

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME NA  
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DECOMPOSIÇÕES DE  
ARGILOMINERAIS E CARBONATO DE CÁLCIO DURANTE A  
ETAPA DE QUEIMA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS  
POROSOS**

**MAYKON CARGNIN**

**FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2017.**



**MAYKON CARGNIN**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME NA  
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DECOMPOSIÇÕES DE  
ARGILOMINERAIS E CARBONATO DE CÁLCIO DURANTE A  
ETAPA DE QUEIMA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS  
POROSOS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr

**FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2017.**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do  
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cargnin, Mykon

Aplicação do método da média no volume na modelagem e simulação de decomposições de argilominerais e carbonato de cálcio durante a etapa de queima de revestimentos cerâmicos porosos / Mykon Cargnin ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza; coorientador, Agenor De Noni Jr.. – Florianópolis, SC, 2017.

334 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Placas Cerâmicas. 3. Reações Químicas. 4. Modelagem Matemática. 5. Método da Média no Volume. I. Guelli Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III. De Noni Jr., Agenor. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Maykon Carginin

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME NA  
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DECOMPOSIÇÕES DE  
ARGILOMINERAIS E CARBONATO DE CÁLCIO DURANTE A  
ETAPA DE QUEIMA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS  
POROSOS**

Tese julgada para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis SC, 31 de maio de 2017.

---

Profª Drª Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
Orientadora

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
Coorientador

---

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr  
Coorientador

---

Profª Drª Cíntia Soares  
Coordenadora do PosENQ

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr – UNESC  
Presidente da Banca

---

Prof. Dr. Michael Peterson – UNESC

---

Prof. Dr. Henry França Meier – FURB

---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira – UFSC

---

Prof. Dr. Adriano da Silva – UFSC  
Profª. Drª. Cíntia Soares – UFSC



*Dedico este trabalho:  
À minha esposa e meu filho,  
por todo amor, carinho, paciência  
e apoio nesta jornada.  
Amo vocês.*





## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela proteção, sabedoria e fé durante toda esta jornada.

Aos amores da minha vida, minha esposa Cassiele e meu filho Luiz Otávio, por tudo o que vocês representam para mim, por todo o amor dedicado e por toda a paciência que tiveram durante a elaboração deste trabalho. Amo vocês.

Aos meus pais Idelfonso e Ana Maria, minha irmã Francielle, meu sobrinho Gustavo e meu cunhado Antônio, por compreenderem minha ausência e me incentivaram nos momentos mais difíceis. Amo vocês.

À minha orientadora Professora Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, que sempre esteve pronta para me ajudar com todo seu conhecimento, dedicação, ensino e amizade. Muito obrigado.

Ao meu coorientador Professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pelos conhecimentos transmitidos e atenção dedicada neste trabalho.

Ao meu coorientador e eterno Amigo, Professor Dr. Agenor de Noni Junior, que sempre esteve presente no desenvolvimento deste trabalho, sempre encontrando tempo para conselhos e boas conversas.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade para o meu desenvolvimento. Aos funcionários do PósENQ, principalmente ao Edevilson da Silva e a Professora Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares, pela presteza e profissionalismo.

Aos meus colegas do LABSIN (Laboratório de Simulação Numérica), em especial a Ana Paula da Silva Faria e Cleuzir da Luz, sem os quais não teria conseguido concluir este trabalho.

À Secretaria de Estado da Educação de Santa Catarina pelo financiamento deste estudo através do programa FUMDES/UNIEDU.

À UNESC, por me oportunizar o desenvolvimento deste estudo e por entender a importância da qualificação profissional.

Aos meus colegas da UNESC, em especial a Michael Peterson, Oscar Rubem Klegues Montedo, Ramon Silveira, Sani Serafim Pereira, Maria Alice Prado Cechinel, Alexandre Vargas, Ângela Costa Piccinini, Márcio Vito e Gissele Tavares.

Aos alunos do Curso de Engenharia Química da UNESC, Carolina Milcharek Machado e Eduardo Hobold Kammer, pela ajuda na realização dos experimentos laboratoriais e pelas boas conversas.

Ao Instituto Maximiliano Gaidzinski por oportunizar esta qualificação profissional e aos meus amigos Reginaldo Tassi e Sandra Tassi Mondardo pela maravilhosa parceria e amizade.

À Eliane SA Revestimentos Cerâmicos por disponibilizar os materiais necessários e suas dependências para este estudo.

Aos grandes amigos Sidnei, Robson, Felipe, Luiz Felipe, Juliano, Júlio Spilere, Marcos, Ícaro, Rafael, Vilson, Jefferson, Peterson, Jonas e suas esposas, muito obrigado por fazerem parte da minha vida.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

## RESUMO

Durante a etapa de aquecimento do processo de queima de revestimentos cerâmicos ocorrem diversas transformações físicas e químicas com as matérias-primas que os compõem. As reações químicas de desidroxilação dos argilominerais e a decomposição dos carbonatos são as mais pronunciáveis. Promovem uma perda de massa significativa na placa cerâmica. Estas reações podem retardar a etapa de queima aumentando o tempo de permanência das placas cerâmicas no interior do forno. Desta forma torna-se importante conhecer os mecanismos de transferência de massa e calor, já que o calor ativa as reações químicas citadas anteriormente. Para isso foram desenvolvidas modelagens matemáticas com a utilização do Método da Média no Volume, pois este método permite carregar, hierarquicamente, as informações físicas que descrevem os mecanismos de transferência de massa e calor e obter expressões teóricas para os coeficientes de transporte. Estas informações físicas são correspondentes às partículas das matérias-primas (microescala) e empacotamento do pó atomizado (macroescala). Os coeficientes de transporte são os tensores de difusividade efetiva, tensores de condutividade térmica efetiva e coeficiente convectivo de transferência de massa e calor. Estes coeficientes foram determinados resolvendo os Problemas de Fechamento e os valores obtidos foram comparados com os dados apresentados na literatura. Com os resultados dos problemas de fechamento, os valores dos coeficientes foram inseridos nas equações para o transporte das espécies químicas e da energia na placa cerâmica e foram corroborados com os dados experimentais em diferentes velocidades de aquecimento. Os resultados obtidos ficaram próximos dos resultados da literatura para os coeficientes dos problemas de fechamento e também aos resultados experimentais, mostrando que a modelagem proposta é aplicável para avaliação da desgaseificação dos revestimentos cerâmicos durante a etapa de queima.

**Palavras-chave:** Placas Cerâmicas; Reações Químicas; Modelagem Matemática; Método da Média no Volume; Operação de Queima; Etapa de Aquecimento; CFX.



## ABSTRACT

During the heating step of the ceramic tile burning process, several physical-chemical transformations occur to its raw materials. The chemical reactions of dehydroxylation of the clay minerals and the decomposition of carbonates are the most pronounced, because it promotes a significant mass loss in the ceramic plate. These chemical reactions can limit the burning process with respect to the residence time of the ceramic plates within the furnace. Thus, it becomes important to know the heat and mass transfer mechanisms, since heat activates the chemical reactions. For this, a mathematical modeling was developed using the Volume Average Method (VAM). VAM allows the hierarchical physical information transfer that describes the mass and heat transfer mechanisms and obtain theoretical expressions to the transport coefficients. This information corresponds to the raw material particles (microscale) and the packing of atomized powder (macroscale). The transport coefficients are: effective diffusivity tensors, thermal conductivity tensors, convective coefficient of mass and heat transfer. These coefficients were evaluated solving the Closing Problem and the values obtained were compared to values found in the literature. With the results of the closing problems, the coefficients were used in the chemical species and heat transport equations of the ceramic plate and its results were validated with experimental data in different heating velocities. This work presented results very close to the literature for transfer coefficients and also to the experimental data, showing that the proposed mathematical modeling is applicable to the evaluation of the degassing of ceramic tiles during the burning step.

**Key-words:** Ceramic plate, chemical reactions, mathematical modeling, Volume Average Method, Burning process, heating step, CFX.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores estimados para os parâmetros de transporte.....	52
Tabela 2.2 – Energias de ativação das amostras de montmorilonita natural e com ativação ácida. ....	58
Tabela 2.3 – Os parâmetros cinéticos para a decomposição do carbonato de cálcio sob diferentes pressões parciais de CO <sub>2</sub> .....	65
Tabela 2.4 – Transformações físicas e químicas. ....	71
Tabela 4.1 – Análise química das matérias-primas e do pó atomizado (composição).....	186
Tabela 4.2 – Temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação. ....	190
Tabela 4.3 – Temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação no forno de queima rápida.....	198
Tabela 4.4 – Valores da energia de ativação para as etapas de desgaseificação do material cerâmico para sistemas não isotérmicos.	201
Tabela 4.5 – Valores da energia de ativação para as etapas de desgaseificação do material cerâmico para sistemas não isotérmicos.	202
Tabela 4.6 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento na etapa de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) para o pó atomizado. ....	206
Tabela 4.7 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento na etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) para o pó atomizado. ....	208
Tabela 4.8 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento nas etapas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) para os corpos-de-prova. ....	210
Tabela 4.9 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento na etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) para os corpos-de-prova.....	212
Tabela 5.1 – Propriedades físicas e geométricas da célula unitária utilizada por Quintard e Whitaker (1993a).....	256
Tabela 6.1 – Propriedades físicas utilizadas para o cálculo dos tensores das diferentes escalas deste estudo.....	291
Tabela 6.2 – Parâmetros utilizados na análise de independência de malha para a desidroxilação dos argilominerais do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos.....	294

