modelling of wood pyrolysis next term using previous terma next term nodal approach.	Numérico comparado com experimentos.	$m_i C_{pi} \frac{dT_i}{dt} = \sum_j \Phi_{ij} + \sum_k \Phi_{ki}$	$\Phi_{ij} = G_{ij} \cdot (T_i - T_j)$ $G_{ij}^{ax} = \frac{\lambda \cdot S_{ij}}{\Delta x}$ $G_{ij}^{rad} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta x \cdot \lambda}{\ln \frac{r_i}{r_j}}$	Não
Ian Turner Patrick Rousset Romain Rémond Patrick Perré	2009	An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood.	Numérico comparado com experimentos.	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_w \bar{\rho}_w h_w + \epsilon_g (\bar{\rho}_v h_v + \bar{\rho}_a^* h_a^*) + \bar{\rho}_b h_b + \rho_o h_s - \epsilon_g \bar{\rho}_g^*) + \nabla \cdot (\bar{\rho}_w h_w \bar{\mathbf{v}}_w + (\bar{\rho}_v h_v + \bar{\rho}_a^* h_a^*) \bar{\mathbf{v}}_g + h_b \bar{\rho}_b \bar{\mathbf{v}}_b) = \nabla \cdot (\bar{\rho}_g^* \bar{\mathbf{D}}_{eff} (h_v \nabla \omega_v + h_a \nabla \omega_a) + \bar{\mathbf{K}}_{eff} \nabla T) - \Delta H_R$	$\Delta H_R = \Delta h_1 k_1 \rho_H + \Delta h_2 k_2 \rho_{S_1} + (\Delta h_3 k_3 + \Delta h_4 k_4) \rho_c + \Delta h_5 k_5 \rho_L$	Não
Márcio F. Martins Marco A. B. Zanoni Emanuel N. Macêdo	2010	Modeling the termochemical conversion of single.	Numérico comparado com a literatura.	$\rho_w C_{pw}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + Q$	$Q = -[\varphi r_e \Delta H_e + (1 - \varphi) r_p \Delta H_p]$ $A = (0.2 + 0.404W)S + 0.238$ $\lambda = A(0.002T + 0.40368)$	Não
Y. Haseli J. A. van Oijen L. P. H. de Goey	2012	Predicting the pyrolysis of single biomass particles based on a time and space integral method.	Análítico comparado com a literatura.	$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_B \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$	$\alpha_B = k_B / (\rho_B C_{pB})$	Sim
M. Victoria Navarro Juan D. Martínez Ramón Murillo Tomás García José M. López M. Soledad Callén Ana M. Mastral	2012	Application of a particle model to pyrolysis.	Numérico comparado com experimentos.	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \alpha \frac{\partial T}{\partial r} \right)$		Não
Andrés Anca-Couce Nico Zobel	2012	Numerical analysis of a biomass particle model.	Numérico sem comparações.	$(\rho_s c_{ps} + \rho_g c_{pg}) f_{shr} \frac{\partial T}{\partial t} + f_{shr} \rho_g v c_{pg} \frac{\partial T}{\partial r} = f_{shr} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_j \dot{r}_j \Delta h_j$		Sim

Figura 2.6: Resumo de fórmulas da literatura clássica e atualizada.

2.1.3 Interpretação Física através de Análise Adimensional

Em um sistema coerente de unidades de medida e de acordo com leis físicas e ou fórmulas definições, as grandezas que são independentes são conhecidas como unidades fundamentais ou de base. As demais grandezas dependentes destas são chamadas derivadas. Embora, a análise dimensional não forneça informações da formulação completa de uma lei física, a mesma fornece indicações qualitativas sobre as combinações dos parâmetros envolvidos, de modo a reduzir o número total de variáveis nas equações, além de auxiliar na elaboração de teorias de interpretação de resultados experimentais ou numéricos.

Especificamente em relação aos adimensionais que auxiliam na interpretação do fenômeno de conversão termoquímica, uma lista pequena tem sido utilizada por diversos autores. São eles:

- Número de Pirólise $\left(P_y = \frac{k}{\rho} cr^2 \tau\right)$. Expressa a relação entre o tempo de reação e o tempo de condução na partícula; Essa relação entre o tempo associado com a passagem da frente de temperatura na partícula por condução e o um tempo de reação de primeira ordem apresentada pela constante de Arrhenius dá uma medida da importância relativa dos dois processos internos. Se $P_y \ll 1$, a reação prossegue lentamente em comparação com a onda de temperatura, de modo que um modelo de reação distribuído será adequado. Porém quando $P_y \gg 1$ a reação prossegue virtualmente instantânea, e a cinética de expressão podem ser integradas diretamente à temperatura em questão.
- Número de Biot $\left(B_i = \frac{hr}{k}\right)$. Indica se a transferência de calor interna ou externa a partícula controla o processo. A importância relativa dos gradientes de temperatura interna é medida por esse número. Para grandes B_i , a transferência de calor interno é relativamente lenta, em comparação com a transferência de calor externo, e os gradientes de temperatura interna terão valores significativos, já para pequenos valores do número de B_i , a transferência de calor interno é considerada rápida, a temperatura pode ser assumida como uniforme e os gradientes poderão ser negligenciados.
- Número de Damkohler (Dr). Mede o grau de separação, entre as reações, na ocorrência da secagem e da devolatilização do combustível. Este número também é conhecido como número de secagem. Ele se relaciona a taxa de cinética de devolatilização (pirólise) com a taxa de evaporação, essa última sendo controlada por transferência de calor na frente de evaporação.

O Dr ainda dá informações sobre a escolha de modelos. A Figura 2.7 mostra uma ilustração qualitativa do comportamento de conversão característica com a variação do número de Dr . Nela a taxa de evaporação (linha cheia) e a taxa de pirólise (linha tracejada) são representadas graficamente em função do tempo. Então, se Dr for pequeno ($Dr \ll 1$), a secagem e a devolatilização podem ser modelada separadamente porem quando é de cerca de um (1), uma descrição mais detalhada é necessário e se o Dr é muito elevado ($Dr \gg 1$), a descrição pode ser simplificada de novo, porque devolatilização rapidamente segue a secagem, e a taxa de conversão de umidade e de produtos voláteis de uma partícula úmida é dada simplesmente pela taxa de evaporação, isto devido a sobreposição entre as taxas de evaporação e pirólise

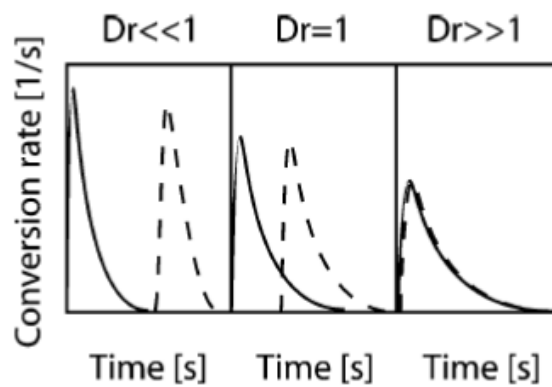


Figura 2.7: Relação das taxas de evaporação e pirólise com o tempo segundo os valores do numéricos de Dr .

O número Damköhler também pode relacionar o transporte de massa de partículas de combustível para a cinética de combustão de um sólido (frequentemente denotado o módulo de Thiele (Th)), e no que se refere à cinética da devolatilização para aquecer o transporte durante a pirólise (denotado como o número de pirólise (Py)).

Onde $k =$ condutividade térmica [$W/(m \cdot K)$], $\rho =$ densidade [kg/m^3], $c =$ calor específico [$kJ/(kg \cdot K)$], $r =$ raio da partícula [m], $\tau =$ taxa de reação [s^{-1}].

Martins et al. (2010b) analisaram os efeitos da umidade e taxa de pirólise em combustíveis sólidos a fim de melhorar o desempenho dos mais diversos tipos de reatores. O trabalho foi realizado tendo como base trabalhos clássicos da literatura em questão como Saastamoinen e Richard (1996); Galgano e Blasi (2004); Thunman et al. (2004) e Peters e Bruch (2003).

A exemplo dos demais autores, um processo de conversão termoquímica unidimensional e transiente de uma partícula de madeira expressa em coordenadas esféricas foi estudado. O modelo foi construído com um mecanismo de reação de 2 passos (madeira \rightarrow char, madeira \rightarrow voláteis), com equilíbrio entre fases. Foram feitas análises nos números adimensionais de Damköhler, Biot, e número de pirólise (Py). Para os parâmetros usados em Martins et al. (2010b), o número de Damköhler revelou a sobreposição das reações de secagem e pirólise. Através do número de Biot e do número de pirólise foi constatado que a conversão termoquímica era controlada pelo mecanismo de transferência de calor externo.

2.1.4 Óleo de Xisto como Combustível Modelo

O combustível modelo aplicado a esse foi o xisto betuminoso. É uma rocha sedimentar que contém relativamente uma quantidade significativa de um material orgânico sólido, chamado querogênio, embutido em uma matriz mineral. A matriz mineral constituída por carbonatos, quartzo e argila.



Figura 2.8: Amostra de xisto betuminoso

Devido à grande dependência de combustíveis convencionais na atualidade tornou necessária a evolução de tecnologias que permitam utilizar combustíveis não convencionais, tais como o Xisto betuminoso, areias betuminosas, biodiesel de algas entre outros. O aumento no custo da extração de petróleo e gás fez com que o uso dessas tecnologias acabasse se tornando viável e competitivo, especialmente com o xisto betuminoso e as areias betuminosas. Nesses dois,

o processo para a extração do óleo se divide em dois sub-processos: a extração seguida da retorta e combustão in-situ. Existem indústrias em alguns países que desenvolvem o processo de extração de xisto tais como: Kiviter na Estónia, Petrosix no Brasil, Paraho nos EUA e Fushun na China disponível para o xisto betuminoso, e Taciuk no Canadá, realizando extração tanto de xisto como de areias betuminosas.

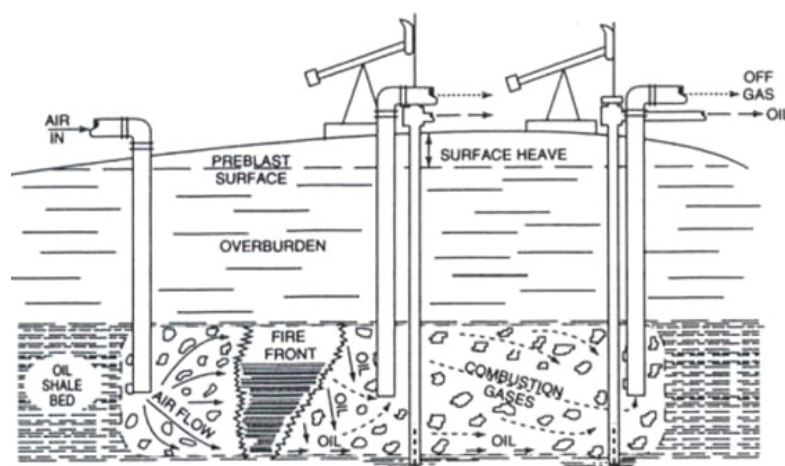


Figura 2.9: Esquema de um processo in-situ.

No processo após a extração, ocorre a trituração do xisto antes da entrada na retorta. Após a entrada são injetados gases quentes resultando na decomposição da matéria orgânica em óleo e vários tipos de gases. Alguns trabalhos (Martins et al., 2010a; Sennoune et al., 2011), mostram que o xisto passa por um processo de secagem na maioria das vezes.

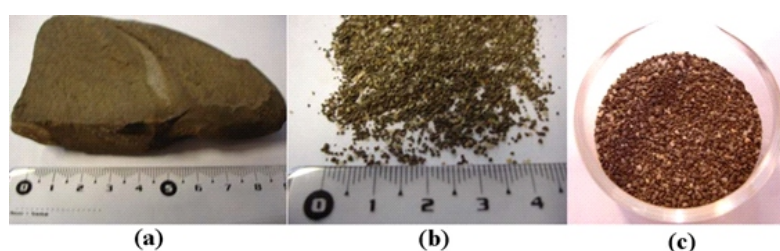


Figura 2.10: (a) *Oil Shale Block 10 cm*, (b) *Crushed Oil Shale (500-1000 μm)*, (c) *Mix Oil Shale/Sand*

Martins et al. (2010c) descreve que entre os tipos de técnicas usadas na conversão termoquímica do xisto para a obtenção do óleo. A combustão in-situ consiste basicamente em triturar e em seguida, aquecer o produto em temperaturas em, torno de 650 a 700 °C através da injeção de fluidos aquecidos no reator. Estas tecnologias apresentam reações químicas complexas. Na

conversão de matéria orgânica ocorre volatilização, liberando os hidrocarbonetos gasosos e carbono fixo. Parte deste material volátil é condensada para formar óleo líquido. O carbono fixo é oxidado dando o calor necessário para a pirólise do combustível em bruto. O resíduo sólido carbônico é chamado de semi-coque. Se a temperatura for alta o suficiente, os carbonatos no óleo de xisto são descarbonatados, em parte ou totalmente.

Nos processos de retorta existem apenas duas zonas: zona de pré-aquecimento e zona de pirólise, isto é, o calor potencial de carbono fixo contido no xisto não é usado, que influencia a eficiência térmica da retorta. No que diz respeito à combustão in situ, várias zonas podem ser consideradas: a zona de queima, a zona de combustão, a zona de craqueamento/vaporização, a zona de condensação. Na combustão in situ observa-se uma emissão adicional de CO_2 causada pelas reações de descarbonatação de compostos como carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ou de magnésio ($MgCO_3$), características deste tipo de combustível.

Muitos autores têm estudado o comportamento dessas zonas de reação através de ensaios em laboratório (Martins, 2008), propondo duas regiões reações distintas, comumente identificadas por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises: Baixa temperatura de oxidação (LTO) e alta temperatura de oxidação (HTO).