Tabela 6.3 – Avaliação estatística referente ao teste de malha relacionado com o resultado experimental para os dados da Tabela 6.2. ....	296
Tabela 6.4 – Avaliação estatística referente ao passo de tempo da simulação relacionado com o resultado experimental para os dados da Tabela 6.2.....	298
Tabela 6.5 – Parâmetros utilizados nas simulações da desidroxilação dos argilominerais do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos. ....	300
Tabela 6.6 – Avaliação estatística referente as simulações relacionadas com os dados da Tabela 6.5. ....	302
Tabela 6.7 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos. ....	302
Tabela 6.8 – Avaliação estatística referente as simulações relacionadas com os dados da Tabela 6.7. ....	304
Tabela 6.9 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos para diferentes porosidades.....	305
Tabela 6.10 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos para diferentes energias de ativação e fator pré-exponencial. ....	308
Tabela 6.11 – Avaliação estatística referente as simulações relacionadas com a influência da energia de ativação da decomposição da calcita, referentes aos dados da Tabela 6.10.....	310
Tabela 6.12 – Parâmetros utilizados nas simulações da desidroxilação dos argilominerais do processo de desgaseificação dos corpos-de-prova pelo aparato de determinação da perda de massa por este estudo.....	311
Tabela 6.13 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de desgaseificação dos corpos-de-prova. ....	313



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma do processo produtivo de revestimentos cerâmicos por monoqueima por via úmida. ....	44
Figura 2.2 – Curva de queima de um revestimento cerâmico poroso. ..	49
Figura 2.3 – Análise térmica diferencial (ATD) de uma composição de azulejo. Identificar endo e exo com seta. ....	51
Figura 2.4 – Curva termodiferencial da massa do corpo do revestimento cerâmico. ....	53
Figura 2.5 – Curva termogravimétrica da massa do corpo do revestimento cerâmico. ....	53
Figura 2.6 – CO <sub>2</sub> produzido a partir do carbonato de cálcio nos experimentos iniciais ( $\Delta T = 20^{\circ}C$ ) e após 12 meses ( $\Delta T = 90^{\circ}C$ ). ....	64
Figura 2.7 – Valores da energia de ativação em função da temperatura: (a) no centro da amostra e do grau de conversão (b) do carbonato de cálcio. ....	66
Figura 2.8 – Evolução do grau de conversão com a temperatura da peça ao longo do forno. ....	69
Figura 2.9 – Valores medidos de condutividade térmica entre a temperatura ambiente até 500 °C para um caulim com uma amostra crua e com os tratamentos térmicos. ....	73
Figura 2.10 – Evolução da condutividade térmica ( $\lambda$ ) e resistência mecânica ( $\sigma$ ) com a densidade mássica ( $\rho_c$ ) nas peças queimadas a 1000°C. ....	74
Figura 2.11 – Evolução da condutividade térmica ( $\lambda$ ) e da densidade mássica de queima ( $\rho_c$ ) com a temperatura de queima. ....	75
Figura 2.12 – Evolução da condutividade ( $\lambda$ ) com a densidade de queima das amostras ( $\rho_c$ ). ....	76
Figura 2.13 – Evolução da condutividade térmica de acordo com o percentual de cada matéria-prima na mistura cerâmica. ....	77
Figura 2.14 – Micrografia da seção transversal da peça queimada: (1) quartzo; (2) feldspato potássico e (3) aglomerados de argila. ....	77
Figura 2.15 – Evolução da condutividade térmica com a densidade de queima. ....	78
Figura 2.16 – Relação entre a condutividade térmica e a densidade do revestimento para pavimento comercial analisado. ....	79
Figura 2.17 – Condutividade térmica a 25 °C e 100 °C para os pavimentos de massa vermelha (red-S) e porcelanato (PS) com e sem adição de pó de alumina ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	80
Figura 2.18 – Volume Médio Local, V, contendo as fases $\alpha$ e $\beta$ . ....	89

Figura 3.1 – Estrutura hierárquica de um meio poroso em uma placa cerâmica para revestimento.....	94
Figura 3.2 – Volume de controle ( $V_{\sigma}$ ) para o sistema $\gamma$ - $\kappa$ dentro do pó atomizado.....	95
Figura 3.3 – Volume de controle ( $V_{\omega}$ ) para o sistema $\beta$ - $\sigma$ dentro da placa cerâmica.....	127
Figura 3.4 – Esquema representativo da macroescala.....	170
Figura 3.5 – Representação detalhada da macroescala nos processos de transferência de massa e calor.....	171
Figura 3.6 – Representação da região “ $\omega$ ” da macroescala.....	176
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do pó atomizado.....	183
Figura 4.2 – Distribuição do tamanho de partículas de uma amostra de barbotina .....	184
Figura 4.3 – Análises termogravimétricas do pó atomizado com variação da taxa de aquecimento.....	187
Figura 4.4 – Reprodutibilidade das análises termogravimétricas normalizadas: (a) taxa de aquecimento de 5,0 K/min e (b) taxa de aquecimento de 20,0 K/min. ....	188
Figura 4.5 – Representação da determinação das temperaturas limites das etapas de desgaseificação para uma taxa de aquecimento de 2,5 K·min <sup>-1</sup> .....	190
Figura 4.6 – Sistema para determinação da massa específica aparente. ....	191
Figura 4.7 – Influência da temperatura de queima na massa específica aparente e da porosidade das amostras prensadas.....	194
Figura 4.8 – Conjunto montado para análise térmica gravimétrica. Sistema composto por um forno elétrico, uma balança analítica (0,0001 g), um sistema de aquisição de dados e um dispositivo porta amostra (interno ao forno). ....	195
Figura 4.9 – Análise termogravimétrica normalizada dos corpos-de-prova através do forno de queima rápida .....	196
Figura 4.10 – Representação da determinação das temperaturas limites das etapas de desgaseificação no forno de queima rápida .....	197
Figura 4.11 – Energia de ativação ( $E_A$ ) de cada etapa da desgaseificação do material cerâmico: a) desidroxilação dos argilominerais (caulinita); b) decomposição dos carbonatos (calcita).....	200
Figura 4.12 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de desidroxilação dos argilominerais contidos no pó atomizado em função	

da taxa de aquecimento. a) 2,5 K·min <sup>-1</sup> ; b) 5,0 K·min <sup>-1</sup> ; c) 7,5 K·min <sup>-1</sup> ; d) 10,0 K·min <sup>-1</sup> ; e) 15,0 K·min <sup>-1</sup> ; f) 20,0 K·min <sup>-1</sup> .....	205
Figura 4.13 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) contidos no pó atomizado em função da taxa de aquecimento. a) 2,5 K·min <sup>-1</sup> ; b) 5,0 K·min <sup>-1</sup> ; c) 7,5 K·min <sup>-1</sup> ; d) 10,0 K·min <sup>-1</sup> ; e) 15,0 K·min <sup>-1</sup> ; f) 20,0 K·min <sup>-1</sup> . .....	207
Figura 4.14 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) contidos nos corpos-de-prova em função da taxa de aquecimento. a) 3,0 K·min <sup>-1</sup> ; b) 5,0 K·min <sup>-1</sup> ; c) 8,0 K·min <sup>-1</sup> ; d) 10,0 K·min <sup>-1</sup> ; e) 15,0 K·min <sup>-1</sup> ; f) 20,0 K·min <sup>-1</sup> . .....	209
Figura 4.15 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) contidos nos corpos-de-prova em função da taxa de aquecimento. a) 3,0 K·min <sup>-1</sup> ; b) 5,0 K·min <sup>-1</sup> ; c) 8,0 K·min <sup>-1</sup> ; d) 10,0 K·min <sup>-1</sup> ; e) 15,0 K·min <sup>-1</sup> ; f) 20,0 K·min <sup>-1</sup> . .....	211
Figura 4.16 – Influência da geometria do material cerâmico no grau de conversão das etapas de desgaseificação para diferentes taxas de aquecimento. a) 2,5 K·min <sup>-1</sup> e 3,0 K·min <sup>-1</sup> ; b) 20,0 K·min <sup>-1</sup> . .....	213
Figura 5.1 – Geometrias da região porosa na microescala: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) célula unitária de Chang; d) arranjo de esferas.....	219
Figura 5.2 – Condições de contorno para solução do problema de fechamento da variável “ <b>b<sub>κ</sub></b> ” nas diferentes células unitárias: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) célula unitária de Chang; d) arranjo de esferas.....	220
Figura 5.3 – Condições de contorno para solução do problema de fechamento da variável “ <b>b<sub>κ</sub></b> ” na Fase κ: a) arranjo de quadrados. b) arranjo de cilindros. c) arranjo de esferas.....	221
Figura 5.4 – Algumas malhas geradas para o arranjo de quadrados: a) tamanho do volume de controle: 20 μm; b) tamanho do volume de controle: 7,5 μm; c) tamanho do volume de controle: 2 μm. ....	223
Figura 5.5 – Teste de independência de malha para o arranjo de quadrados: a) tamanho do volume de controle: 20 μm; b) tamanho do volume de controle: 7,5 μm; c) tamanho do volume de controle: 2 μm. ....	224
Figura 5.6 – Algumas malhas geradas para o arranjo de cilindros: a) tamanho do volume de controle: 20 μm; b) tamanho do volume de controle: 7,5 μm; c) tamanho do volume de controle: 2 μm. ....	225