Na LTO é geralmente responsáveis pela geração de combustível, e em regiões HTO, uma reação exotérmica heterogênea ocorre, onde o oxigênio reage com o carbono fixo (formada na LTO) produzindo CO_2 , CO e H_2O . Com base nestas regiões, é possível construir os mecanismos de reação constituídos por diversas reações homogêneas e heterogêneas.

O xisto foi o escolhido como combustível modelo do presente trabalho, já que a modelagem numérica utilizada foi unidimensional e o xisto apresenta um grau de encolhimento muito baixo (da ordem de 3% do volume inicial) segundo Martins (2008), fazendo com que os resultados desse tipo de modelagem se aproximem muito dos resultados experimentais.

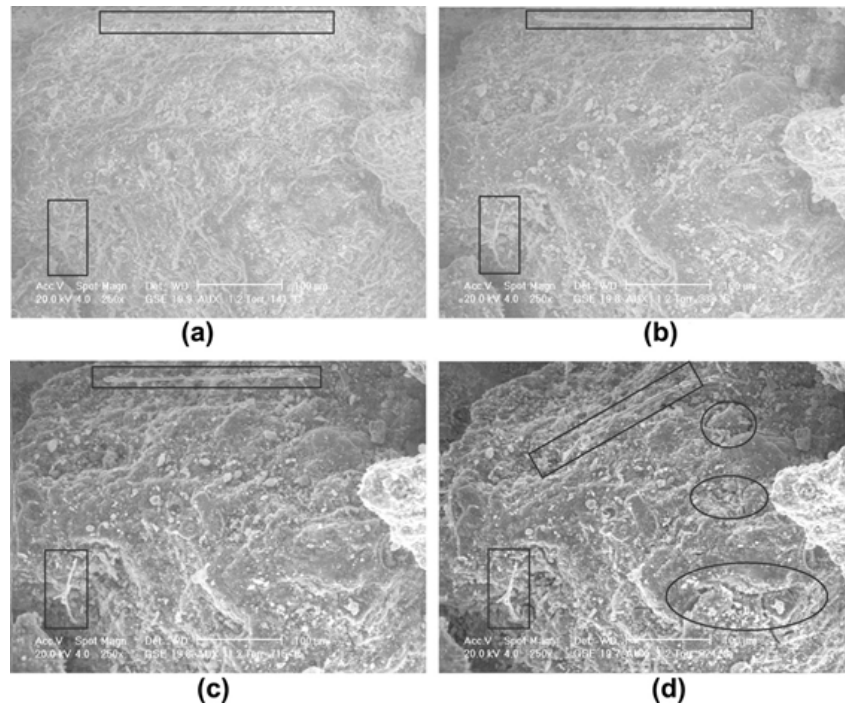


Figura 2.11: Microscópio electrónico de varredura ambiental de óleo de xisto pirolisado, sob uma atmosfera inerte e usando uma rampa de temperatura de $30-1000^{\circ}\text{C}$ a $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Imagem feita em (a), 141°C , (b) 338°C , (c) 716°C e (d) 924°C

2.2 Métodos Numéricos

2.2.1 Linearização de Equações Diferenciais Parciais

Uma das dificuldades na solução numérica de equações diferenciais parciais reside no aspecto não linear devido ao acoplamento entre as equações de conservação com diferentes escalas fenomenológicas. Portanto, uma das etapas do processo de modelagem é a linearização dessas EDP's.

Dentre alguns métodos de linearização, podemos citar os métodos de Picard e o de Newton (Lee, 1966; Putti e Paniconi, 1995). O Método Iterativo de Newton (MIN) quando aliado à técnica de Diferenciação Numérica (DN) para a discretização das derivadas tanto de primeira ordem como as de ordens superiores, permite que a solução numérica seja obtida com poucas iterações e garante que haja boa convergência da mesma.

Putti e Paniconi (1995) apresentaram as dificuldades existentes na solução numérica das EDP's que modelam a intrusão das águas em aquíferos devida, principalmente, ao acoplamento exis-

tente entre as equações de difusão e escoamento em meios porosos. Os autores reportam que os dois maiores problemas são a não linearidade nas equações e o acoplamento entre as equações. A discretização por elementos finitos das equações acopladas foi utilizada. O método então se divide basicamente no uso da linearização de Picard, para a equação de transporte, e o método de Newton padrão para a solução do problema acoplado. A fim de reduzir o tamanho e a complexidade do esquema de Newton, os autores propuseram um método de Newton Parcial.

Esse novo método é então aplicado para a linearização da equação de transporte com o uso da iteração convencional na solução do acoplamento. A vantagem desta técnica resulta em uma linearização mais precisa nos termos não lineares presentes no sistema de EDP's. Isso dá maior convergência e robustez em relação ao método Picard sem um grande aumento no custo por iteração computacional. Em comparação com a abordagem Newton padrão, o esquema de Newton parcial é mais simples de código, com menos custo computacional por iteração e menos espaço de armazenamento no computador, e explora a eficiência da solução para a equação de fluxo. Os resultados dos testes confirmam que o método de Newton parcial é geralmente mais robusto e eficiente do que o método de Picard para a solução de tais problemas, Figura 2.12.

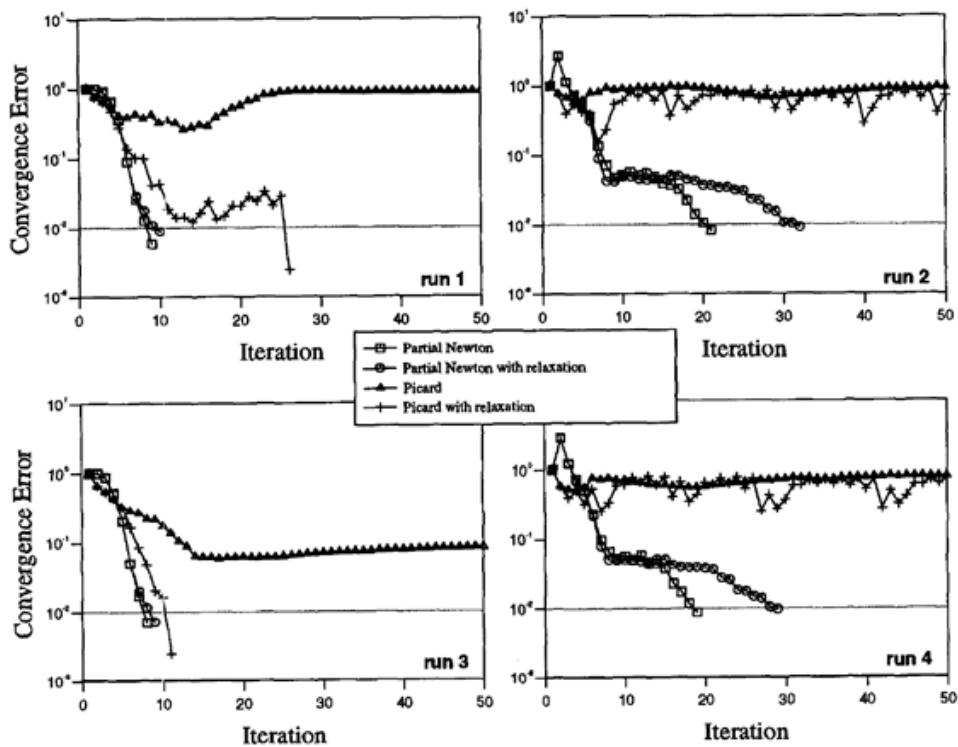


Figura 2.12: Gráfico de convergência para as corridas.

2.2.2 Solução de Sistemas Lineares Complexos

A modelagem do processo de combustão envolve tipicamente as equações da conservação de massa e energia com o termo fonte, além das equações para as taxas de reação, resultando num sistema diferencial não linear de equações. Devido às características não lineares dessas equações, exige-se o uso de métodos iterativos de solução. Dentre os possíveis métodos a serem utilizados, o de Gradiente Biconjugado Pré-condicionado (BCG-PC) se mostra superior aos demais métodos convencionais (Golub e Van Loan, 1996) pois as matrizes nesse tipo de sistema são tipicamente não simétricas e não positivas definidas, características essas que não interferem na aplicação do BCG-PC, como ocorre no método dos gradientes conjugados (Miqueletto, 2007).

O BCG tem sido amplamente testado na solução de Equações diferenciais parciais (EDP's) para a descrição de diferentes fenômenos físicos tais como: Escoamento em meios porosos (Anderson e Sapre, 1988; Miqueletto, 2007); Escoamentos com evaporação (Sivaloganathan e Rollett, 1987); Análise de estabilidade de plasma (Mikic e Morse, 1985); Além de testes para validação e formulação de métodos numéricos e híbridos (Vogel, 2007; Abe e Sleijpen, 2012).

Anderson e Sapre (1988) mostraram a superioridade do gradiente biconjugado pré-condicionado em relação ao gradiente conjugado padrão (Kershaw, 1978; Mikic e Morse, 1985), na solução iterativa de EDP's para o escoamento bifásico em meios porosos. A convergência do método do gradiente bi-conjugado pré-condicionado acelera a solução do problema e melhora a precisão da solução, Figura 2.13.

Abe e Sleijpen (2012) reformularam o método do Gradiente Bi-Conjugado Estabilizado (BCGStab) a fim de comparar as relações entre este e o método de redução da dimensão induzida, para tal o autor modificou os coeficientes da parte do BCG contida no BCGStab. Os coeficientes do BCG foram calculados por uma formulação que é mais próxima da abordagem feita pelo método de redução de dimensões induzido (IDR). Como resultado os experimentos numéricos mostraram uma convergência mais rápida normalmente para sistemas lineares em que outros métodos convergem lentamente (com fase de estagnação de comprimento), e com soluções aproximadas mais precisas.

Vogel (2007) apresenta versões flexíveis do método do BCG e BCGStab utilizando um pré-condicionador variável (ou seja, diferente em cada passo do algoritmo), deixaram claro a exis-

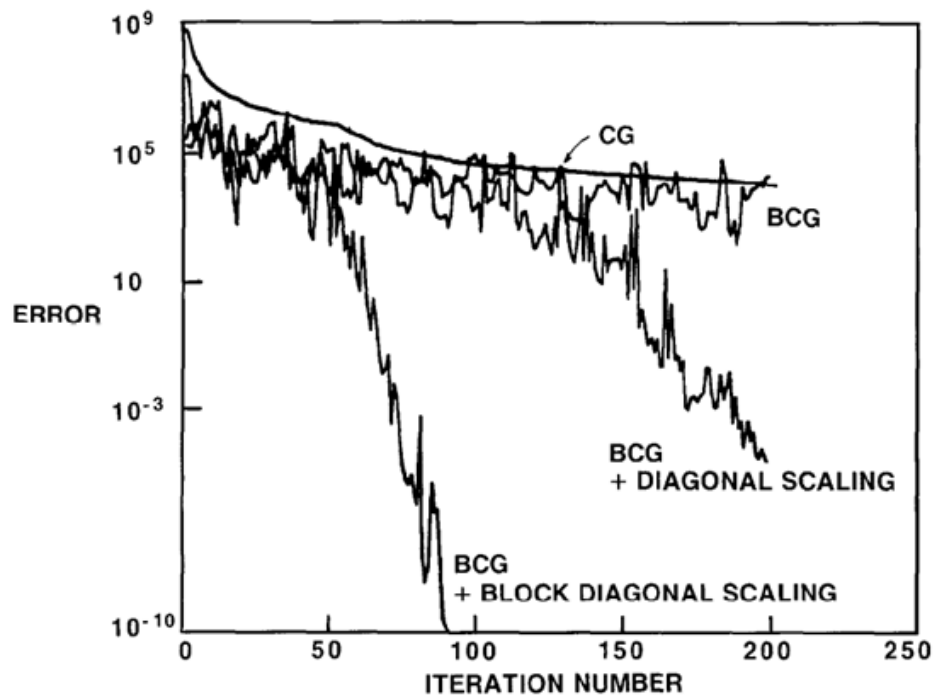


Figura 2.13: Comparação da convergência de modelos com BCG. (Anderson e Sapiro, 1988)

tência de soluções inexatas para as equações pré-condicionadas e do uso de um método iterativo interno como pré-condicionador. Eles realizaram experimentos numéricos com o método flexível chamado F-BCGstab, em várias matrizes indefinidas e não simétricas, mostrando aplicabilidade do método flexível utilizado. Sua base teórica advém do fato que a eficácia dos métodos do Gradiente Conjugado e variâncias (BCG, BCGStab, BCG-PC...) vem da combinação do uso dos subespaços de Krylov com o uso dos pré-condicionadores, e que o uso de pré-condicionadores variáveis (potencialmente diferentes) em cada iteração geram convergência ainda melhores nos resultados da resolução de sistemas lineares de alta complexidade. Como conclusão o autor demonstrou que com experimentos numéricos do F-BCGStab geraram convergência do método para vários tipos de matrizes, provando a viabilidade do método, principalmente em casos onde não há um pré-condicionador fixo e em casos onde as equações matriciais gerariam colapso no uso do BCG ou BCGStab. Essa convergência foi mostrada como tendo sucesso total nos exemplos numéricos para erros de até $10e^{-14}$, onde o BCG não conseguiu tais convergências.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Modelo matemático

Neste capítulo, será dada ênfase na descrição das hipóteses simplificadoras do fenômeno físico, a fim de se obter uma formulação matemática capaz de prever os fenômenos de transferência calor e massa que ocorrem durante conversão termoquímica de partículas sólidas. Inicialmente, faz-se uma abordagem sobre a dedução da equação que expressa a conservação de energia em um meio poroso, para posteriormente, obter-se a formulação matemática para as etapas distintas que ocorrem na conversão termoquímica da partícula: secagem, pirólise e decarbonatação.