Figura 5.7 – Teste de independência de malha para o arranjo de cilindros: a) tamanho do volume de controle: 20 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5 $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2 $\mu\text{m}$ . .....	226
Figura 5.8 – Algumas malhas geradas para a célula de Chang: a) tamanho do volume de controle: 20 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5 $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2 $\mu\text{m}$ . .....	227
Figura 5.9 – Teste de independência de malha para a célula de Chang: a) tamanho do volume de controle: 20 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5 $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2 $\mu\text{m}$ . .....	228
Figura 5.10 – Algumas malhas geradas para o arranjo de esferas. a) tamanho do volume de controle: 20 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5 $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2 $\mu\text{m}$ . .....	229
Figura 5.11 – Teste de independência de malha para o arranjo de esferas: a) tamanho do volume de controle: 20 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5 $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2 $\mu\text{m}$ . .....	230
Figura 5.12 – Resultado do teste de independência de malha para diferentes tipos de células unitárias: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) célula unitária de Chang; d) arranjo de esferas. ....	231
Figura 5.13 – Erros percentuais no valor do tensor difusividade efetiva para cada tipo de célula unitária. ....	232
Figura 5.14 – Algumas malhas geradas para fase sólida do arranjo de quadrados: a) tamanho do volume de controle: 0,5 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 0,05 $\mu\text{m}$ . .....	233
Figura 5.15 – Teste de independência de malha para a fase $\kappa$ do arranjo de quadrados. ....	233
Figura 5.16 – Algumas malhas geradas para fase sólida do arranjo de cilindros: a) tamanho do volume de controle: 0,5 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 0,05 $\mu\text{m}$ . .....	234
Figura 5.17 – Teste de independência de malha para a fase $\kappa$ do arranjo de cilindros. ....	235
Figura 5.18 – Algumas malhas geradas para fase sólida do arranjo de esferas: a) tamanho do volume de controle: 0,5 $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 0,1 $\mu\text{m}$ . .....	235
Figura 5.19 – Teste de independência de malha para a fase $\kappa$ do arranjo de esferas. ....	236

Figura 5.20 – Resultado do teste de independência de malha para a fase $\kappa$ dos diferentes tipos de células unitárias: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) arranjo de esferas.....	237
Figura 5.21 – Erros percentuais no valor do tensor condutividade efetiva para cada tipo de célula unitária. ....	238
Figura 5.22 – Resultados do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ” e “ $b_{\kappa,y}$ ” para o arranjo de quadrados. ....	239
Figura 5.23 – Resultados do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ” e “ $b_{\gamma,y}$ ” para o arranjo de cilindros. ....	240
Figura 5.24 – Comparação do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” para o arranjo de cilindros com os resultados obtidos por: a) Este estudo. b) Faria (2016). ....	241
Figura 5.25 – Comparação do campo das componentes “x” e “y” da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” para o arranjo de cilindros com os resultados obtidos por: a) Este estudo. b) Faria (2016). ....	241
Figura 5.26 – Resultados do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ” e “ $b_{\gamma,y}$ ” para a célula unitária de Chang. ....	242
Figura 5.27 – Comparação do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” para a célula unitária de Chang com os trabalhos de Luz (2014) e Faria (2016). a) Este estudo. b) Luz (2014). c) Faria (2016). ....	243
Figura 5.28 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ”, “ $b_{\gamma,y}$ ” e “ $b_{\gamma,z}$ ” para o arranjo de esferas. ....	244
Figura 5.29 – Resultados comparativos da difusividade efetiva entre este estudo, Ryan, Carbonell e Whitaker (1981), Maxwell (1881) apud Whitaker (1999) e Borges da Silva (2004). ....	246
Figura 5.30 – Resultados comparativos da difusividade efetiva entre este estudo, Maxwell (1881) apud Whitaker (1999), Luz (2014) e Faria (2016). ....	246
Figura 5.31 – Resultados comparativos da difusividade efetiva entre este estudo e alguns materiais apresentados por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981). ....	247
Figura 5.32 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ” e “ $b_{\kappa,y}$ ” para a fase $\kappa$ do arranjo de quadrados. ....	248
Figura 5.33 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ” e “ $b_{\kappa,y}$ ” para a fase $\kappa$ do arranjo de cilindros. ....	249

Figura 5.34 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ”, “ $b_{\kappa,y}$ ” e “ $b_{\kappa,z}$ ” para a fase $\kappa$ do arranjo de esferas. ....	250
Figura 5.35 – Célula unitária utilizada para determinar os campos das variáveis de fechamento: a) célula unitária de arranjo bidimensional de cilindros; b) $\frac{1}{4}$ da célula unitária.....	253
Figura 5.36 – Distribuição das condições de contorno para os Problemas I de fechamento da escala intermediária: a) equação da espécie química; b) equação da energia.....	254
Figura 5.37 – Distribuição das condições de contorno para os Problemas II de fechamento da escala intermediária: a) equação da espécie química; b) equação da energia.....	254
Figura 5.38 – Distribuição das condições de contorno para os Problemas III de fechamento da escala intermediária: a) equação da espécie química; b) equação da energia.....	255
Figura 5.39 – Variações do tamanho do volume de controle da malha computacional para o teste de independência de malha da escala intermediária: a) 7500 $\mu\text{m}$ ; b) 3500 $\mu\text{m}$ e c) 2500 $\mu\text{m}$ .....	257
Figura 5.40 – Valores do tensor condutividade efetiva para a fase fluida, $\mathbf{K}_{\beta\beta}$ , para diferentes razões das condutividades térmicas e diferentes malhas computacionais: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1,0$ ; d) $\kappa = 10$ e e) $\kappa = 100$ .....	258
Figura 5.41 – Valores do tensor condutividade efetiva para a fase sólida, $\mathbf{K}_{\sigma\beta}$ , para diferentes razões das condutividades térmicas e diferentes malhas computacionais: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1,0$ ; d) $\kappa = 10$ e e) $\kappa = 100$ .....	259
Figura 5.42 – Comportamento do campo das variáveis de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” em relação ao tamanho dos volumes de controle da malha computacional para um $\kappa = 0,01$ : a) 7500 $\mu\text{m}$ , b) 3500 $\mu\text{m}$ e c) 2500 $\mu\text{m}$ .....	260
Figura 5.43 – Comportamento do campo das componentes “x” e “y” das variáveis de fechamento para uma malha computacional com tamanho dos volumes de controle de 2500 $\mu\text{m}$ : a) Componente “x”; b) Componente “y”.....	262
Figura 5.44 – Variações do tamanho do volume de controle da malha computacional para o teste de independência de malha do Problema III da escala intermediária: a) 7500 $\mu\text{m}$ , b) 3500 $\mu\text{m}$ e c) 2500 $\mu\text{m}$ .....	263
Figura 5.45 – Valores do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional $a_v h_i \cdot l_\beta^2 / k_\beta$ para diferentes	

razões das condutividades térmicas e diferentes malhas computacionais:	
a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1,0$ ; d) $\kappa = 10$ e e) $\kappa = 100$ .....	264
Figura 5.46 – Comportamento do campo do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional $a_v h_i \cdot l_\beta^2 / k_\beta$ em relação ao tamanho dos volumes de controle da malha computacional para um $\kappa = 0,01$ : a) 7500 $\mu\text{m}$ , b) 3500 $\mu\text{m}$ e c) 2500 $\mu\text{m}$ .....	266
Figura 5.47 – Comparativo dos valores dos tensores condutividade efetiva obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo: a) tensor $\mathbf{K}_{\beta\beta}$ ; b) tensor $\mathbf{K}_{\sigma\beta}$ .....	268
Figura 5.48 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase fluida, $\mathbf{K}_{\beta\beta}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo. ....	269
Figura 5.49 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase sólida, $\mathbf{K}_{\sigma\beta}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo. ....	270
Figura 5.50 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” para diferentes valores de $k_\sigma/k_\beta$ para uma porosidade de 0,60: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1$ ; d) $\kappa = 10$ ; e e) $\kappa = 100$ .....	271
Figura 5.51 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” das componentes “x” e “y” com diferentes valores de $k_\sigma/k_\beta$ para uma porosidade de 0,60: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1$ ; d) $\kappa = 10$ ; e e) $\kappa = 100$ . ....	272
Figura 5.52 – Efeito da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) sobre o campo das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” para $k_\sigma/k_\beta = 1$ : a) $\varepsilon_\beta = 0,3$ ; b) $\varepsilon_\beta = 0,4$ ; c) $\varepsilon_\beta = 0,5$ ; d) $\varepsilon_\beta = 0,6$ ; e) $\varepsilon_\beta = 0,8$ . ....	274
Figura 5.53 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase fluida, $\mathbf{K}_{\beta\sigma}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para o Problema II. ....	276
Figura 5.54 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase sólida, $\mathbf{K}_{\sigma\sigma}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para o Problema II. ....	277
Figura 5.55 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ” para diferentes valores de $k_\sigma/k_\beta$ para uma porosidade de 0,60: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1$ ; d) $\kappa = 10$ ; e e) $\kappa = 100$ .....	278
Figura 5.56 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ” das componentes “x” e “y” com diferentes valores de $k_\sigma/k_\beta$ para	

uma porosidade de 0,60: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1$ ; d) $\kappa = 10$ ; e) $\kappa = 100$ .....	279
Figura 5.57 – Efeito da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) sobre o campo das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ” para $k_\sigma/k_\beta = 1$ : a) $\varepsilon_\beta = 0,3$ ; b) $\varepsilon_\beta = 0,4$ ; c) $\varepsilon_\beta = 0,5$ ; d) $\varepsilon_\beta = 0,6$ ; e) $\varepsilon_\beta = 0,8$ .....	281
Figura 5.58 – Comparativo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional $a_v h_i \cdot l_\beta^2 / k_\beta$ obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para uma porosidade de 0,6. ....	283
Figura 5.59 – Comparativo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional $a_v h_i \cdot l_\beta^2 / k_\beta$ obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para diferentes valores de porosidade.....	284
Figura 5.60 – Comportamento do campo do termo adimensional $a_v h_i \cdot l_\beta^2 / k_\beta$ para os diferentes valores da razão entre as condutividades térmicas das fases para uma porosidade de 0,6: a) $\kappa = 0,01$ ; b) $\kappa = 0,1$ ; c) $\kappa = 1$ ; d) $\kappa = 10$ ; e) $\kappa = 100$ .....	285
Figura 5.61 – Comportamento do campo do termo adimensional $a_v h_i \cdot l_\beta^2 / k_\beta$ para os diferentes valores de porosidade para um valor da razão $\kappa = 0,01$ : a) 0,3; b) 0,4; c) 0,5; d) 0,6; e) 0,8. ....	287
Figura 6.1 – Geometria de uma placa cerâmica utilizada em laboratório. ....	292
Figura 6.2 – Malhas computacionais utilizadas para a análise do teste de independência de malha para diferentes tamanhos de volume de controle na escala de projeto: a) 1000 $\mu\text{m}$ ; b) 500 $\mu\text{m}$ e c) 300 $\mu\text{m}$ . ....	293
Figura 6.3 – Evolução do grau de conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) em relação ao refino da malha computacional. ....	295
Figura 6.4 – Desvio médio da conversão calculada utilizando o software CFX e a conversão experimental em relação ao refino da malha computacional.....	296
Figura 6.5 – Erro calculado entre as malhas computacionais para a conversão calculada pelo software CFX e a conversão experimental para quatro tempos de operação diferentes. ....	297
Figura 6.6 – Influência do passo de tempo da simulação da conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita). ....	298
Figura 6.7 – Desvio obtido entre a conversão calculada e a conversão experimental para diferentes passos de tempo. ....	299