3.1.1 Descrição do Modelo Físico

Antes de traçar as hipóteses para o problema físico a fim de obterem-se as equações que o regem, será feita uma breve descrição das equações que governam o processo de transferência de calor em um material poroso.

Os princípios do volume médio local, descritos por Whitaker (1986) e Hanamura e Kaviany (1995), são aplicados na equação que expressa o princípio de conservação de energia em um meio poroso. Considerando o caso de um meio poroso isotrópico, onde os efeitos radiativos, dissipação viscosa e o trabalho realizado pelas mudanças no campo de pressão são negligenciados, as equações que expressam o princípio de conservação de energia para as fases sólida e

fluida são dadas por:

$$(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (K_s \nabla T_s) + h_c (T_s - T_f) + q_s''' \quad (3.1)$$

$$(\rho C_p)_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + (\rho C_p)_f \vec{V} \cdot \nabla T_f = \nabla \cdot (K_f \nabla T_f) + h_c (T_f - T_s) + q_f''' \quad (3.2)$$

Utilizando os princípios do volume médio local Whitaker (1986) e Hanamura e Kaviany (1995) as equações (3.1) e (3.2) podem ser escritas na forma:

$$(1 - \phi) (\rho C_p)_s \frac{\partial \langle T_s \rangle}{\partial t} = (1 - \phi) \nabla \cdot (K_s \nabla \langle T_s \rangle) + (1 - \phi) \left[\langle q_s''' \rangle + h_c (\langle T_s \rangle - \langle T_f \rangle) \right] \quad (3.3)$$

$$\phi (\rho C_p)_f \frac{\partial \langle T_f \rangle}{\partial t} + \phi (\rho C_p)_f \vec{V} \cdot \nabla \langle T_f \rangle = \phi \nabla \cdot (K_f \nabla \langle T_f \rangle) + \phi \left[\langle q_f''' \rangle + h_c (\langle T_s \rangle - \langle T_f \rangle) \right] \quad (3.4)$$

Onde os subscritos f e s se referem às fases fluida e sólida, respectivamente, C_p é o calor específico, K é a condutividade térmica, ρ é a porosidade, q é o termo de geração de calor por unidade de volume e $\langle T_{s,f} \rangle$ representa as temperaturas médias locais do sólido e fluido, respectivamente.

Para obtenção das equações (3.3) e (3.4) assume-se que a porosidade superficial seja igual à porosidade do meio (ϕ). Segundo Nield e Bejan (2006), isto é pertinente para os termos de transporte de calor por condução. Por exemplo, o termo $-K_s \nabla \langle T_s \rangle$ é o fluxo de calor condutivo através do sólido e, conseqüentemente, $\nabla \cdot (-K_s \nabla \langle T_s \rangle)$ é a taxa líquida de condução de calor numa unidade de volume sólido.

Na equação (3.3) este termo aparece multiplicado por $(1 - \phi)$, que, num meio poroso isotrópico, equivale à razão da área da secção transversal ocupada pelo sólido pela área total da secção transversal. Os outros termos na equação (3.3) contem o fator $(1 - \phi)$ que é a fração de volume ocupado pelo sólido.

Assume-se agora a existência de um contato perfeito entre as fases sólida e fluida, de modo que se pode fazer a hipótese de equilíbrio térmico local entre as fases, isto é:

$$\langle T_f \rangle = \langle T_s \rangle = \langle T \rangle \quad (3.5)$$

Adicionando-se as equações (3.3) e (3.4) e usando a equação (3.5) obtêm-se:

$$(\rho C_p)_m \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + \phi (\rho C_p)_f \vec{V} \cdot \nabla \langle T \rangle = \nabla \cdot (K_m \nabla \langle T \rangle) + \langle q_m''' \rangle \quad (3.6)$$

Onde:

$$(\rho C_p)_m = (1 - \varphi)(\rho C_p)_s + \varphi(\rho C_p)_f \quad (3.7)$$

$$K_m = (1 - \varphi)K_s + \varphi K_f \quad (3.8)$$

$$\langle q_m''' \rangle = (1 - \varphi)\langle q_s''' \rangle + \varphi\langle q_f''' \rangle \quad (3.9)$$

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

O modelo descrito nesse trabalho consiste então das equações de conservação que descrevem os processos de transporte de energia (calor) e o processo de secagem, pirólise (transformação da matéria ativa do xisto) e decarbonatação no sólido esférico de biomassa quando este é repentinamente exposto a uma corrente de ar quente.

Seja uma partícula de xisto, inicialmente à temperatura ambiente. No instante inicial, o corpo esférico é submetido repentinamente a uma corrente de ar quente. Para o desenvolvimento do modelo se faz necessário listar as principais hipóteses simplificadoras:

1. Para a conservação de massa são desprezados os mecanismos de transporte, as mudanças no tempo são devido aos termos de reação;
2. A partícula é considerada um material poroso isotrópico onde sua porosidade (φ) depende da umidade;
3. A matriz porosa é formada por duas fases distintas, aqui denominadas de fase sólida e fase fluida;
4. Os princípios do volume médio local são usados para o desenvolvimento das equações de conservação (Whitaker, 1986; Hanamura e Kaviany, 1995);
5. Existe contato perfeito entre as fases sólida e fluida, de modo que a hipótese de equilíbrio térmico local seja válida;
6. Somente variações radial e temporal do campo de temperatura, umidade e concentração de matéria não convertida são consideradas (problema unidimensional e transiente);
7. Trocas de calor por radiação dentro da matriz porosa, efeitos de dissipação viscosa e o trabalho realizado pelas mudanças no campo de pressão são negligenciados;

8. Tanto os calores específicos efetivos, quanto à condutividade térmica efetiva da biomassa variam com o campo de temperatura e umidade;
9. Os efeitos do transporte de massa por difusão da umidade e do vapor d'água são desprezados na equação da energia;
10. A troca de calor na superfície do corpo se dá por convecção e radiação.

Com as hipóteses acima citadas, o problema de transferência de calor para o processo de aquecimento é pirólise está definido. Tomando então um volume de controle diferencial numa partícula esférica de xisto betuminoso, os balanços de massa e energia podem ser facilmente derivados. O balanço de energia pode ser visto como:

$$\rho_w C p_w \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 k \frac{\partial T}{\partial r} \right] + Q \quad (3.10)$$

$$\text{Com } 0 < r < R_0 \quad \text{e} \quad t > 0$$

Onde ρ , Cp e λ são respectivamente: a massa específica do sólido úmido, a capacidade térmica específica em função da temperatura e condutividade térmica efetiva. T é a temperatura local e r é a posição radial, variando desde o centro ($r = 0$) até o raio externo da partícula ($r = R_0$). Que é calculado como a variação de entalpia aparente associada com o conjunto de reações e de modificações físicas da partícula (Tabela 3.1) (Martins, 2008).

As reações de pirólise são complexas e envolvem tanto processos endotérmicos e exotérmicos. A maioria dos combustíveis sólidos são quimicamente e fisicamente heterogêneos e seus componentes têm diferentes reatividades e produtos (Blasi, 1996; Larfeldt et al., 2000). Apesar desta complexidade, é possível utilizar modelos simplificados. O modelo utilizado para descrever a cinética da conversão termoquímica do xisto é a equação de Arrhenius de três passos (tabela 3.1). O processo de secagem foi descrito por uma reação heterogênea entre o líquido e vapor de água. O processo de pirólise mostra a conversão da matéria orgânica em resíduo carbonoso (carbono fixo + matéria inerte) e material volátil. E por fim, o processo de decarbonatação demonstra a decomposição dos carbonatos em resíduo carbonoso II (carbono fixo + CaO + Matéria Inerte) e dióxido de carbono.

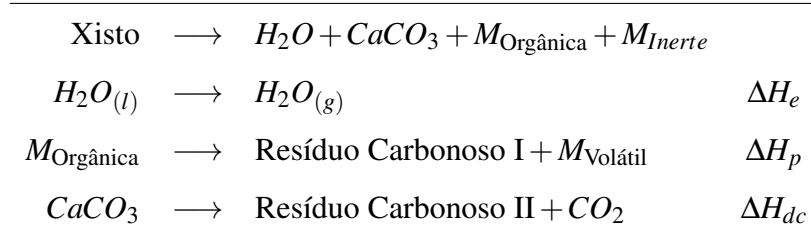


Tabela 3.1: Esquema de reação para decomposição do xisto betuminoso.

O esquema acima pode ser ainda simplificado para a equação de Arrhenius de dois passos (figura 3.2). O processo de secagem se mantém inalterado. Porém no processo de pirólise e decarbonatação se agrupam e a conversão da matéria orgânica se torna um único resíduo carbonoso (carbono fixo + $CaCO_3$ + matéria inerte) e material volátil. Com isso as entalpias de pirólise e de decarbonatação são somadas.

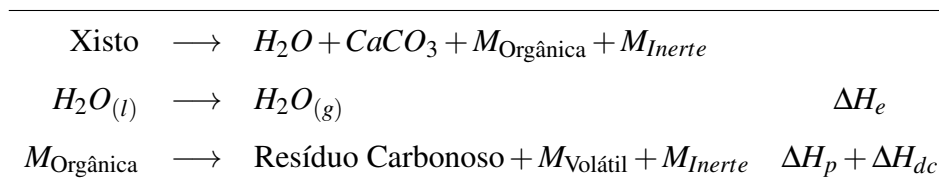


Tabela 3.2: Esquema simplificado de reação para decomposição do xisto betuminoso.

Com isso as reações cinéticas que melhor caracterizam o modelo estudado são:

$$\begin{aligned}\frac{\partial W}{\partial t} &= -\frac{r_e}{\rho_{so}} \\ \frac{\partial \rho_s}{\partial t} &= -r_p \\ \frac{\partial \rho_{dc}}{\partial t} &= -r_{dc}\end{aligned}$$

As duas últimas equações podem ser agrupadas a fim de simplificar a modelagem tornando-se:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = -(r_p + r_{dc}) \quad (3.11)$$

Podemos chamar a soma r_p e r_{dc} de um r_f .

Com $0 < r < R_0$ e $t > 0$,

Em que, as taxas de perda de peso por unidade de volume devido a evaporação, a taxa de pirólise e de decarbonatação são representados por dw/dt , $d\rho_s/dt$ e $d\rho_{dc}/dt$, respectivamente. Onde r_e , r_p e r_{dc} são as taxas de evaporação, de conversão por pirólise da matéria orgânica e de decarbonatação respectivamente.

A parcela r_e do termo fonte Q , representa a taxa de evaporação da água (secagem), foi modelado por Purnomo (1988) como uma equação que segue a forma de Arrhenius, e neste trabalho é dada por:

$$r_e = (\rho_w - \rho_s) A_e e^{\left(-\frac{E_e}{R_g T}\right)} \quad (3.12)$$

Onde, ρ_w é a massa específica do xisto úmido, ρ_s é a massa específica do xisto pós-secagem, R_g é a constante universal dos gases, A_e e E_e são, respectivamente, o fator pré-exponencial de Arrhenius e a energia de ativação para a mudança de fase da água líquida.

Já a parcela r_p , é a taxa de liberação dos gases de pirólise, ou a taxa de conversão da matéria orgânica em gases de pirólise e restando um resíduo carbonoso que pode ser compreendido como uma mistura de carbono fixo e de matéria inerte. Sendo modelada na forma de Arrhenius da seguinte forma:

$$r_p = (\rho_s - \rho_c) A_p e^{\left(-\frac{E_p}{R_g T}\right)} \quad (3.13)$$

Onde, ρ_a é a massa específica do xisto pós-secagem, ρ_c é a massa específica do resíduo pós-pirólise, R_g é a constante universal dos gases, A_p e E_p são, respectivamente, o fator pré-exponencial de Arrhenius e a energia de ativação durante a pirólise da matéria orgânica.

Por último a parcela r_{dc} , é a taxa de reação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), ou a taxa de decarbonatação, convertendo o carbonato em gás carbônico e em resíduo carbonoso II (assim chamado pois não tem a mesma composição que o resíduo carbonoso da pirólise), composto basicamente por carbono fixo, Oxido de cálcio (CaO) e por matéria inerte. Sendo também modelada na forma de Arrhenius da seguinte forma:

$$r_{dc} = (\rho_c - \rho_{dc}) A_{dc} e^{\left(-\frac{E_{dc}}{R_g T}\right)} \quad (3.14)$$

Onde, ρ_c é a massa específica resíduo pós pirolise, ρ_{dc} é a massa específica do resíduo II pós decarbonatação, R_g é a constante universal dos gases, A_{dc} e E_{dc} são, respectivamente, o fator pré-exponencial de Arrhenius e a energia de ativação durante a decarbonatação do carbonato de cálcio.

Ainda se quisermos simplificar a modelagem física, podemos unir as equações 3.13 e 3.14, gerando:

$$r_f = (\rho_s - \rho_f) \left(A_p \text{Exp} \left(-\frac{E_p}{R_g T} \right) + A_{dc} \text{Exp} \left(-\frac{E_{dc}}{R_g T} \right) \right) \quad (3.15)$$

Onde ρ_f é a massa específica do resíduo pós pirólise e pós decarbonatação.

Nas equações para a modelagem do processo de conversão do xisto, a porosidade, a massa específica, o calor específico efetivo e a condutividade térmica efetiva são propriedades físicas importantes. Alguns autores determinam a densidade e porosidade da partícula como função da densidade (SG) e teor de umidade (W) para combustíveis sólidos, como a madeira (Siau, 1974). Como abaixo:

$$\rho_w = (1 + w) \rho_s \quad (3.16)$$

$$\rho_s = \rho_{h_2o} \rho_s \quad (3.17)$$

$$\varphi = 1 - (0,667 + w) S_g \quad (3.18)$$

Outros autores realizaram estudos a cerca da porosidade do xisto betuminoso. Han et al. (2006), apresentou um trabalho onde a estrutura porosa de amostras de xisto betuminoso da cidade de Gonglangtou, foram preparadas em atmosfera de ar a $850^\circ C$. Foi feita a medição através da aplicação de N_2 por um método de adsorção-dessorção. As tabelas 3.3 e 3.4 apresentam a composição e os dados analíticos e aproximados de cada uma das amostras testadas pelo autor.