Figura 6.8 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.5: a) caso 1; b) caso 2; c) caso 3; d) caso 4; e) caso 5; f) caso 6.....	301
Figura 6.9 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.7: a) caso 7; b) caso 8; c) caso 9; d) caso 10; e) caso 11; f) caso 12.....	303
Figura 6.10 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.9. ....	306
Figura 6.11 – Temperatura das fases sólida e fluida da placa cerâmica para diferentes porosidades comparadas com a temperatura experimental.....	306
Figura 6.12 – Desvio de temperatura entre a temperatura experimental e a temperatura das fases sólida e fluida para diferentes porosidades....	307
Figura 6.13 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.8 para a decomposição dos carbonatos (calcita). ....	309
Figura 6.14 – Avaliação da rota de decomposição dos carbonatos (calcita) em relação a maior e menor energia de ativação.....	310
Figura 6.15 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.12: a) caso 19; b) caso 20; c) caso 21; d) caso 22; e) caso 23; f) caso 24.....	312
Figura 6.16 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.13: a) caso 25; b) caso 26; c) caso 27; d) caso 28; e) caso 29; f) caso 30.....	314
Figura 6.17 – Avaliação da rota de decomposição dos carbonatos (calcita) em relação a maior e menor energia de ativação para os corpos-de-prova.....	315



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$a_v _{\beta\sigma}$	Área interfacial $\beta$ - $\sigma$ por unidade de volume $\mathcal{V}$	[1/L]
$a_v _{\gamma\kappa}$	Área interfacial $\gamma$ - $\kappa$ por unidade de volume $\mathcal{V}_\kappa$ ou $\mathcal{V}_\omega$	[1/L]
$A_{\gamma\kappa}$	Área interfacial $\gamma$ - $\kappa$ contida no volume de controle $\mathcal{V}_\kappa$ ou $\mathcal{V}_\omega$	[L <sup>2</sup> ]
$A_{\kappa e}$	Área interfacial nas entradas e saídas da fase $\kappa$	[L <sup>2</sup> ]
$A_{\beta\sigma}$	Área interfacial $\beta$ - $\sigma$ contida no volume de controle $\mathcal{V}_\omega$	[L <sup>2</sup> ]
$A_{\beta e}$	Área interfacial nas entradas e saídas da fase $\beta$	[L <sup>2</sup> ]
$A_{\sigma e}$	Área interfacial nas entradas e saídas da fase $\sigma$	[L <sup>2</sup> ]
$b_x$	Variável de fechamento associada com determinada fase ou região “x”	
$b_{i,x}$	Componente da variável de fechamento na direção x	[L]
$C_i$	Concentração pontual na fase ou região de uma espécie “i”	[M/L <sup>3</sup> ]
$C_{ix}$	Concentração pontual da espécie “i” na fase ou região x	[M/L <sup>3</sup> ]
$\langle C_{ix} \rangle$	Concentração média superficial da espécie “i” na fase ou região “x”	[M/L <sup>3</sup> ]
$\langle C_{ix} \rangle^x$	Concentração média intrínseca da espécie “i” na fase ou região “x”	[M/L <sup>3</sup> ]
$\tilde{C}_{ix}$	Desvio espacial da concentração pontual da espécie “i” na fase ou região “x”	[M/L <sup>3</sup> ]
$c_{px}$	Calor específico da fase ou região “x”	[M <sup>2</sup> /t <sup>2</sup> T]
$D$	Difusividade mássica	[L <sup>2</sup> /t]
$D_x$	Difusividade molecular da espécie química na fase ou região “x”	[L <sup>2</sup> /t]
$D_{ef,i} _{\gamma\kappa}$	Tensor difusividade efetiva na microescala da espécie “i”	[L <sup>2</sup> /t]
$D_{i,\beta\beta}^*$	Tensor difusividade efetiva da espécie “i” na fase $\beta$	[L <sup>2</sup> /t]
$D_{i,\beta\sigma}^*$	Tensor cruzado de difusividade efetiva da espécie “i” na fase $\beta$	[L <sup>2</sup> /t]
$D_{i,\sigma\sigma}$	Tensor difusividade efetiva da espécie “i” na região $\sigma$	[L <sup>2</sup> /t]
$D_{i,\sigma\beta}$	Tensor cruzado de difusividade efetiva da	[L <sup>2</sup> /t]

	espécie “i” na região $\sigma$	
$D_{i,\eta}$	Difusividade mássica da espécie “i” na fase $\eta$	$[L^2/t]$
$E_A$	Energia de ativação	$[L^2/t^2]$
$g$	Quantidade de água gerada por unidade de volume	$[M/(L^3t)]$
$h$	Coefficiente convectivo de transferência de calor	$[M/t^3T]$
$h_r$	Coefficiente de transferência de calor por radiação	$[M/t^3T]$
$I$	Tensor identidade	$[Adim.]$
$k_0$ ou $A$	Fator pré-exponencial	$[t^{-1}]$
$k_i$	Constante específica de reação da espécie “i”	$[t^{-1}]$
$k_t$	Coefficiente convectivo de transferência de massa	$[L/t]$
$k_x$	Condutividade térmica da fase ou região “x”	$[ML/t^3T]$
$K_{eff,\kappa} _{\gamma\kappa}$	Tensor condutividade térmica efetiva na fase “ $\kappa$ ” na microescala	$[ML/t^3T]$
$K_{\beta\beta}$	Tensor condutividade térmica efetiva na fase “ $\beta$ ”	$[ML/t^3T]$
$K_{\beta\sigma}$	Tensor cruzado de condutividade térmica efetiva na fase “ $\beta$ ”	$[ML/t^3T]$
$K_{\sigma\sigma}$	Tensor condutividade térmica efetiva na fase “ $\sigma$ ”	$[ML/t^3T]$
$K_{\sigma\beta}$	Tensor cruzado de condutividade térmica efetiva na fase “ $\sigma$ ”	$[ML/t^3T]$
$l_i$	Vetor posição relacionado com a periodicidade do modelo ( $i = 1,2,3\dots$ )	$[L]$
$l_x$	Comprimento característico associado com a fase ou região x	$[L]$
$L$	Comprimento característico	$[L]$
$L_B, L_{B1}$	Comprimento característico associado com o gradiente das concentrações médias intrínsecas da fase $\beta$	$[L], [L]$
$L_C, L_{C1}$	Comprimento característico associado com o gradiente das concentrações médias intrínsecas da fase $\kappa$	$[L], [L]$
$L_T, L_{T1}$	Comprimento característico associado com o gradiente da temperatura média intrínseca da fase $\kappa$	$[L], [L]$
$L_\Sigma, L_{\Sigma1}$	Comprimento característico associado com o gradiente das concentrações médias intrínsecas	$[L], [L]$

	da fase $\sigma$	
$L_{\varepsilon,i}$	Comprimento característico associado com o gradiente da fração volumétrica da fase considerada	[L]
$n$	Ordem da reação	
$\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$	Vetor unitário normal à área $A_{\gamma\kappa}$	
$\mathbf{n}_{\beta\sigma}$	Vetor unitário normal à área $A_{\beta\sigma}$	
$P$	Pressão do sistema	[M/(t <sup>2</sup> L)]
$\mathbf{r}$	Vetor posição	[L]
$r_o$	Raio do volume de controle da microescala	[L]
$r_1$	Raio do volume de controle da escala intermediária	[L]
$R$	Constante dos gases ideais	[L <sup>2</sup> /t <sup>2</sup> T]
$R''_i = R_i$	Taxa de reação da espécie “i”	[M/L <sup>2</sup> t]
$\langle R_{i,x} \rangle$	Taxa de reação da espécie “i” em termos da concentração média superficial na fase ou região “x”	[M/L <sup>2</sup> t]
$\langle R_{i,x} \rangle^x$	Taxa de reação da espécie “i” em termos da concentração média intrínseca na fase ou região “x”	[M/L <sup>2</sup> t]
$\tilde{R}_{i,x}$	Taxa de reação da espécie “i” em termos do desvio espacial da concentração pontual na fase ou região “x”	[M/L <sup>2</sup> t]
$s_x$	Variável escalar de fechamento associada com determinada fase ou região “x”	
$T_m$	Temperatura máxima	[T]
$T_x$	Temperatura pontual da fase ou região “x”	[T]
$T_{x,0}$	Temperatura inicial da fase ou região “x”	[T]
$\langle T_x \rangle$	Temperatura média superficial da fase ou região “x”	[T]
$\langle T_x \rangle^x$	Temperatura média intrínseca da fase ou região “x”	[T]
$\tilde{T}_x$	Desvio espacial da temperatura da fase ou região “x”	[T]
$T_x^\omega$	Temperatura da fase ou região x na região “ $\omega$ ”	[T]
$t$	Tempo	[t]
$t^*$	Tempo característico do processo	[t]
$\mathbf{u}_{i,x}$	Tensor de transporte convectivo da espécie “i” na fase ou região “x”	[Adim.]