Tabela 3.3: *Dados analíticos do xisto betuminoso.*

proximate analysis		ultimate analysis/wt %	
moisture/wt %	10.50	C	18.75
volatile matter/wt %	18.69	H	2.74
ash/wt %	61.17	O	4.60
fixed carbon/wt %	9.64	N	0.89
low heating value/kJ.kg-1	7460	S	1.35

Tabela 3.4: Análise aproximada do xisto betuminoso

samples	desired time t	moisture/ wt %	ash wt %	volatile matter/wt %	fixed carbon wt %
OS1	15 s	2.93	66.94	17.56	12.57
OS2	30 s	2.68	77.03	11.24	9.05
OS3	1 min	1.55	87.55	6.21	4.69
OS4	3 min	0.03	98.84	0.51	0.62
OS5	7 min	0.05	99.30	0.25	0.40

O mecanismo de evolução da estrutura dos poros durante a combustão foi então discutido com base nos resultados de medição e do mecanismo de combustão do xisto, e como tal variou de acordo com a composição de cada amostra de xisto. O autor observou que o volume dos poros e a área da superfície específica reduziam e aumentavam conforme a fase da pirólise. Os diferentes composições apresentaram diferentes tamanhos de poros apesar de seguirem uma distribuição semelhante em todas as amostras, conforme a figura abaixo.

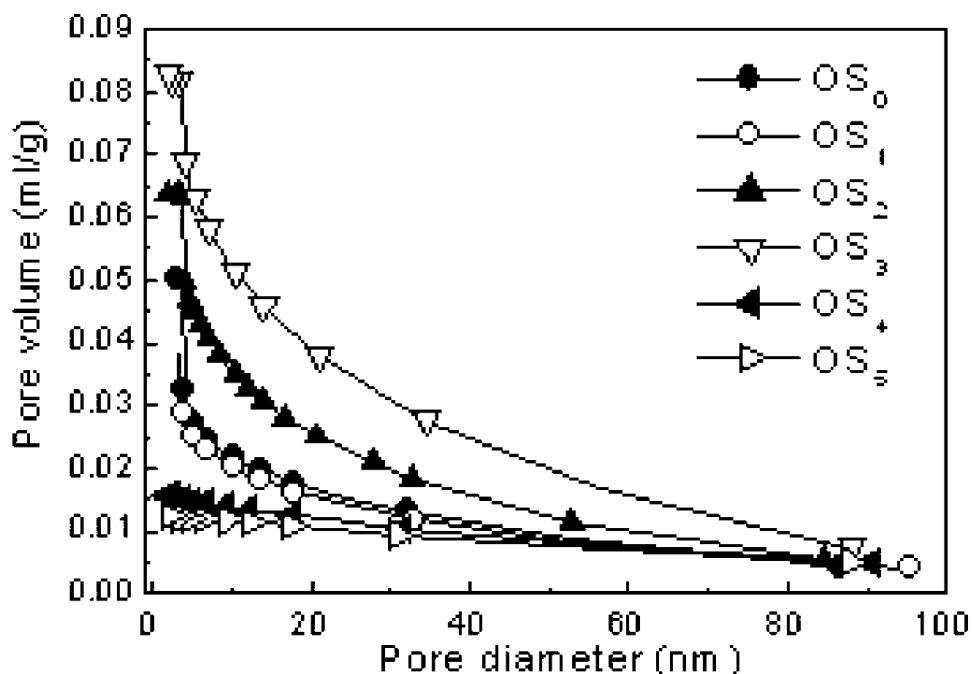


Figura 3.1: Distribuição dos tamanhos de poros de diferentes amostras.

Por fim sugeriu que para melhorar a eficiência dos dispositivos de combustão do xisto, o tamanho de partícula deveria ser reduzida, a fim de aumentar o volume de poros e a área superficial

específica, além disso, ocorreria nesses casos um alongamento do tempo de residência do xisto no dispositivo de condução.

Vendo que um dos tipos de xisto analisados pelo autor acima tem a composição orgânica muito próxima do que será estudado nesse trabalho, podemos aplicar a formula de Siau (1974) e obteremos, para uma umidade inicial de cerca de 3% uma porosidade Φ , tal que:

$$\Phi = 1 - (0,454 - w) \cdot S_g \quad (3.19)$$

No que tange as condições de contorno, uma importante premissa assumida é que a transferência de calor do gás do forno para o combustível sólido provém de uma combinação de convecção e de radiação. Outro ponto é que a temperatura da fase gasosa é considerada constante e igual a temperatura da parede do forno. Portanto teremos na superfície do sólido (em $r = R$).

$$r = R \Rightarrow k \frac{\partial T}{\partial r} = F(T)$$

Onde $F(T)$ é uma função que representa a transferência de calor como combinação de convecção e radiação (Tabela 3.5). Temos em $F(T)$ que ε é a emissividade do combustível solido e que nesse trabalho tem valor de 0,95, esse valor parece plausível já que segundo alguns autores encontram-se entre 0.8-0.82 (Ouedraogo et al., 1998; Saastamoinen e Richard, 1996; Ragland et al., 1991; Siau, 1974) para outro tipo de combustível solido como a biomassa, por exemplo; τ é a constante de Stefan-Boltzmann; h é o coeficiente convectivo de transferência de calor. O coeficiente convectivo h é obtido a partir do coeficiente convectivo de transporte de massa, pela analogia entre os mecanismos de transporte de calor e massa Ouedraogo et al. (1998).

O modelo para se determinar coeficiente de transporte de massa introduzido por Ouedraogo et al. (1998), será usado nesse trabalho, pois apesar de ser feito para madeira é o mais realístico do que o de outros autores, pois leva em consideração os efeitos de transpiração de vapor d'água, que naturalmente alteram as características do escoamento externo.

Assumindo também simetria axial do sólido analisado em questão, teremos:

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

Para a análise das condições iniciais, partimos do pressuposto de que no tempo inicial, o sólido possui uma temperatura inicial e uniforme (T_0), densidade inicial (ρ_0), e teor de umidade inicial

(W_0). Assim,

$$t = 0 \Rightarrow \begin{cases} T = T_0 \\ W = W_0 \\ \rho_s = \rho_{H_2O} S_g = \rho_{s0} \end{cases}$$

Tabela 3.5: Lista de sub-modelos usados nos cálculos.

Heat Transfer	Unit
$Q = -[\varphi r_e \Delta H_e + (1 - \varphi) r_p \Delta H_p + (1 - \varphi) r_{dc} \Delta H_{dc}]$	Jm^3s^{-1}
$F(T) = h(T_\infty - T) + \varepsilon \sigma (T_\infty^4 - T^4)$	Wm^{-2}
$A = (0.2 + 0.404W)S + 0.238$	—
$\lambda = A(0.002T + 0.40368)$	$Wm^{-1}K^{-1}$
$Cp = 0,81$	

Note: $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} (Wm^{-2}K^{-4})$ and $\varepsilon = 0.95, h = 5.0 (Wm^{-2}K)$

Tabela 3.6: Propriedades de transferência de calor para xisto betuminoso triturado, areia e rocha de xisto betuminoso.

Crushed oil Shale					
	315-500 μm		500-1000 μm	1000-2000 μm	
T^0C	$\lambda (W/m.k)$	$\rho Cp (MJ/m^3.K)$	$\lambda (W/m.k)$	$\lambda (W/m.k)$	$\rho Cp (MJ/m^3.K)$
20	0,185	1,0	0,194	0,232	1,2
80	-	-	0,216	-	-
100	0,205	1,2	-	0,252	1,3
140	-	-	0,226	-	-
200	0,206	1,3	0,24	0,275	1,4

Note: error for λ : $\pm 5.0\%$; error for ρCp : $\pm 5.0\%$

Oil Shale Block	
315-500μm	
T^0C	λ (W/m.k)
20	0,896
80	0,899
100	-
140	0,857
200	0,831

3.1.2 Grupos adimensionais

O conjunto de equações que modelam fisicamente o problema pode ser convertido na forma adimensional de modo a propiciar uma análise qualitativa ainda melhor. O problema pode ser modelado usando as seguintes quantidades adimensionais:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{w}{w_0}; \\ \eta &= \frac{r}{R_0}; \quad \phi = \frac{W}{W_0}; \quad \theta = \frac{T}{T_\infty}; \quad Z_0 = \frac{\rho_{W_0}}{\rho_{S_0}}; \\ X &= \frac{\rho_s}{\rho_{S_0}}; \quad X_c = \frac{\rho_c}{\rho_{S_0}}; \quad \tau = \frac{\alpha t}{R_0^2}; \\ \alpha &= \frac{\lambda}{\rho_s C_p}; \quad \lambda = \frac{C_p}{C_{p0}}; \quad \beta = \frac{\rho_s}{\rho_{W_0}}; \\ \vartheta &= \beta \gamma; \quad \Omega = \frac{QR_0^2}{\lambda T}; \quad \Gamma = \frac{R_0 F(T)}{\lambda T}; \\ \xi &= \frac{\varepsilon \sigma R_0 T_\infty^3}{\lambda}; \quad B_i = \frac{h R_0}{\lambda}; \quad A_e^* = \frac{A_e R_0^2}{\alpha W_0}; \\ A_p^* &= \frac{A_p R_0^2}{\alpha}; \quad E_e^* = \frac{E_e}{R_g T}; \quad \Delta H_e^* = \frac{\rho_{S_0} \alpha W_0 \Delta H_e}{\lambda T}; \\ \Delta H_p^* &= \frac{\rho_{S_0} \alpha W_0 \Delta H_p}{\lambda T}; \quad D_r = \frac{R_{dc}}{R_e}; \quad A_{dc}^* = \frac{A_{dc} R_0^2}{\alpha}; \quad E_{dc}^* = \frac{E_{dc}}{R_g T}; \quad \Delta H_{dc}^* = \frac{\rho_{S_0} \alpha W_0 \Delta H_{dc}}{\lambda T}; \\ R_p &= (X - X_c) A_p^* e^{\left(-\frac{E_p^*}{\theta}\right)}; \quad R_{dc} = (X_c - X_{dc}) A_{dc}^* e^{\left(-\frac{E_{dc}^*}{\theta}\right)}; \\ R_e &= (Z_0 \beta - X) A_e^* e^{\left(-\frac{E_e^*}{\theta}\right)}; \\ \Gamma(\theta) B_i &(1 - \theta) + \varphi (1 - \theta^4) + Q_{rad}; \\ \Omega &= - \left[\varphi R_e \Delta H_e^* + (1 - \varphi) R_p \Delta H_p^* + (1 - \varphi) R_{dc} \Delta H_{dc}^* \right]. \end{aligned}$$

De posse desses números e grupos adimensionais é possível reescrever todo o sistema em caráter adimensional, para isso deve-se reescrever as equações diferenciais que regem o modelo de conversão termoquímica abordado nesse trabalho. As respectivas condições iniciais e de contorno se tornam:

$$\begin{cases} \theta = \theta_0 \\ \phi = 1 \quad \text{at} \quad 0 < \eta < 1, \quad \tau = 0 \\ X = 1 \\ \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 0, \quad 0 < \tau \leq \tau_0 \\ \lambda \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \Gamma(\theta) \quad \text{at} \quad \eta = 1, \quad 0 < \tau \leq \tau_0 \end{cases}$$

3.1.3 Metodologia numérica

Neste trabalho foi utilizado a equação da conservação de massa e energia para uma partícula esférica (trans. de calor para a esfera) e as equações de cinética química (para secagem e variação da massa específica). Apresentando que na superfície da partícula a condução é igual à soma de convecção e radiação. Assim, diante da modelagem física temos um sistema definido por quatro equações diferenciais parciais não-lineares (a relativo à energia, as relativas as dw/dt , a r_e, r_p e r_{dc}) com suas respectivas condições de contorno. Deste modo será aplicada para a solução do sistema descrito a discretização através de técnicas de diferenças finitas (Li, 2005), que apresentam alguns benefícios importantes para determinar derivadas de primeira ordem como também ordens mais elevadas, baseando-se na aproximação de derivadas por diferenças finitas obtidas da série de Taylor para a função derivada. Obtêm-se então um sistema definido por quatro equações simultâneas:

$$\rho_w C p_w(T) \frac{T_i - T_{i-1}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \lambda(T) \left(2r \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{\partial r} + r^2 \frac{T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1}}{\partial r^2} \right) + Q \quad (3.20)$$

$$\frac{W_i - W_{i-1}}{\partial t} = -\frac{r_e}{\rho_{s0}} \quad (3.21)$$

$$\frac{\rho_{s_i} - \rho_{s_{i-1}}}{\partial t} = -r_p \quad (3.22)$$

$$\frac{\rho_{dc_i} - \rho_{dc_{i-1}}}{\partial t} = -r_{dc} \quad (3.23)$$

A fim de simplificar o cálculo faremos então a criação de uma nova variável ρ_f representando a massa específica de todo o resíduo pós-secagem, isto será feito para que as duas últimas equações acima (3.22 e 3.23) se unam em um só passo de reação e simplifiquem o sistema a ser criado. De modo que a nova fórmula discretizada seja:

$$\frac{\rho_{fi} - \rho_{fi-1}}{dt} = -(r_p + r_{dc}) \quad (3.24)$$

Notamos que numericamente essa avaliação não muda a física do processo, apenas o simplifica.

Reorganizando-se as equações apresentadas acima, temos:

$$\rho_w C p_w(T) \frac{T_i - T_{i-1}}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \lambda(T) \left(2r \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{\partial r} + r^2 \frac{T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1}}{\partial r^2} \right) - Q = 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{W_i - W_{i-1}}{\partial t} + \frac{r_e}{\rho_{s0}} = 0 \quad (3.26)$$

$$\frac{\rho_{fi} - \rho_{fi-1}}{dt} + (r_p + r_{dc}) = 0 \quad (3.27)$$

Os termos Q , r_e , r_f são funções exponenciais, então as equações acima são não-lineares, e o sistema pode ser então reescrito de tal forma:

$$\begin{cases} f_1(T, W, \rho) = 0 \\ f_2(T, W, \rho) = 0 \\ f_3(T, W, \rho) = 0 \end{cases}$$

Como é um sistema não linear (EDPNL), utiliza-se o método iterativo de Newton (MIN) para EDPNL's, para linearizar o problema. Assim, procedemos da forma como se segue. Tendo o sistema definido pelas equações:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_3(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

Supondo $(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})$ uma aproximação para a solução $(x^{s1}, x^{s2}, \dots, x^{sm})$ do sistema acima. Admitindo que f_1, f_2, \dots, f_m sejam suficientemente diferenciáveis, expandimos $f_1(x_1, x_2, \dots, x_m), f_2(x_1, x_2, \dots, x_m), \dots, f_m(x_1, x_2, \dots, x_m)$, usando série de Taylor para funções

de n variáveis em torno de (x_1, x_2, \dots, x_m) assim:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) = f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) + f_{1x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x^{s1} - x^{a1}) + \dots \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_m) = f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) + f_{2x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x^{s1} - x^{a1}) + \dots \\ \vdots \\ f_m(x_1, x_2, \dots, x_m) = f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) + f_{mx_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x^{s1} - x^{a1}) + \dots \end{cases}$$

Admitindo que $(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})$ esteja suficientemente próximo da solução $(x^{s1}, x^{s2}, \dots, x^{sm})$ a ponto de poderem ser abandonados os termos de mais alta ordem, podemos determinar uma nova aproximação para a raiz $(x^{s1}, x^{s2}, \dots, x^{sm})$ fazendo $f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) = f_2(x_1, x_2, \dots, x_m) = \dots = f_m(x_1, x_2, \dots, x_m) = 0$. Obtemos, então, o sistema:

$$\begin{cases} -f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) = f_{1x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x_1 - x^{a1}) + \dots + f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x_m - x^{am}) \\ -f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) = f_{2x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x_1 - x^{a1}) + \dots + f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x_m - x^{am}) \\ \vdots \\ -f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) = f_{mx_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x_1 - x^{a1}) + \dots + f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am})(x_m - x^{am}) \end{cases}$$

Explicitando o sistema acima para que a matriz Jacobiano esteja mais destacável:

$$\begin{bmatrix} f_{1x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ f_{2x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{mx_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x^{a1} \\ x_2 - x^{a2} \\ \vdots \\ x_m - x^{am} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ -f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots \\ -f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}$$

Equivalente a:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_m} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_1} & \frac{\partial f_m}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x^{a1} \\ x_2 - x^{a2} \\ \vdots \\ x_m - x^{am} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ -f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots \\ -f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}$$

Esse é um sistema linear do tipo $AX = B$ (onde B é o vetor de chute aproximado). E tem se com um possível método de solução o uso da regra de CRAMER . Realizando isso se obtém:

$$\begin{aligned}
 x^{s1} - x^{a1} &= \frac{\begin{bmatrix} -f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ -f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} f_{1x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ f_{2x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{mx_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}} \\
 x^{s2} - x^{a2} &= \frac{\begin{bmatrix} -f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ -f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} f_{1x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ f_{2x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{mx_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}} \\
 x^{sm} - x^{am} &= \frac{\begin{bmatrix} -f_1(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ -f_2(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -f_m(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} f_{1x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{1x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{1x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ f_{2x_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{2x_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{2x_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{mx_1}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & f_{mx_2}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) & \dots & f_{mx_m}(x^{a1}, x^{a2}, \dots, x^{am}) \end{bmatrix}}
 \end{aligned}$$

Analisando a linearização das EDP's não lineares, o novo sistema $AX = B$ possui matrizes do tipo não-positiva definida e não-simétricas (Matrizes mal condicionadas). Logo terão muitos elementos nulos quando o jacobiano é aplicado. Este fato pode ser visto através do seguinte modo: ao discretizar as equações nos "p" pontos de "controle", será obtido um vetor de "3.p

linhas” (ver equações (3.25), (3.26), (3.27) e veja também que $3.p = m$). A seguir será necessária então a obtenção da matriz Jacobiano. Observe agora as equações ((3.25), (3.26) e (3.27), possuem para o mesmo ponto “ i ” ($i=1,2,\dots,p$) somente 3 incógnitas diferentes na mesma variável (T, W, p) quando “ i ” variar até “ $i + 2$ ”, por exemplo, essa mesma incógnita pode aparecer somente até mais duas vezes no vetor de “ $3.p$ linhas”. Então quando for aplicado a operação de obtenção do jacobiano, ou seja, a derivação em uma variável qualquer, a linha resultante da matriz jacobiano terá somente até “ $p+2$ ” elementos não nulos, e os demais “ $3.p - (p+2)$ ” elementos desta linha serão nulos, portanto a matriz jacobiano será muito mal condicionada. Para compreender melhor, basta pensar em “ $p = 5$ ”, logo teremos uma linha com “ $3.p = 15$ ” termos e desses 15 termos, no mínimo 10 termos “ $(10 = 15 - (3 + 2))$ ” serão nulos. Então a matriz jacobiana $A_{15 \times 15}$, composta por 225 elementos terá no mínimo 150 termos nulos. Um teste de malha mostrou que 175 termos eram nulos, portanto os outros 50 elementos não nulos se encaixam na dedução.

Considerando ainda que o custo computacional para a obtenção de determinantes de matrizes de ordem alta é elevado, será utilizado então outro método para a solução do sistema linear anterior, o método do Gradiente Biconjugado. O grande valor prático do ponto de vista para o tempo de cálculo vem do fato que este método partindo de um pré-condicionador (podendo ser o chute inicial) e que permite obter através de poucas iterações uma estimativa muito próxima da solução exata, na prática por um número de iterações muito menor que o número de incógnitas como mostrado no estado da arte (Golub e Van Loan, 1996). Outra vantagem é sua aplicação independentemente da simetria da matriz dos coeficientes e da necessidade de ser positiva definida, como ocorre no método de gradiente conjugado. A característica desse modelo como um modelo híbrido advém do fato de se utilizar funções dentro da matriz jacobiana “simulando” uma resolução analítica em meio ao método numérico, chegando assim em soluções mais exatas, ou seja mais próximas dos valores obtidos experimentalmente.

Assim é possível resolver o sistema inicial que estava definido por três equações diferenciais parciais não-lineares, com suas condições de contorno, e prever o comportamento das três propriedades físicas que são as variáveis do nosso modelo matemático: a temperatura, a umidade e a variação da massa específica. Conforme dito inicialmente, outros autores desconsideram o efeito do gradiente de temperatura, fato que não será feito neste trabalho.

As três variáveis serão avaliadas com a variação do tempo e ao longo da geometria esférica da

partícula. Muito dos trabalhos usados como referência para o desenvolvimento deste modelo matemático apresentam seus resultados também na forma de variação da massa normalizada da partícula submetida à pirólise. Portanto, com o objetivo de comparação com outros trabalhos já existentes, será feito uma integração numérica para a obtenção da massa normalizada ao longo do tempo, obtida simplesmente pela integração da densidade ao longo do volume:

$$m_n = \frac{\iiint \rho \partial V}{\iiint \rho_0 \partial V}$$

3.1.4 Algoritmo Numérico

O algoritmo constitui-se de três etapas distintas: A parte de pré-processamento e a de processamento, análise da solução.

O pré-processamento tem como uma entrada a declaração do sistema de equações que serão aplicadas no modelo matemático (EDP's). Todas as equações já discretizadas são referentes a três pontos específicos ($r=0$, $r=R$ e os pontos internos à malha). O algoritmo calcula então o vetor linha discretizado $[B]_{3pp \times 1}$. A outra entrada do usuário são os números de pontos de malha (pp), que são os pontos utilizados na malha numérica que o algoritmo calcula. O algoritmo calcula então 3pp incógnitas e 3pp equações. (Uma equação para cada incógnita T_i , W_i , p_i). O algoritmo então gera três vetores coluna, um para cada tipo de incógnita (T_i , W_i , p_i , $i = 1; 2; \dots; "pp"$). Será então feito uma concatenação vertical desses vetores, já que a manipulação de vetores tipo linha é mais fácil que vetores colunas.

Outro vetor coluna gerado pelo algoritmo é o vetor de “chute inicial”; o qual deve também sofrer concatenação vertical. A necessidade desse chute inicial é que o método de Newton por definição necessita de uma aproximação inicial para solucionar o sistema. Por fim com esses vetores colunas das incógnitas, calcula se então o jacobiano através da derivada simbólica aplicada ao vetor $[B]_{3pp \times 1}$. Daí vem se a ideia básica do método híbrido: Por trabalhar com derivadas analíticas, a matriz do jacobiano está (em tese) livre de erros.

Como saída do algoritmo estão a matriz do jacobiano e o vetor B, além do endereçamento dos arquivos, ou seja, a localização de saída dos dados e funções é um dado de saída, de modo a facilitar a manipulação e entendimento pelo usuário.

As soluções necessitam de ser escritas e armazenadas a cada instante de tempo “t” definido na

marcha do tempo, portanto o algoritmo recalcula os chutes iniciais a cada passo da marcha do tempo, e armazena o chute atual para que não se perca ao longo da marcha. Isto é feito através da criação no algoritmo da função “armazenador.m” garantindo então a escolha de um chute melhor ao longo do tempo, já que um dos objetivos da função armazenador é alterar os novos chutes em cada iteração, de modo que o chute do tempo T_{i+1} é a solução do chute do tempo T_i .

A etapa de Processamento tem como objetivo básico a resolução do sistema de EDP's inicialmente explanadas, a partir do endereçamento de arquivos feito na etapa de pré-processamento. As entradas dessa etapa são a Matriz do Jacobiano ($[A]$) e o vetor $[B]$. Outras entradas necessárias são os parâmetros físicos do problema, os valores atuais são relativos ao xisto, mas o modelo permite alterá-los conforme mudanças da característica do combustível sólido utilizado. Para melhor análise, as condições iniciais citadas devem ser colocadas com chute inicial. Uma nova concatenação será feita nos vetores colunas de modo a armazenar os instantâneos da solução, mas somente durante o loop na marcha do tempo.

Para solucionar o sistema de EDP's, agora linearizado, para o tipo $Ax = B$, o algoritmo usa então o método do Gradiente Bi-Conjugado (BCG). Para cada instante de tempo a solução é armazenada, até que se finde a marcha do tempo. A reavaliação da Matriz do Jacobiano e do Vetor B é feito a cada passe da marcha do tempo pelas funções geradas no Pré-processamento, a cada nova aproximação feita pelo “armazenador.m”.

Como saída da etapa de processamento, temos a solução do sistema de EDP's, calculada através do método do gradiente bi-conjugado, para cada instante da marcha do tempo.

Na etapa de análise, temos as soluções de cada instante de tempo ao longo do raio da partícula como dados de entrada. Essas soluções estão em uma matriz do tipo $[S]_{3ppxmt}$, onde mt é número de instantes analisados. Logo as linhas da matriz são as variáveis calculadas e as colunas são a variação destas em cada instante de tempo. O algoritmo calcula então a massa normalizada, e gera um gráfico da variação desta com o tempo. Para isso o algoritmo utiliza o método do trapézio múltiplo explanado a seguir. Tal método foi utilizado pela baixa margem de erro em relação ao número de pontos de malha utilizados nesse problema. Assim como também, um gráfico da variação de umidade, massa específica e temperatura com a posição relativa na partícula.

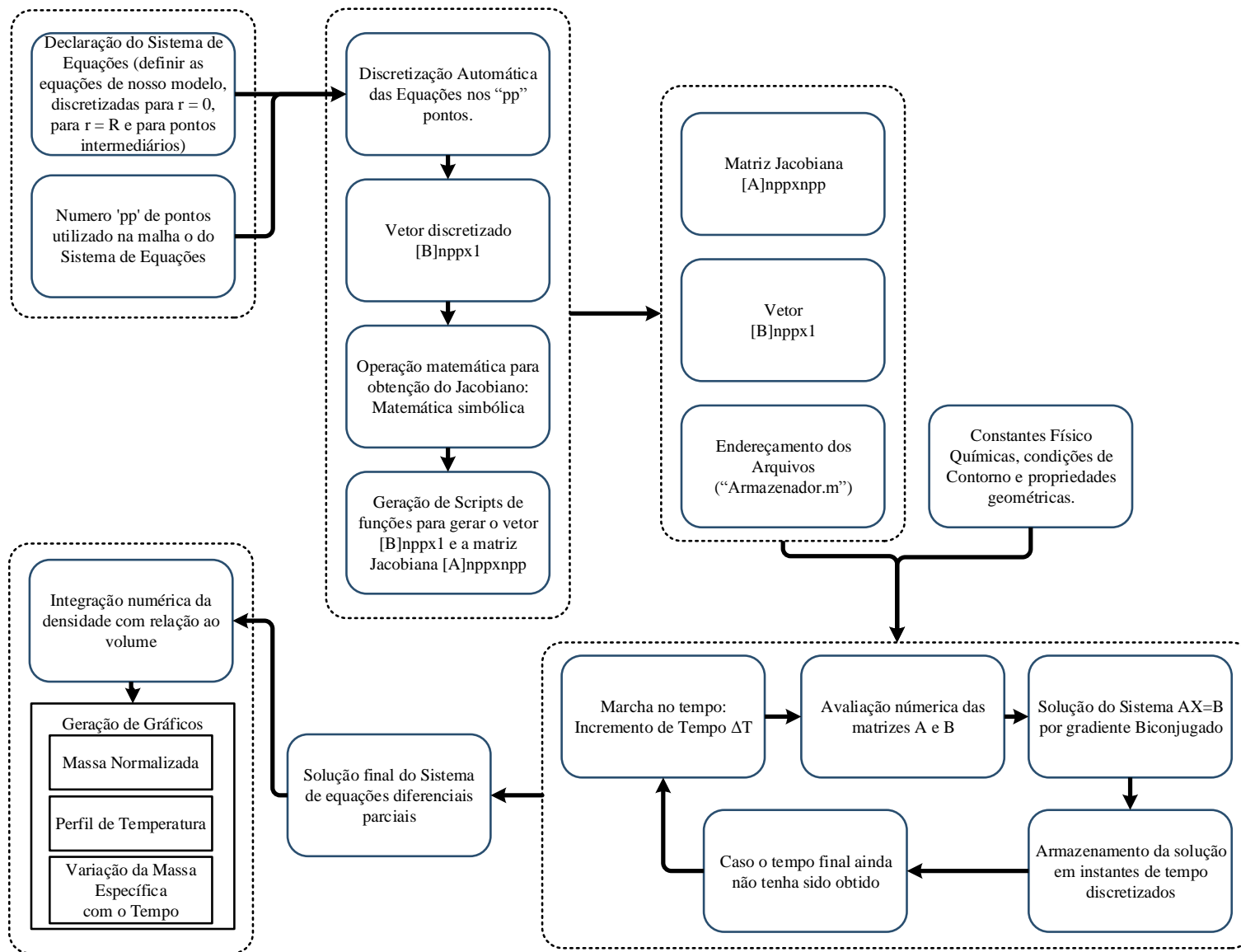


Figura 3.2: Fluxograma do algoritmo para solução numérica.