$v_{\eta}$	Velocidade da fase gasosa na fase “ $\eta$ ”	[L/t]
$V_x$	Volume da fase ou região “x” contido no volume de controle considerado	[L <sup>3</sup> ]
$V_{\sigma}$	Volume de controle para o pó atomizado na microescala	[L <sup>3</sup> ]
$V_{\omega}$	Volume de controle para o pó atomizado para a escala intermediária	[L <sup>3</sup> ]
$X$	Grau de conversão	[Adim.]
$\mathbf{x}$	Vetor posição que localiza o centroide do volume de controle	[L]
$\mathbf{y}_x$	Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase ou região “x” da escala considerada	[L]

#### Letras Gregas

$\alpha_x$	Difusividade térmica da fase ou região “x”	[L <sup>2</sup> /t]
$\beta$	Representação da fase fluida na escala intermediária	
$\beta_0$	Taxa de aquecimento para a temperatura da fase “ $\eta$ ”	[T/t]
$\gamma$	Representação da fase fluida na microescala	
$\varepsilon$	Porosidade	
$\varepsilon_x$	Fração volumétrica da fase ou região “x”	
$\eta$	Representação da fase fluida da macroescala	
$\kappa$	Representação da fase sólida na microescala	
$\rho_x$	Massa específica da fase ou região “x”	[M/L <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Representação da fase sólida na escala intermediária	
$\omega$	Representação da fase sólida na macroescala	
$\Psi_x$	Variável escalar de fechamento associada com determinada fase ou região “x”	
$\Delta H_{Ri}^0$	Entalpia de reação das espécies químicas “i”	[ML <sup>2</sup> /t <sup>2</sup> ]

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>35</b>
1.1 OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO.....	38
1.1.1 Objetivo Geral.....	38
1.1.2 Objetivos Específicos.....	38
1.2 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA.....	38
1.3 CONTRIBUIÇÕES PARA A COMUNIDADE CIENTÍFICA ..	40
1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE .....	41
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>43</b>
2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS. ....	43
2.2 A OPERAÇÃO DE QUEIMA .....	47
2.2.1 Princípios da queima em cerâmica.....	47
2.2.2 Transformações durante o processo de queima .....	49
2.2.2.1 Transformações nos silicatos e aluminossilicatos.....	50
2.2.2.2 Cinética de desidratação e desidroxilação dos argilominerais .....	54
2.2.2.3 Cinética da decomposição dos carbonatos e matéria orgânica.....	62
2.2.3 Resumo Geral das Transformações Químicas e Físicas.....	71
2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS CERÂMICOS .....	72
2.4 APLICAÇÕES DO MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME.....	80
2.4.1 Motivação para o uso do Método da Média no Volume .....	80
2.4.2 Método da Média no Volume .....	88
2.4.2.1 Definições .....	88
2.4.2.2 Teorema da Média Espacial.....	90
<b>CAPÍTULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>93</b>
3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PLACA CERÂMICA PARA A MICROESCALA .....	94
3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PLACA CERÂMICA NA ESCALA INTERMEDIÁRIA .....	127
3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PLACA CERÂMICA NA MACROESCALA .....	169
3.3.1 Modelagem Matemática da Equação de Conservação da Espécie Química para a Macroescala.....	170
3.3.2 Modelagem Matemática da Equação de Conservação da Energia para a Macroescala .....	174

## **CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO..... 181**

4.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	181
4.1.1 Determinação do percentual de umidade.....	182
4.1.2 Determinação da distribuição granulométrica .....	182
4.1.3 Determinação da distribuição do tamanho de partículas ...	184
4.1.4 Determinação da área superficial específica e volume total de poros .....	185
4.1.5 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica.....	185
4.1.6 Análise termogravimétrica.....	186
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	190
4.2.1 Determinação da massa específica aparente .....	191
4.2.2 Determinação da massa específica real e da porosidade....	192
4.3 DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA DOS CORPOS-DE-PROVA .....	194
4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS DESGASEIFICAÇÕES DO MATERIAL CERÂMICO .....	198
4.4.1 Energia de Ativação.....	198
4.4.2 Mecanismos de Reação em Estado Sólido e Fator Pré-Exponencial .....	202

## **CAPÍTULO V – METODOLOGIA NUMÉRICA E RESULTADOS ..... 215**

5.1 METODOLOGIA NUMÉRICA.....	215
5.2 SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DE FECHAMENTO DA MICROESCALA.....	217
5.2.1 Resultados Numéricos para a Microescala .....	222
5.2.1.1 Teste de Independência de Malha.....	222
5.2.1.2 Verificação dos Resultados Numéricos para a Microescala .....	238
5.3 SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DE FECHAMENTO DA ESCALA INTERMEDIÁRIA .....	250
5.3.1 Resultados Numéricos para a Escala Intermediária.....	256
5.3.1.1 Teste de Independência de Malha.....	256
5.3.1.2 Verificação dos Resultados Numéricos para a Escala Intermediária.....	267

## **CAPÍTULO VI – SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA MACROESCALA..... 291**



6.1	TESTE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA .....	292
6.2	VALIDAÇÃO DO MODELO DE DUAS EQUAÇÕES .....	299
<b>CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>		<b>317</b>
7.1	CONCLUSÕES .....	317
7.2	SUGESTÕES .....	318
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>321</b>



## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

---

O processo de produção de placas cerâmicas para revestimentos por monoqueima é, atualmente, o mais difundido entre as indústrias cerâmicas em todo o mundo. Este processo de produção por fornos a rolos vem evoluindo através dos tempos, seja pelo aumento das dimensões dos equipamentos, maior eficiência energética, maior produtividade por área ocupada e pelo uso de gás natural. A etapa de queima (tratamento térmico) é determinante na obtenção das propriedades desejadas no produto final, pois será transferida a energia térmica necessária para promover uma série de transformações químicas e físicas como, por exemplo, transformações alotrópicas, reações no estado sólido, formação de fase líquida, entre outras. Com isso, a estabilidade nesta etapa deve ser mantida, tanto na alimentação das placas cerâmicas para o interior do forno, como na manutenção da curva e ciclo de queima ao longo de todo o equipamento.

A produção de revestimentos cerâmicos está muito condicionada as matérias-primas naturais que constituem suas composições, pois dependem da disponibilidade e localização das mesmas. É muito frequente que essas matérias-primas naturais contenham apreciáveis quantidades de substâncias capazes de reagir com o oxigênio, quando se eleva a temperatura e, portanto, deve-se completar estas reações de oxidação na etapa inicial da queima, ou seja, na etapa de aquecimento, evitando, assim, o aparecimento de defeitos na camada de esmalte das placas cerâmicas.

A maior parte destas reações são processos de desgaseificação que veem seguidas de uma decomposição e evolução do gás depois de ter sofrido a oxidação. O tempo para estas operações é um fator importante, visto que no processo de monoqueima este tempo é muito pequeno.

Com o aumento da temperatura, as principais reações que desencadeiam perda e transferência de massa são a evaporação da umidade residual, seguida por combustão da matéria orgânica, desidroxilação dos argilominerais e, finalmente, a decomposição de carbonatos.

Os revestimentos cerâmicos podem, de uma maneira simples, ser classificados em porosos, semi-porosos e não porosos. Os revestimentos cerâmicos porosos são conhecidos pela elevada capacidade de absorver

água, maior do que 10%; os semi-porosos possuem uma absorção de água entre 6% a 10% e os não porosos possuem absorção de água menor do que 6%. Os revestimentos para parede interna, conhecidos como azulejos, se enquadram na classificação dos revestimentos cerâmicos porosos e são objetos deste estudo.

A mistura de matérias-primas que são utilizadas para a fabricação de placas cerâmicas para revestimentos cerâmicos contém entre 12-15% de carbonato de cálcio que se decompõe durante a queima, fornecendo o óxido de cálcio necessário para produzir as fases cristalinas que conferem as propriedades técnicas requeridas. A decomposição das partículas de calcita produz um desprendimento de  $\text{CO}_2$  que, se o ciclo de queima não é adequado, pode originar defeitos na camada de esmalte no produto acabado. Esta decomposição limita a velocidade de queima das placas cerâmicas para revestimento, pois necessita-se que toda a calcita seja convertida antes que a camada de esmalte funda e impermeabilize o suporte. Alguns autores avaliaram a influência do tempo de queima, temperatura, da espessura da placa cerâmica, do grau de compactação e do conteúdo de calcita na cinética de decomposição da mesma. Determinaram também o coeficiente de difusão de massa deste processo.

Para conhecer o comportamento térmico dos sistemas complexos, devem ser estudadas tanto as reações individuais como os processos globais. Deve-se ter em conta que as reações não alcançam o equilíbrio durante o processo de queima devido aos reduzidos tempos da mesma, as elevadas energias de ativação e as velocidades de reação. A natureza exata destas reações durante a etapa de queima é difícil de descrever, pois cada mistura reage de uma maneira diferente devido às diferenças nas composições.

As reações químicas apresentadas durante a etapa de aquecimento da operação de queima das placas cerâmicas têm sua velocidade afetada consideravelmente pela permeabilidade dos gases do sólido poroso. Durante este aquecimento, os gases presentes no interior dos poros inicialmente abertos dilatam, o que provoca um fluxo gasoso desde o interior da peça até o meio da atmosfera do forno, que depende em grande parte da permeabilidade do sólido, tornando-se uma característica muito importante neste processo.

O perfil de temperatura no interior da placa cerâmica também tem um papel importante sobre as reações químicas, já que estas são ativadas termicamente, e desta forma, o coeficiente de transferência de calor deve ser determinado. Um modelo foi desenvolvido por alguns autores permitindo estudar a transferência de calor por condução com a presença

de reação química no interior de placas cerâmicas durante a operação de queima, determinando a condutividade térmica e as energias associadas às reações químicas. Os resultados apontaram que a velocidade de aquecimento da placa cerâmica influencia diretamente no perfil de temperatura no seu interior.