Método do Trapézio

A fim de apresentar a justificativa da escolha do método do trapézio como método de integração do algoritmo, dissertamos um pouco a cerca de tal método, e com um exemplo numérico justificamos a utilização do mesmo.

Este é um método de integração usado para o cálculo da área de uma função polinomial de grau n . Esse método tem duas versões: Do trapézio simples ou o dos trapézios múltiplos.

Método do Trapézio Simples

Neste caso, $f(x)$ é uma função polinomial de primeiro grau. Geometricamente, a regra do trapézio simples determina a área do trapézio formado pelos extremos, a abscissa e a reta que liga os pontos. O valor da integral é dado pela aproximação:

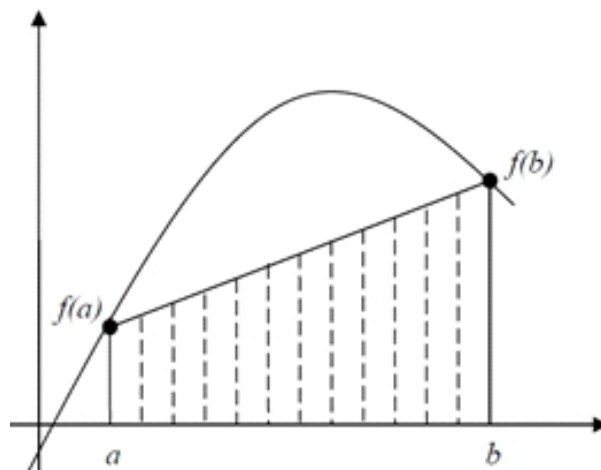


Figura 3.3: Área representativa da solução com o método do trapézio simples.

$$I \cong (b - a) \frac{f(a) + f(b)}{2}$$

Método do Trapézio Múltiplo

Uma forma de melhorar a estimativa do método do trapézio simples é aumentar o número de intervalos, aplicando o método a cada segmento, de forma a aproximar a curva da função por uma reta. Supondo que existam $n + 1$ pontos: $x_1 \dots x_n$, tem-se então, n segmentos.

A Integral é então dada por:

$$I \cong \int_{x_0}^{x_1} f(x) dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx + \dots + \int_{x_{n-1}}^{x_n} f(x) dx$$

Ou:

$$I \cong h \frac{f(x_0) + f(x_1)}{2} + h \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2} + \dots + h \frac{f(x_{n-1}) + f(x_n)}{2}$$

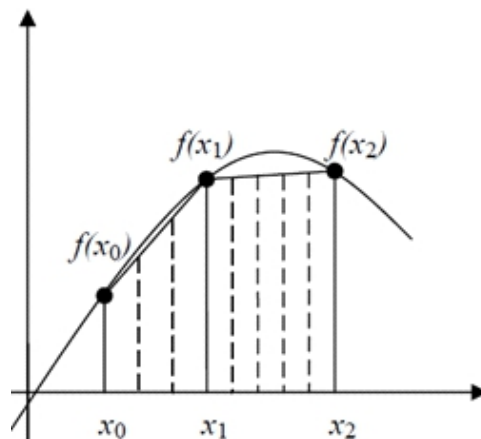


Figura 3.4: Área representativa da solução com o método do trapézio múltiplo.

Na avaliação dos métodos foi feita utilizando-se a seguinte integral:

$$\int_0^1 x^{0,1} (1,2 - x) (1 - e^{20(x-1)}) dx$$

cujo valor verdadeiro é $I = 0,602297$.

A partir daí pode-se quantificar o erro dos dois métodos:

- O método do trapézio simples resultou em $I = 0$;
- O método do trapézio múltiplo resultou na seguinte tabela de dados.

A tabela abaixo apresenta os erros para o Método do trapézio múltiplo [$a = 0; b = 1$].

Tabela 3.7: Relação do % de erro com número de pontos.

<i>n</i>	<i>I</i>	<i>erro (%)</i>
1	0	100
2	0,3265	45,79
3	0,4293	28,72
4	0,4786	20,54
5	0,5070	15,82
10	0,5598	7,06
20	0,5830	3,20
500	0,6018	0,08

Permitindo concluir que o método de trapézio múltiplo se mostra melhor aplicável para funções polinomiais com $n > 20$. Portanto como no nosso trabalho utilizamos processo com no mínimo 5 pontos de processo e no máximo 15 pontos, o erro máximo que essa integração nos trará será de aproximadamente 15% e erro mínimo de cerca de 5%.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados do algoritmo numérico elaborado no trabalho. Esses foram feitos com base nos números adimensionais que governam o problema. Em seguida foi feita uma validação para a pirólise em duas taxas de aquecimento, comparada com dados experimentais de termogravimetria presentes na literatura. A partir da análise adimensional, um outro mecanismo de reação foi testado no código, pra ver sua a resposta comparada à física governante do problema.

4.1 Análise da Transiência no Modelo

Tipicamente em análises termogravimétricas é comum a utilização de uma rampa de aquecimento, ou seja, a progressão da temperatura, de uma inicial até uma final em um dado intervalo de tempo. Isso caracteriza a chamada taxa de aquecimento, dada em $K \cdot \text{min}^{-1}$. O algoritmo formulado no presente trabalho utiliza de maneira implícita o tempo obtido a partir das taxas de aquecimento, por esse motivo que o presente problema é pseudo-transiente. Por consequência o algoritmo do problema utiliza a rampa de aquecimento como uma simples função dentro da solução do sistema de equações diferenciais ao qual o sólido está submetido quando em processo de conversão.

A figura 4.1 apresenta a duas rampas de temperatura, características das duas taxas de aquecimento usadas no algoritmo proposto.

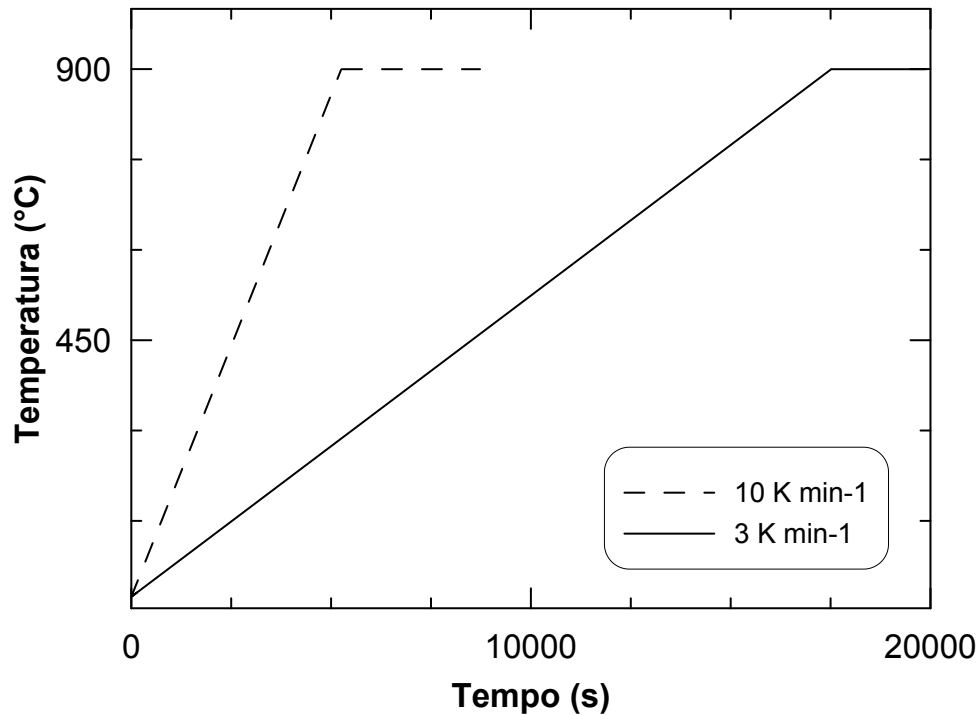


Figura 4.1: Rampas 3 e 10 $K \cdot min^{-1}$.

4.2 Critério de convergência do sistema de equações diferenciais

Para a solução do sistema de equações diferenciais linearizado, foi utilizado método do BCG com os seguintes critérios de convergência: Erro residual de 10^{-6} , e número de máximo de iterações igual a 500. Esses critérios foram escolhidos após alguns testes de convergência realizados no código. Para esses critérios o código mostrou-se estável para qualquer tamanho de malha, diâmetro de partícula e variação de parâmetros físicos.

A figura 4.2 mostra a evolução do erro residual relativo existente a cada iteração do processo de marcha do tempo na solução do sistema de equações. Observa-se que os maiores erros encontram-se em torno de 10^{-6} , havendo soluções com erros residuais em torno de 10^{-13} , mostrando assim a boa acurácia da solução devido às características do método do gradiente bi-conjugado: de ser independente do tipo de matriz constituinte do sistema, tanto não-positivas definidas, como mal condicionadas (matrizes esparsas não Hermitianas), caso do sistema em questão.

Quanto a rapidez de convergência característica do método do BCG, a figura 4.3 mostra ilus-

trativamente que para um número baixo de iterações (dez), o erro residual relativo máximo foi alcançado.

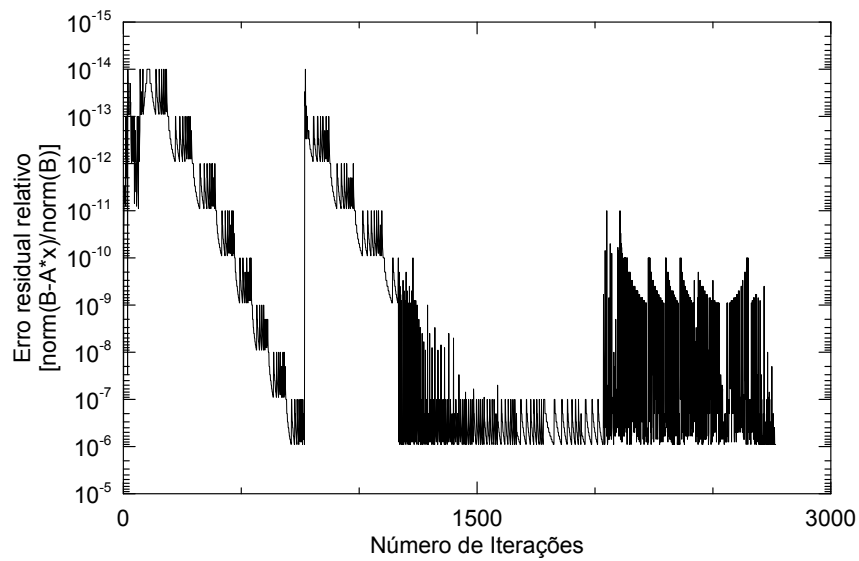


Figura 4.2: Erro residual relativo.

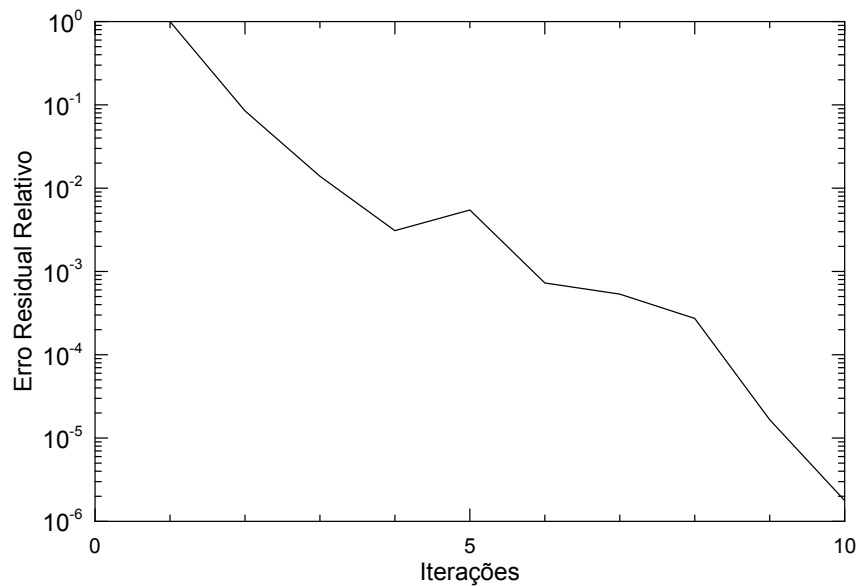


Figura 4.3: Fator de convergência.

4.3 Independência da Malha no Resultado

Para comprovar a validade do modelo deve-se antes de tudo verificar a influência da malha na solução do algoritmo numérico criado. Para isso presume-se que não haja uma variação signi-

ficativa nos resultados ao se alterar o número de pontos da malha. A partir de um dado número de pontos que se escolhe para a malha, o resultado final, teoricamente, deve ser independente.

Essa comparação de resultados finais foi feita selecionando a massa normalizada prevista para o caso em que o número de pontos da malha são: "pp"= 5, para o caso em que "pp"= 10, e finalmente para o caso em que "pp"= 15, para uma mesma taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

A figura 4.4 demonstra a comparação dos diferentes tamanhos de malha.

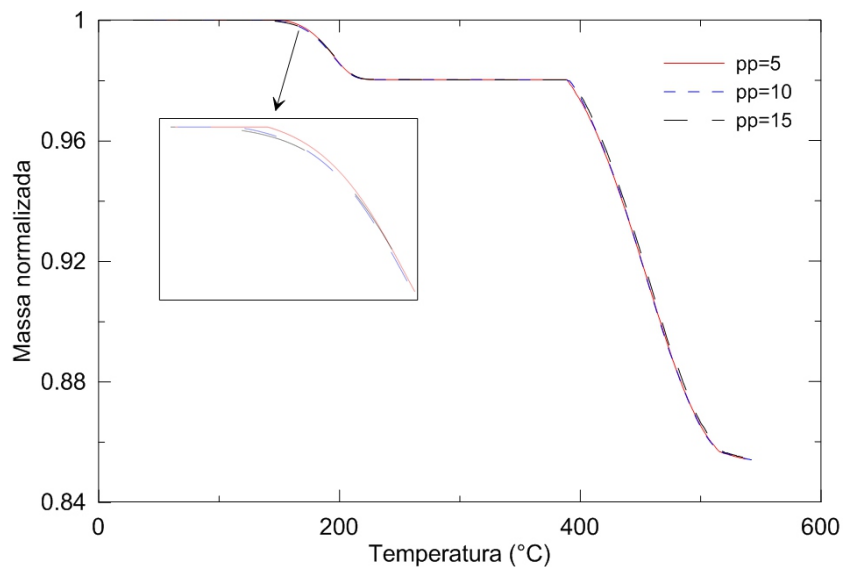


Figura 4.4: Influência da malha.

Pelo gráfico confirma-se que as curvas estão realmente muito próximas umas das outras, ou seja, não há uma diferença significativa entre os resultados obtidos, para as mesmas condições, com a variação do número de pontos da malha.

Uma ampliação do gráfico, referente a um intervalo de temperatura de $150^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$, pode tornar mais notável a boa concordância das curvas independente do número de pontos da malha. Outra consideração importante que pode ser feita a partir desse gráfico é o erro relativo entre as curvas das malhas de dez e quinze pontos com a malha de cinco pontos algo da ordem de milésimos.

O tempo de CPU quando da mudança do número de pontos variou, para um processador i3, de 32, 49 e 70 segundos respectivamente. Confirmando que o algoritmo proposto mostra se rápido na solução do problema, portanto todos os resultados serão obtidos para uma malha de dez pontos.

4.4 Os Adimensionais do Problema

Tradicionalmente para a avaliação de códigos-modelo para conversão termoquímica de partícula, a análise de alguns números adimensionais é importante para a associação da matemática, do modelo numérico, com a física do problema.

Todos os resultados a seguir foram obtidos para uma partícula de 8,5 *mm* de raio. Este foi escolhido, pois com isso teremos para o combustível sólido modelo (xisto betuminoso) uma massa inicial de 5,7g, valor esse próximo dos utilizados em análises de macro termogravimetria.

Primeiramente ressalta-se que a reação de pirólise é controlada por dois parâmetros adimensionais importantes. São eles o módulo de Thiele (Py) e o número de Biot (Bi):

$$Py = \frac{k}{\rho} cr^2 \tau \quad (4.1)$$

$$Bi = \frac{hr}{k} \quad (4.2)$$

Esses dois números são avaliados em conjunto para a definição do mecanismo (transferência de calor ou cinética química) que governa o problema. Para o problema simulado tanto o número de Biot, quanto o número de pirólise foram menores que a unidade, $Bi \ll 1$, $Py \ll 1$. O significado físico, associado a análise conjunta desses adimensionais, reportado na literatura por Saastamoinen e Richard (1996) revela que para número de $Bi \gg 1$ e $Py \ll 1$, o mecanismo governante é a transferência de calor interna da partícula. Segundo Haseli et al. (2012) quando $Bi < 1$ e $Py < 1$ a conversão termoquímica se dá de forma homogênea em toda partícula, caracterizando um mecanismo de conversão controlado pela cinética química, caso do presente modelo.

Ainda embasado na literatura em questão, Martins et al. (2010b) relata que quando o número de $Py \ll 1$, temos a pirólise, limitada cineticamente, a massa normalizada pode ser integrada diretamente na temperatura, isto equivale a dizer que o gradiente de temperatura pode ser desconsiderado, como observado na Figura 4.5, onde o perfil de temperatura para um mesmo instante permanece constante em toda a dimensão da partícula.

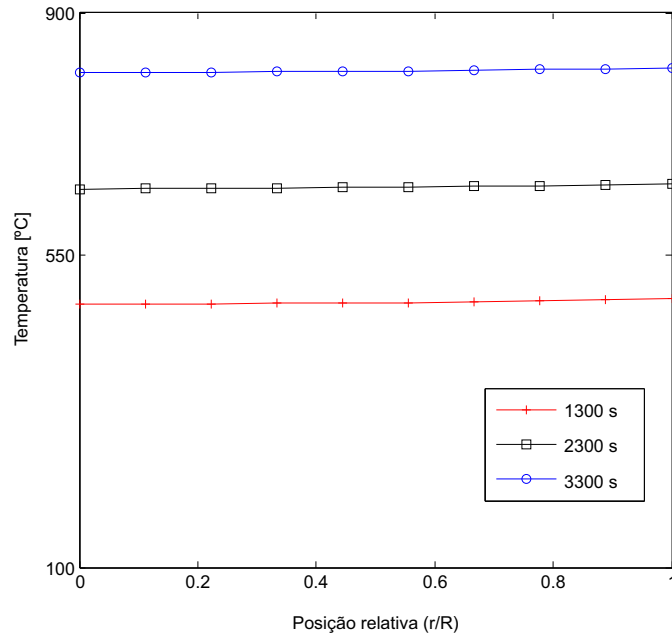


Figura 4.5: Perfil de temperatura com a posição relativa.

Outro importante adimensional, o número de Damkohler (Dr), também foi analisado. Este número diz respeito ao tempo relativo em que ocorrem as reações de secagem e pirólise. Se $Dr \gg 1$, ocorre a sobreposição entre as reações, e se $Dr \ll 1$ as reações ocorrem em sequência. Conforme observa-se na figura 4.6, para o conjunto de parâmetros simulados temos reações sem sobreposição, caracterizando então um $Dr \ll 1$.

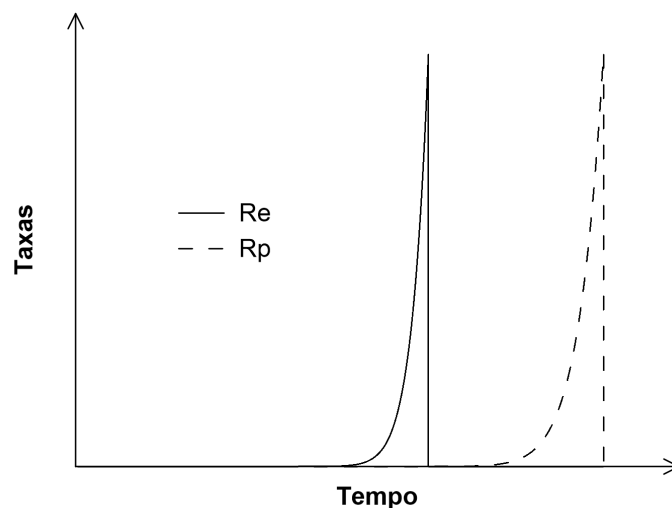


Figura 4.6: Análise das taxas de evaporação e pirólise pelo número de Damkohler.

4.5 Validação do modelo de conversão termoquímica

O presente código foi validado utilizando os dados experimentais de Martins (2008), que investigou a pirólise do xisto betuminoso para taxas de aquecimento de 3 e $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Verifica-se a partir da Figura 4.7 que o modelo apresenta uma boa concordância com a perda de massa normalizada e ainda uma taxa de variação da massa da partícula (dm/dt). Verifica-se ainda que embora os dados experimentais não tenham sensibilidade para capturar a perda de massa relativa à evaporação da umidade, pois trata-se de um combustível com pouca umidade, da ordem de 3%, o código, no entanto revela que o modelo de Arrhenius superestima a velocidade de reação de evaporação. Alguns autores sugerem que esse modelo talvez não seja adequado para previsão da velocidade de reações heterogêneas. POis pode apresentar uma perda de massa excessiva para algumas reações.

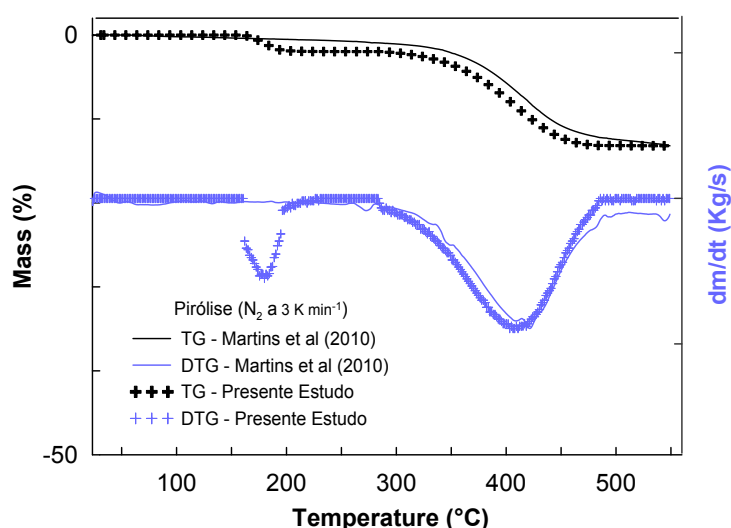


Figura 4.7: Comparação de dados numéricos e experimentais para taxa de $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

O mesmo foi observado na figura 4.8 para a taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, com o código mantendo as mesmas características. Em relação a variação da massa relativa à pirólise da partícula, em ambas as taxas de aquecimento, o modelo numérico teve boa concordância com o experimental.

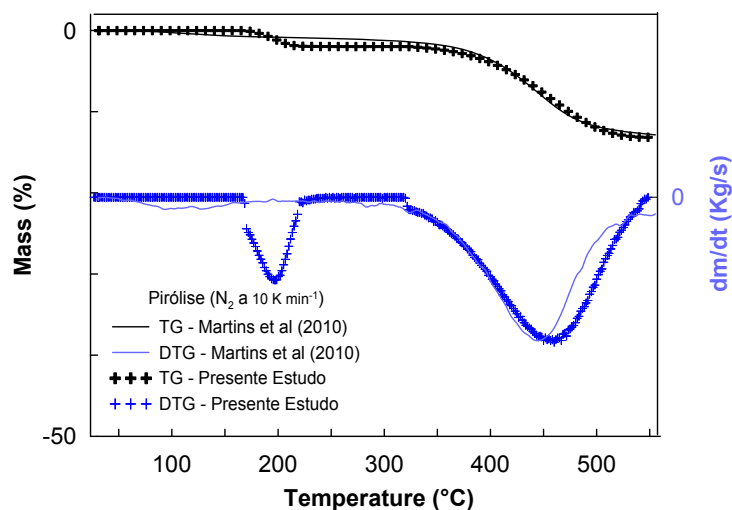


Figura 4.8: Comparação de dados numéricos e experimentais para taxa de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.6 Teste de outro mecanismo de reação

Uma vez que foi verificado o controle do modelo pela cinética química, foi acrescentada ao mecanismo de reação uma nova reação, tal como proposto por (Martins et al., 2010b). O número de passos de reação (dois), no entanto, não foi alterado, porém ao segundo passo foi adicionado o termo da equação de Arrhenius para a decarbonatação, como explicado na metodologia. Essa simplificação foi testada no código, já que fisicamente faz sentido.

A figura 4.9 apresenta os resultados do modelo, comparados aos dados experimentais de Martins et al. (2010b). Como pode ser observado, ambas as curvas chegam ao mesmo percentual de massa perdida após a decarbonatação. Todavia, no numérico, devido ao inadequado mecanismo de reação, houve uma superestimação da perda de massa com a temperatura.

Esse tipo de problema já foi reportado por Bar-Ilan et al. (2004) e Zanoni et al. (2012). Os autores relatam que um estudo da reatividade termoquímica de um material sólido é melhor realizada experimentalmente através da análise de TG. No entanto, devido ao comportamento cinético complexo dos combustíveis sólidos, evidências experimentais sugerem que um mecanismo que consiste em apenas poucas reações globais captaria as características mais importantes do processo de combustão.

Em contra partida, se esse número de passos ou reações for insuficiente, o mecanismo tem como resultado uma perda de massa excessiva para alguma reação, enquanto, que as taxas de outras reações são subestimadas. Essa diferença pode ser observada na área hachurada na parte

superior do gráfico.