A determinação dos parâmetros de transporte no processo de queima de placas cerâmicas é ainda pouco estudada, pois como é composto por uma mistura de matérias-primas naturais e o processo é constantemente alterado para manter as características finais desejadas, esta obtenção torna-se muito complexa. Para isso, a utilização de modelos matemáticos baseados nas equações de conservação torna-se uma ferramenta muito útil. Quando se deseja resultados mais próximos do real, o uso de parâmetros experimentais ajustáveis ao modelo nem sempre é uma solução para o problema, sendo que estes parâmetros ajustáveis podem acarretar erros na solução do problema físico, como os coeficientes de transporte.

Um método de modelagem matemática muito usado na literatura, chamado de Método da Média no Volume, faz com que os coeficientes de transporte tenham uma formulação teórica, nos quais são carregados hierarquicamente entre as escalas do meio poroso.

Nesta pesquisa de doutorado está sendo proposto o uso do Método da Média no Volume para realizar a modelagem matemática da microescala e escala intermediária de uma placa cerâmica para revestimento e, através da resolução numérica dos chamados problemas de fechamento, foram preditos teoricamente os coeficientes de difusividade efetiva, condutividade efetiva, coeficiente de transferência de calor e massa. A aplicação do Método da Média no Volume na modelagem matemática de diversos processos evita erros de ajuste e faz com que os resultados numéricos se aproximem melhor dos dados experimentais, podendo ser muito útil no projeto de equipamentos industriais e adequação de parâmetros de processos.

Assim, tornou-se possível, através da resolução das equações governantes da formulação matemática, verificar as melhores condições de processamento da etapa de aquecimento através da simulação numérica, isto é, avaliando as configurações e a influência de parâmetros importantes de ordem operacional no comportamento e desempenho da operação de queima utilizando as técnicas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*).

## **1.1 OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Modelar matematicamente os fenômenos de transferência de massa e de calor na presença de reação química de um revestimento cerâmico poroso, através do Método da Média no Volume, durante a etapa de aquecimento na operação de queima e resolver os problemas de fechamento numericamente, simulando as diversas condições de operação e a desgaseificação da placa cerâmica.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Realizar a modelagem matemática através da aplicação do Método da Média no Volume para o fenômeno de transferência de calor com a presença de reação química em estado sólido para a microescala e escala intermediária;
- Realizar a modelagem matemática através da aplicação do Método da Média no Volume para o fenômeno de transferência de massa com a presença de reação química em estado sólido para a microescala e escala intermediária;
- Resolver numericamente as equações dos Problemas de Fechamento usando o software comercial ANSYS CFX v16.0 para as diferentes escalas do problema, os quais serão corroborados com os da literatura;
- Determinar a cinética das reações químicas em estado sólido para as etapas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e para a decomposição dos carbonatos (calcita), reações que acontecem ao nível da microescala;
- Simular as condições da operação de queima através da variação da taxa de aquecimento com o software comercial ANSYS CFX v16.0, a fim de prever seu comportamento nestas condições e comparar com os resultados experimentais.

## **1.2 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA**

O presente trabalho de pesquisa foi realizado utilizando-se as dependências dos seguintes laboratórios: LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico

da Universidade Federal de Santa Catarina – USFC; Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC e Laboratório de Cerâmica do Instituto Maximiliano Gaidzinski – IMG.

Este estudo foi dividido em quatro etapas:

1. Revisão bibliográfica da pesquisa: a revisão bibliográfica da literatura foi realizada e consta no Capítulo 2, o qual aborda trabalhos sobre o processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, operação de queima, transformações físicas e químicas nas placas cerâmicas, permeabilidade gasosa em revestimentos cerâmicos, condutividade térmica de revestimentos cerâmicos e transferência de calor em placas cerâmicas para revestimentos, aplicabilidade do Método da Média no Volume, simulações em processos cerâmicos e em processos de transferência de calor.
2. Modelagem Matemática: no Capítulo 3 foi desenvolvida detalhadamente a modelagem matemática da placa cerâmica para a microescala e para a escala intermediária aplicando o Método da Média no Volume. Na placa cerâmica estão sendo consideradas duas fases: a fase sólida, composta pela mistura das matérias-primas, e a fase fluida, composta pelos gases oriundos das reações químicas que acontecem na fase sólida. A modelagem matemática destas fases é apresentada separadamente aplicando-se o Método da Média no Volume para a obtenção do Modelo de Duas Equações. A modelagem matemática foi desenvolvida para a equação de conservação da energia e para a equação da conservação da espécie química para ambas as fases nas diferentes escalas.
3. Avaliação dos Parâmetros do Processo: as reações químicas que estão sendo consideradas são a desidroxilação dos argilominerais, considerando como fase mineralógica majoritária a caulinita, e a decomposição dos carbonatos, considerando como fase majoritária a calcita. A cinética de reação para a desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e a decomposição dos carbonatos (calcita) foi determinada

experimentalmente e comparada com os resultados dos trabalhos de Cabrera e Eddleston (1983), Saikia *et al.* (2002), Ptáček *et al.* (2010a), Ptáček *et al.* (2010b), Garcia Ten (2005) e outros.

4. Resolução Numérica e Simulação dos Resultados: nesta etapa do estudo as equações suavizadas e os problemas de fechamento foram resolvidos utilizando o software comercial ANSYS CFX v16.0. Inicialmente foram resolvidos os problemas de fechamento da microescala e encontrado os valores dos tensores de difusividade efetiva e condutividade efetiva para diferentes geometrias das células unitárias. Com este resultado, foram resolvidos os problemas de fechamento para a escala intermediária para os tensores de difusividade e condutividade efetivas e os coeficientes de transferência de massa e calor entre as fases para um arranjo de cilindros desconsiderando o contato partícula-partícula, validando com os resultados da literatura. Ao final, foram implementadas as equações suavizadas na escala de projeto e simulado o comportamento da desgaseificação de revestimentos cerâmicos, comparando-os com os resultados experimentais.

### **1.3 CONTRIBUIÇÕES PARA A COMUNIDADE CIENTÍFICA**

Este trabalho consiste na formulação matemática e simulação numérica da etapa de desgaseificação durante o processo de queima de revestimentos cerâmicos utilizando o Método da Média no Volume, o qual consiste em suavizar as equações de transporte. Este método consiste em transportar as propriedades e características entre as escalas do problema, permitindo calcular os coeficientes globais do processo de desgaseificação, sem a necessidade de utilizar correlações empíricas, permitindo uma ampla faixa de aplicação.

Neste estudo, obteve-se o comportamento do grau de conversão das etapas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e da decomposição dos carbonatos (calcita) através das soluções das equações suavizadas da espécie química e da energia. Estas equações foram implementadas no software comercial ANSYS CFX v16.0 que utiliza o Método dos Volumes Finitos baseado em elementos, não



havendo registros na literatura da utilização desta ferramenta para a resolução deste tipo de problema na indústria cerâmica tradicional.

Apesar dos problemas de fechamento serem semelhantes aos apresentados por Quintard e Whitaker (1993), por exemplo, a aplicação destes problemas é diferente, exigindo um tratamento diferenciado. Isto permite estabelecer um marco para estudos de fenômenos de transportes mais complexos dentro da indústria cerâmica tradicional e contribuir para um maior desenvolvimento nos conhecimentos sobre a etapa de aquecimento do processo de queima de revestimentos cerâmicos.

## 1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este trabalho é composto por sete capítulos, organizados da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução: contextualização do tema desta tese, sua contribuição para a comunidade científica e os objetivos gerais e específicos deste estudo.
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: apresentação de uma revisão teórica sobre o tema em questão, visando o entendimento da fenomenologia de processos de desgaseificação dos revestimentos cerâmicos.
- Capítulo 3 – Modelagem Matemática: formulação matemática utilizando o Método da Média no Volume, das equações de transporte e reação da caulinita e calcita ao longo da etapa de aquecimento do processo de queima de revestimentos cerâmicos. Obtenção dos problemas de fechamento através da modelagem matemática desenvolvida para as diferentes escalas do problema estudo.
- Capítulo 4 – Avaliação dos Parâmetros do Processo: obtenção do mecanismo e dos parâmetros cinéticos das etapas de desidratação, reações intermediárias, desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e a decomposição dos carbonatos (calcita).
- Capítulo 5 – Metodologia Numérica e Resultados: resolução dos problemas de fechamento das diferentes escalas e obtenção dos coeficientes efetivos de difusividade e condutividade, além dos coeficientes de transferência de massa e calor. Estes resultados são comparados com os obtidos na literatura.

- Capítulo 6 – Simulação Numérica da Macroescala: resultados numéricos da desidroxilação de argilominerais (caulinita) e decomposição dos carbonatos (calcita) utilizando os dados obtidos no Capítulo 5 para diferentes condições de taxa de aquecimento. Estes resultados foram comparados com os obtidos experimentalmente.
- Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões: é o capítulo final da tese apresentando as principais conclusões, assim como sugestões para a continuidade deste estudo e desenvolvimento de trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

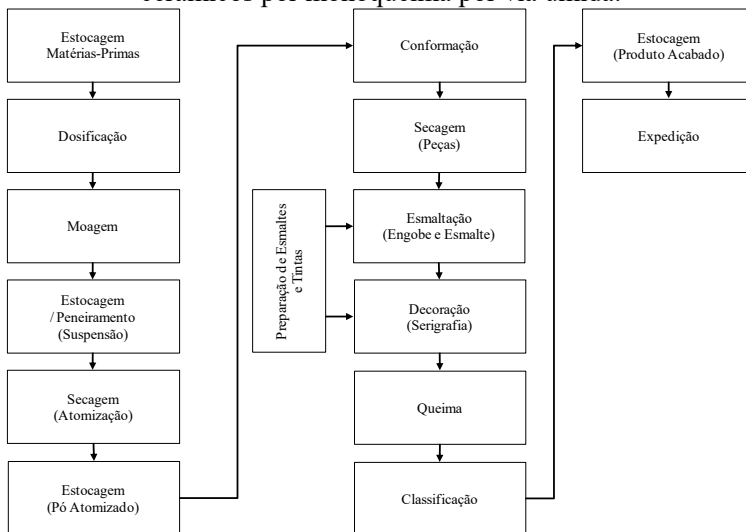
---

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico dos principais trabalhos da literatura abordando aspectos e definições sobre a queima de revestimentos cerâmicos em fornos industriais a rolo, com foco nas transformações químicas que ocorrem durante a etapa de aquecimento e as variáveis que influenciam nestas transformações. Consta também o Teorema da Média Espacial e definições das médias usadas no Método da Média no Volume. Também é apresentada uma breve descrição sobre o software comercial ANSYS CFX 16.0 utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.

#### **2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS.**

O processo de produção de placas cerâmicas para revestimentos por monoqueima é, atualmente, o mais difundido entre as indústrias cerâmicas em todo o mundo. Isto se deve ao fato de ser um processo contínuo, rápido, flexível e de baixo custo. Este tipo de processo depende de várias etapas e diversos equipamentos intermediários, como serão discutidos aqui. A Figura 2.1 apresenta um fluxograma do processo de produção de revestimentos de monoqueima por via úmida.

Figura 2.1 – Fluxograma do processo produtivo de revestimentos cerâmicos por monoqueima por via úmida.



Fonte: De Noni Jr (2005) e Bristot (2002).

O processo de produção começa inicialmente pela localização das matérias-primas na natureza através de pesquisas topográficas e de sondagem em áreas geológicas, sendo determinado o material que reside no local e sua extensão. Após os trabalhos de sondagem, são coletadas amostras que serão analisadas com o objetivo de verificar o potencial uso. Com a aprovação da amostra, a viabilidade da jazida e todas as questões ambientais legalizadas, é efetuada a extração da matéria-prima e dá-se início a formação dos lotes. Estes lotes servem para garantir que as propriedades das matérias-primas sejam constantes ao longo de um período. As matérias-primas armazenadas no pátio da empresa são inspecionadas através da coleta de amostras para verificar a constância de suas características. Os ensaios mais comuns adotados pelas empresas cerâmicas são a determinação da umidade, da resistência mecânica, da retração de queima, da perda ao fogo e da cor de queima (AMORÓS *et al.*, 1992).

A dosagem é realizada com o uso de máquinas carregadeiras que transportam a matéria-prima até a balança e, por correias, são levadas até a caçamba dosadora que alimentará os moinhos. Esta etapa do processo é de extrema importância, pois a dosagem incorreta das

matérias-primas pode acarretar em alterações significativas nas características do processo e, principalmente, no produto final.

A preparação da massa cerâmica consiste numa série de operações para obtenção de um material de composição homogênea. Estas operações que compõem esta fase produtiva são a moagem, a mistura e/ou homogeneização das matérias-primas e a secagem da barbotina. Segundo Ribeiro e Abrantes (2001), a operação de moagem consiste em reduzir o tamanho das partículas a fim de aumentar a reatividade entre as diversas matérias-primas, diminuir a incidência das impurezas presentes e melhorar a homogeneização entre elas. Esta operação é realizada por via úmida (moinhos de bolas), ou seja, com adição de água. Após o processo de moagem, a barbotina é peneirada para retirada das impurezas e armazenada em tanques de homogeneização. A barbotina é injetada em alta pressão (25-30 bar) e pulverizada dentro da câmara de secagem, onde entra em contato com ar quente (500-650 °C) e instantaneamente transforma-se num pó granulado com umidade entre 5-7% e distribuição granulométrica definida pelos bicos pulverizadores.

Após a secagem, esta segue para os silos de armazenamento por correias transportadoras e elevadores de canecos, permanecendo por um determinado tempo com o objetivo de homogeneizar a umidade em toda a massa armazenada. Este tempo de repouso é necessário para evitar variações de umidade no processo de compactação e, como consequência, variações dimensionais podem ser provocadas nas placas cerâmicas (DE NONI JR, 2005). Durante a etapa de carregamento e descarga dos silos ocorre a segregação entre os grãos finos e grossos. Para minimizar o efeito deste tipo de problema pode-se fazer com que o pó seja descarregado de maneira homogênea, evitando zonas mortas (AMORÓS *et al.*, 2000).

A prensagem uniaxial é o método de conformação mais largamente utilizado para a produção de placas cerâmicas, consistindo na compactação do pó atomizado contido numa cavidade rígida, mediante aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um punção rígido (AMORÓS, 2001). O ciclo de compactação normalmente empregado na conformação de placas cerâmicas é constituído pelo preenchimento do molde, aplicação da primeira prensagem, período de desareação, aplicação da segunda prensagem e extração da peça (AMORÓS, 2001).

Após a conformação do produto é necessário reduzir o conteúdo de água para valores inferiores a 1% e para que a queima do material

seja realizada em tempos industrialmente aceitáveis e, no caso de produtos obtidos por monoqueima, para aumentar a resistência mecânica do produto cru de forma a permitir o seu transporte nas linhas de esmaltação e decoração (BRISTOT, 2002). As variáveis que mais influenciam o processo de secagem são: temperatura e velocidade do ar, espessura e permeabilidade da peça, umidade inicial e tempo de residência. Outro fator que deve ser levado em consideração é a taxa de secagem pois, para uma maior produção, taxas elevadas tornam-se interessantes, mas podem causar trincas e até explosões das placas cerâmicas.

A esmaltação consiste na aplicação, por distintos métodos, de uma ou várias camadas de vidro de espessura muito fina que cobrirá a superfície da peça. Este tratamento é feito para conferir ao produto queimado uma série de propriedades técnicas e estéticas, tais como impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura, resistência química e mecânica. Após esta aplicação, as peças são decoradas através do processo de serigrafia que compreende um conjunto de técnicas utilizadas para desenvolver estampas sobre as placas cerâmicas. A etapa de serigrafia, juntamente com a esmaltação, é a etapa mais crítica no que diz respeito à qualidade do produto final. O material pode ser desclassificado devido a falhas na criação do desenho ou diferenças de tonalidade.

A queima é a etapa responsável pela consolidação das propriedades técnicas e estéticas das placas cerâmicas. Durante esta etapa ocorrem transformações químicas e físicas no material cerâmico. Os fornos a rolos são, atualmente, os equipamentos mais utilizados pelas indústrias cerâmicas para a produção de revestimentos cerâmicos. É possível estabelecer ciclos de produção relativamente pequenos, dependendo do tamanho e espessura do material a ser queimado (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1996).

Na etapa de classificação é feita a seleção das placas cerâmicas através de uma análise visual e por equipamentos automáticos, utilizando critérios definidos em normas internas baseados nos requisitos de normas nacionais (NBR 13818) e internacionais (ISO 13006). Os aspectos a serem avaliados nesta etapa do processo são os defeitos superficiais, variações de tonalidade, defeitos relacionados à forma e aos aspectos dimensionais (DE NONI JR. *et. al*, 2006). As placas cerâmicas são classificadas em duas classes distintas: A e C. Segundo a norma NBR 13818, um revestimento cerâmico para ser considerado como Classe A deve estar isento de defeitos visíveis à distância de 1 m e pode conter, no máximo, 5% de defeitos visíveis. Os

produtos que ficam fora desta classificação possuem um preço de venda 50% menor.

Após esta classificação, os produtos são destinados ao estoque e, em seguida, para a expedição, onde serão embarcados para comercialização.

## **2.2 A OPERAÇÃO DE QUEIMA**

### **2.2.1 Princípios da queima em cerâmica**

A queima da cerâmica provoca modificações fundamentais em suas propriedades, dando lugar a um material duro, resistente à água e a produtos químicos e que possui características excelentes e muito diversificadas.

A queima é um dos principais estágios na fabricação de placa cerâmica de revestimento, pois é nela que surgem as transformações físico-químicas no esmalte e no corpo cerâmico, como reações de desidroxilação dos minerais argilosos, oxidação da matéria orgânica, decomposição dos carbonatos, etc (ENRIQUE *et al.*, 1996). É neste estágio que o produto adquire as suas propriedades definitivas. Desta forma, a qualidade da placa cerâmica é irreversivelmente fixada nesta etapa, sendo também o último estágio do processo em que os defeitos provenientes de estágios precedentes podem ser amenizados (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

As placas cerâmicas sofrem igualmente um certo número de modificações temporárias. Entre elas cabe destacar a dilatação térmica em consequência do aquecimento. Também é importante ter em conta que as peças queimadas ainda quentes atuam, durante um certo tempo, como acumuladores de calor.

A queima dos materiais cerâmicos não implica simplesmente em aquecer as peças a uma determinada temperatura, mas principalmente em que velocidade é feito o aquecimento até esta temperatura, bem como o tempo de permanência nesta temperatura. Além disso, no resfriamento, a velocidade com que se diminui a temperatura é também de fundamental importância, pois a presença de trincas no material queimado pode advir desta etapa (VERDUCH, 1984; NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

Se o desenvolvimento da operação de queima não está adaptado às características do material que se quer queimar, as modificações temporárias mencionadas podem ocasionar danos permanentes no

produto acabado. Uma queima insuficiente ou irregular durante esta etapa pode conduzir a uma diminuição da qualidade do produto e até a obtenção de peças deformadas, trincadas ou até mesmo rompidas.