Por meio da taxa de variação da massa, a mesma observação pode ser feita, visto que no modelo experimental, o pico relativo à pirólise é muito menor que o pico do modelo numérico. Contudo, a diferença da área entre o pico experimental e o numérico (segunda área hachurada) equivale em comprimento ao tamanho do segundo pico relativo à reação de decarbonatação, observado nos experimentos de Martins et al. (2010b).

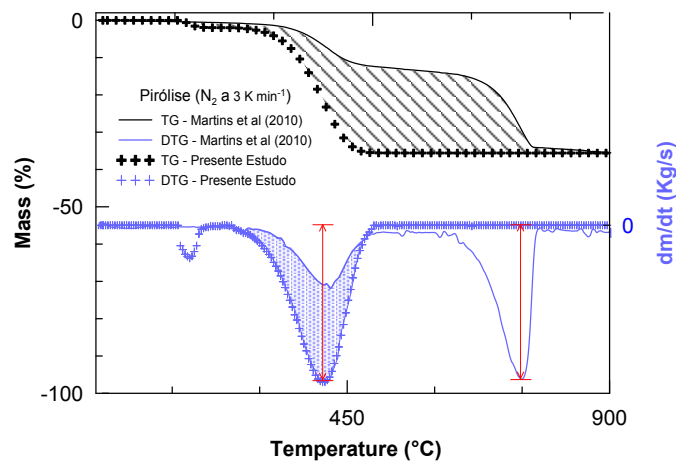


Figura 4.9: Comparação de dados numéricos e experimentais no teste do novo mecanismo de reação para taxa de $3 K \cdot \text{min}^{-1}$.

Infere-se que apesar da superestimação da perda de massa com a temperatura, o código prevê com certa precisão a massa total final perdida no processo. Toda essa avaliação é independente da taxa de aquecimento como visto na figura 4.10.

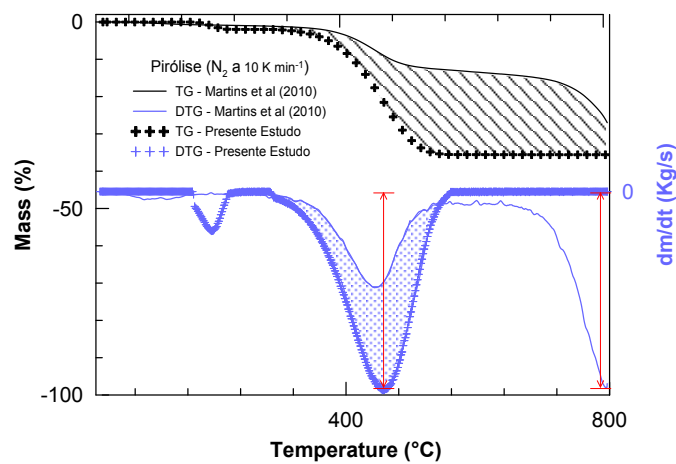


Figura 4.10: Comparação de dados numéricos e experimentais no teste do novo mecanismo de reação para taxa de $10 K \cdot \text{min}^{-1}$.

Capítulo 5

Conclusão

Um algoritmo numérico que simula a conversão termoquímica de um combustível sólido foi desenvolvido com sucesso. A maior contribuição do algoritmo se encontra no fato de independer do tipo de matriz que o sistema possui (mesmo que mal condicionada, e não positiva definida) além de ser relativamente rápido: a solução foi encontrada com um erro relativo baixo, na faixa de 10^{-6} , com pequeno número de iterações (com apenas 10 iterações já se chegou a essa faixa de erro), portanto com boa convergência, e o com baixo tempo computacional, como no caso de termos no máximo 70 segundos para chegar à solução final em uma malha de 15 pontos.

Como resultado da aplicação, o algoritmo mostrou-se flexível e robusto, porém muito dependente do mecanismo de reação proposto. Para os critérios adotados no método do gradiente bi-conjugado o programa mostrou-se independente do tamanho de malha, já que a solução, mostrada pelas curvas plotadas no gráfico da massa normalizada com a temperatura estavam praticamente sobrepostas.

No que tange a relação do modelo numérico proposto com a física do problema, os números adimensionais auxiliaram na validação do código, visto que as combinações dos números de Biot e do número de pirólise mostraram um mecanismo de conversão controlado pela cinética química, e não pela transferência interna de calor. Quanto ao número de Damkohler, este também foi usado para a validação do algoritmo com a física do problema. Segundo os resultados obtivemos número $Dr \ll 1$, comprovando graficamente (Figura 4.6) que as taxas de reações ocorrem sequencialmente e não sobrepostas.

Depois o algoritmo numérico foi validado com dados experimentais de análise termogravimétrica (TG), e com a variação da taxa de massa dessa análise (DTG) de Martins (2008), para a pirólise do xisto betuminoso. Os resultados apresentaram razoável concordância para os casos estudados, além de a solução apresentar-se mais sensível à perda de massa na etapa de evaporação do que o experimental.

Por fim, foi proposto um mecanismo de reação simplificado onde a pirólise e a decarbonatação estariam reunidas num único passo de reação. Essa estratégia não se mostrou adequada. Os dados foram confrontados para a TG e DTG de Martins (2008), e a solução numérica conseguiu prever a perda de massa até a etapa de decarbonatação, no entanto, devido ao mecanismo simplificado e à dependência de um mecanismo detalhado pelo algoritmo, a perda de massa foi superestimada na temperatura.

O modelo numérico pode ser melhorado com a aplicação de um mecanismo mais detalhado poderia ser apresentado, com a etapa de decarbonatação desacoplada da pirólise, com isso a superestimação da perda de massa provavelmente não ocorreria. E testes de outros mecanismos de reação para outros combustíveis sólidos em coordenadas generalizadas. Quanto ao método numérico, o uso no algoritmo de um Pré-condicionador no BCG, poderia gerar uma convergência ainda maior, e talvez pudesse conseguir convergência no método de reação simplificado proposto.

Referências Bibliográficas

- Abe, K. e Sleijpen, G. L. (2012). Hybrid bi-cg methods with a bi-cg formulation closer to the {IDR} approach. *Applied Mathematics and Computation*, 218(22):10889 – 10899.
- Anca-Couce, A. e Zobel, N. (2012). Numerical analysis of a biomass pyrolysis particle model: Solution method optimized for the coupling to reactor models. *Fuel*, 97(0):80 – 88.
- Anderson, D. H. e Sapre, A. V. (1988). Use of preconditioned bi-conjugate gradient method in modeling two-phase fluid flow in porous media. *Mathematical and Computer Modelling*, 11(0):22 – 25.
- Bar-Ilan, A., Rein, G., Fernandez-Pello, A., Torero, J., e Urban, D. (2004). Forced forward smoldering experiments in microgravity. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(7):743 – 751. Third Mediterranean Combustion Symposium.
- Benkoussas, B., Consalvi, J.-L., Porterie, B., Sardoy, N., e Loraud, J.-C. (2007). Modelling thermal degradation of woody fuel particles. *International Journal of Thermal Sciences*, 46(4):319 – 327.
- Blasi, C. D. (1993). Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19(1):71 – 104.
- Blasi, C. D. (1996). Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. *Chemical Engineering Science*, 51(7):1121 – 1132.
- Carioca, J. O. B. e Arora, H. L. (1984). *Biomassa: fundamentos e aplicações tecnológicas*.
- Cunha, F. A. D. (2010). *Modelo matemático para estudo de processos reativos de partículas de carvão e biomassa*. , UNB.

- Evans, R. J. e Milne, T. A. (1987). Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. applications. *Energy & Fuels*, 1(4):311–319.
- Galgano, A. e Blasi, C. D. (2004). Modeling the propagation of drying and decomposition fronts in wood. *Combustion and Flame*, 139(1&2):16 – 27.
- Golub, G. e Van Loan, C. (1996). *Matrix Computations*. Johns Hopkins Studies in the Mathematical Sciences. Johns Hopkins University Press.
- Han, X., Jiang, X., Yu, L., e Cui, Z. (2006). Change of pore structure of oil shale particles during combustion. part 1. evolution mechanism. *Energy & Fuels*, 20(6):2408–2412.
- Hanamura, K. e Kaviany, M. (1995). Propagation of condensation front in steam injection into dry porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 38(8):1377 – 1386.
- Haseli, Y., van Oijen, J., e de Goey, L. (2012). Predicting the pyrolysis of single biomass particles based on a time and space integral method. *Journal of Analytical e Applied Pyrolysis*, 96(0):126 – 138.
- Hayhurst, A. N. (2013). The kinetics of the pyrolysis or devolatilisation of sewage sludge and other solid fuels. *Combustion and Flame*, 160(1):138 – 144.
- Hobbs, M., Radulovic, P., e Smoot, L. (1993). Combustion and gasification of coals in fixed-beds. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19(6):505 – 586.
- Kanury, A. M. (1972). Thermal decomposition kinetics of wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, 18(1):75 – 83.
- Kershaw, D. S. (1978). The incomplete cholesky - conjugate gradient method for the iterative solution of systems of linear equations. *Journal of Computational Physics*, 26(1):43 – 65.
- Larfeldt, J., Leckner, B., e Melaen, M. C. (2000). Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles. *Biomass and Bioenergy*, 18(6):507 – 514.
- Lee, C. K. e Diehl, J. (1981). Combustion of irradiated dry and wet oak. *Combustion and Flame*, 42(0):123 – 138.
- Lee, E. (1966). A generalized newton-raphson method for nonlinear partial differential equations - packed-bed reactors with axial mixing. *Chemical Engineering Science*, 21(2):143 – 157.

- Li, J. (2005). General explicit difference formulas for numerical differentiation. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 183(1):29 – 52.
- Martins, M., Salvador, S., Thovert, J.-F., e Debenest, G. (2010a). Co-current combustion of oil shale part 1: Characterization of the solid and gaseous products. *Fuel*, 89(1):144 – 151.
- Martins, M. F. (2008). *The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale: co-current configuration.* , Université de Toulouse.
- Martins, M. F., Zanoni, M., e Macêdo, E. N. (2010b). Modeling the thermochemical conversion of single wood particle. *23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, Volume II (Biomass & Renewable).
- Martins, M. F., Zanoni, M., e Macêdo, E. N. (2010c). Modeling the thermochemical conversion of single wood particle. *23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, Volume II (Biomass & Renewable).
- Mikic, Z. e Morse, E. C. (1985). The use of a preconditioned bi-conjugate gradient method for hybrid plasma stability analysis. *Journal of Computational Physics*, 61(1):154 – 185.
- Miqueletto, M. (2007). Modelagem tridimensional de fluxo em meios porosos via método dos elementos finitos.
- Navarro, M. V., Martínez, J. D., Murillo, R., García, T., López, J. M., Callén, M. S., and Mastral, A. M. (2012). Application of a particle model to pyrolysis. comparison of different feedstock: Plastic, tyre, coal and biomass. *Fuel Processing Technology*, 103(0):1 – 8. 4th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management.
- Nield, D. e Bejan, A. (2006). Convection in porous media.
- Ouedraogo, A., Mulligan, J., e Cleland, J. G. (1998). A quasi-steady shrinking core analysis of wood combustion. *Combustion and Flame*, 114:1 – 12.
- Peters, B. e Bruch, C. (2003). Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2):233 – 250.
- Plumb, O., Spolek, G., e Olmstead, B. (1985). Heat and mass transfer in wood during drying. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 28(9):1669 – 1678.

- Purnomo (1988). *Model for a Downdraft Solid Fuel Combustor*. PhD thesis, The University of Wisconsin-Madison.
- Putti, M. e Paniconi, C. (1995). Picard and newton linearization for the coupled model for saltwater intrusion in aquifers. *Advances in Water Resources*, 18(3):159 – 170.
- Ragland, K., Aerts, D., e Baker, A. (1991). Properties of wood for combustion analysis. *Biore-source Technology*, 37(2):161 – 168.
- Roberts, A. (1970). A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and Flame*, 14(2):261 – 272.
- Roberts, A. (1971). The heat of reaction during the pyrolysis of wood. *Combustion and Flame*, 17(1):79 – 86.
- Saastamoinen, J. e Richard, J.-R. (1996). Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles. *Combustion and Flame*, 106(3):288 – 300.
- Scott, S., Davidson, J., Dennis, J., e Hayhurst, A. (2007). The devolatilisation of particles of a complex fuel (dried sewage sludge) in a fluidised bed. *Chemical Engineering Science*, 62:584 – 598. Fluidized Bed Applications.
- Sennoune, M., Salvador, S., e Quintard, M. (2011). Reducing {CO₂} emissions from oil shale semicoke smoldering combustion by varying the carbonate and fixed carbon contents. *Combustion and Flame*, 158(11):2272 – 2282.
- Siau, J. S. (1974). Transport processes in wood. *Springer series in wood science.*, pages 1–34.
- Simms, D. (1963). On the pilot ignition of wood by radiation. *Combustion and Flame*, 7(0):253 – 261.
- Simms, D. e Law, M. (1967). The ignition of wet and dry wood by radiation. *Combustion and Flame*, 11(5):377 – 388.
- Sivaloganathan, S. e Rollett, J. (1987). A newton/bi-conjugate gradient continuation procedure for buoyancy flows. 133:411 – 424.
- Thunman, H., Davidsson, K., e Leckner, B. (2004). Separation of drying and devolatilization during conversion of solid fuels. *Combustion and Flame*, 137:242 – 250.

- Vogel, J. A. (2007). Flexible bicg and flexible bi-cgstab for nonsymmetric linear systems. *Applied Mathematics and Computation*, 188(1):226 – 233.
- Whitaker, S. (1986). Local thermal equilibrium: An application to packed bed catalytic reactor design. *Chemical Engineering Science*, 41(8):2029 – 2039.
- Zanoni, M. A. B., Massard, H., e Martins, M. F. (2012). Formulating and optimizing a combustion pathways for oil shale and its semi-coke. *Combustion and Flame*, 159(10):3224 – 3234.