Durante o processo, é gerada uma movimentação atômica que conduz à união das partículas e à diminuição da porosidade. A variação dimensional provocada modifica a porosidade, dependendo do processo de fabricação e do grau de queima. Se as variações de volume não se produzirem de modo regular durante o processo de queima, as peças apresentarão falta de uniformidade e tensões. É necessário, portanto, controlar a velocidade de queima, já que uma contração rápida pode conduzir a tensões e provocar a ruptura do material (VERDUCH, 1984; NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

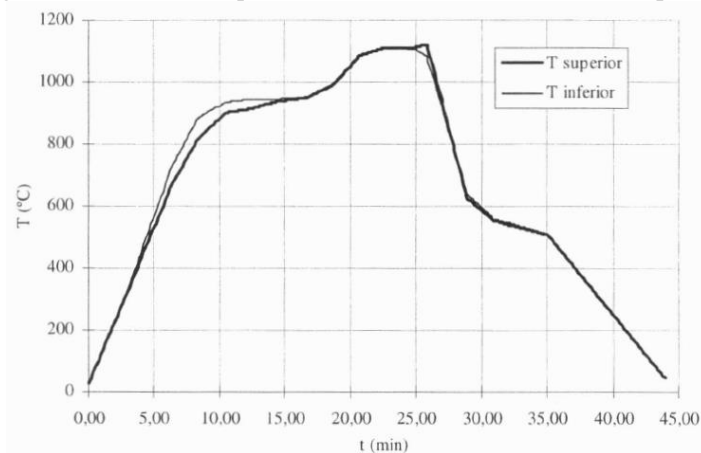
Na queima de produtos cerâmicos preparados com matérias-primas argilosas, é importante considerar o intervalo de queima, ou seja, a faixa de temperatura entre o início da vitrificação (formação de fase líquida) e o início da deformação. Este intervalo depende das características da massa e deve ser o mais amplo possível, pois se deve manter a temperatura ótima de queima dentro deste intervalo e não pode ser muito elevada no início da vitrificação, para que o material não seja muito poroso, e não muito próxima à temperatura do início da deformação, para que a peça não fique deformada (KINGERY, 1959).

Outro fator importante é o tempo ou patamar de queima na máxima temperatura, que depende das dimensões do produto, já que é necessário um tempo que permita que as partes centrais do produto alcancem a temperatura necessária.

Pode-se ter ainda outras condições para uma boa queima, tais como manter uma uniformidade da temperatura no forno, evitando o contato direto da chama com o produto cerâmico, controlar a curva de queima (Figura 2.2), principalmente durante o aquecimento e resfriamento, pois nesta fase podem apresentar tensões que produzem rupturas no material, além de controlar a atmosfera do forno.



Figura 2.2 – Curva de queima de um revestimento cerâmico poroso.



Fonte: Enrique *et al.*, 1996.

### 2.2.2 Transformações durante o processo de queima

A ação do calor sobre as composições cerâmicas formadas por diversas matérias-primas, plásticas ou não, provoca as transformações físico-químicas que tendem a modificar as características do produto. Esta ação do calor dá-se na operação de queima onde intervêm três fatores fundamentais: temperatura, tempo e atmosfera do forno. Estas transformações ou fenômenos podem ser classificados em físicos e químicos.

Os fenômenos físicos manifestam-se em todos os materiais crus ou queimados e pode-se citar, como exemplos destes fenômenos, a dilatação térmica, as transformações alotrópicas, a densificação, a fusão de certos constituintes, entre outros. A dilatação térmica é um efeito oriundo da elevação da temperatura e se manifesta de modo que o volume aumenta na ausência de transformações que modificam a natureza do material. Em geral, a dilatação é isotrópica. As transformações alotrópicas são próprias das fases cristalinas e podem produzir grandes perturbações no material como, por exemplo, o quartzo apresenta uma transformação alotrópica de alfa para beta em 573 °C. A densificação se produz em compostos puros como cal, magnésia, etc., pelo crescimento de cristais e declínio progressivo das diferenças entre as partículas. Isto se traduz em um aumento da densidade e uma diminuição da microporosidade das partículas. Além disso, os

fenômenos de difusão na densificação estão presentes também nas transformações químicas (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985; IBAÑEZ e SANDOVAL, 1996).

Entre os fenômenos químicos que podem ser produzidos pode-se citar, essencialmente, os que compreendem os silicatos e os aluminossilicatos, compostos fundamentalmente de matérias-primas cerâmicas que dão origem as reações de desidratação e desidroxilação destes minerais argilosos, e os que dizem respeito aos compostos chamados de impurezas, presentes nas mesmas, dando origem as reações de combustão da matéria orgânica e a decomposição dos carbonatos, sendo que estes últimos também são usados como matérias-primas para obtenção de revestimentos cerâmicos com elevada absorção de água. De modo geral, os diferentes constituintes podem reagir e gerar novos compostos segundo a atmosfera do forno (KINGERY, BOWEN, UHLMANN, 1975; CABAÑES, 1977; VERDUCH, 1984; NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985; ENRIQUE *et al.*, 1996).

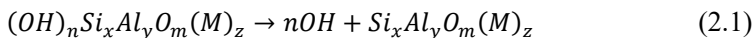
### **2.2.2.1 Transformações nos silicatos e aluminossilicatos**

As matérias-primas utilizadas na fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos possuem silicatos e aluminossilicatos que contém água em diferentes formas, segundo o tipo de união química presente nestes silicatos. Podem-se distinguir três diferentes tipos de água, como a água livre (umidade), água ligada por adsorção e a água de constituição (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

As argilas utilizadas são constituídas por minerais argilosos (majoritariamente caulinita, ilita e “solo”, ocasionalmente, pequenas quantidades de clorita e montmorilonita) e impurezas como quartzo, carbonatos, feldspatos, etc. Estas argilas possuem água reticular (grupos OH), em diferentes proporções, que se desprende progressivamente à medida que é aquecida em diferentes temperaturas segundo o tipo de mineral argiloso. Todas perdem grande parte da água reticular antes de 600 °C, como a ilita (350 e 600 °C), caulinita (400 e 525 °C) e a clorita (500 e 600 °C) (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

As ilitas perdem uma importante quantidade de água reticular a temperaturas inferiores a 350 °C. Todos os minerais argilosos completam a perda de água reticular entre 600 a 900 °C (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

De forma geral, pode-se representar a reação de desidroxilação como (Equação (2.1)):

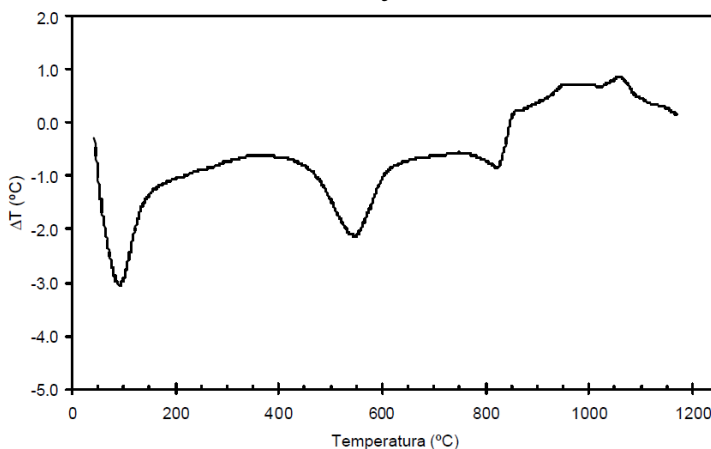


onde M representa um dos cátions como K, Mg, Fe, Ca e outros.

Depois da desidratação tem-se lugar a destruição do retículo cristalino e a formação de novas fases cristalinas e vítreas.

A Figura 2.3 mostra a análise térmica por ATD de uma massa de azulejo, onde pode-se perceber estas desidroxilações. Esta reação corresponde ao pico endotérmico do ATD situado a 530 °C (GARCIA TEN, 2005).

Figura 2.3 – Análise térmica diferencial (ATD) de uma composição de azulejo.



Fonte: Adaptado de Garcia Ten (2005).

A desidroxilação é uma reação endotérmica que ocorre em cerâmicas à base de caulim. Esta reação está ligada com a liberação de água quimicamente ligada a partir de cristais de caulinita e a mudança de caulinita à metacaulinita. É geralmente aceito que uma desidroxilação começa na temperatura de 450 °C. No entanto, alguns resultados experimentais mostram que o início da desidroxilação pode ser transferido para a temperatura de 420 °C. Quanto mais perfeita for a estrutura do mineral, mais elevada a temperatura de desidroxilação (ONDRUSKA, TRNÍK e MEDVED, 2011).

Segundo Ondruska, Trník e Medved (2011), considerando que em uma célula unitária de caulinita existem oito grupos OH<sup>-</sup> submetidos à alteração  $8OH^- \rightarrow 4H_2O(g) + 4O^{2-}$ , devido à liberação da água a

caulinita perde cerca de 14% da sua massa durante a desidroxilação. Como resultado, a massa específica de cristais de caulinita diminui de  $2,64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para  $2,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , enquanto que o aumento de porosidade é da ordem de 45% a 50%. Os autores determinaram também a difusividade do processo de desidroxilação (D) e a quantidade de água (g) gerada por unidade de volume destas amostras para diferentes temperaturas, com aquecimento isotérmico, conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Valores estimados para os parâmetros de transporte.

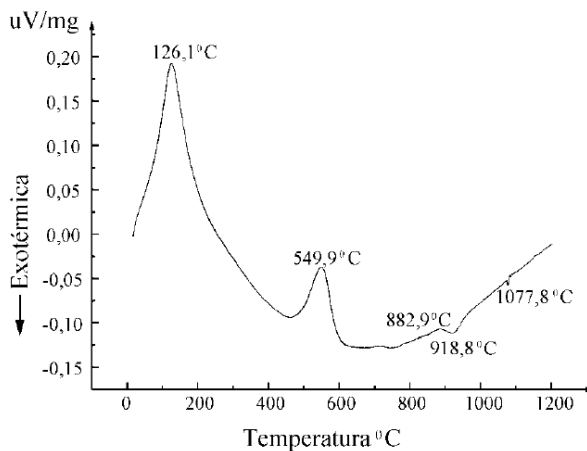
	Temperatura			
	450°C	500°C	550°C	600°C
D ( $\cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	3,61	5,73	16,8	25,7
g ( $\cdot 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,52	0,88	5,45	1,95

Fonte: Ondrusks, Trník e Medved, 2011.

A desidroxilação ocorre no contorno da fase e seu mecanismo inclui o transporte do grupo OH<sup>-</sup> para o contorno da fase, a reação dos grupos sobre a fronteira e o transporte de moléculas de água para a borda do cristal. A taxa de desidroxilação é determinada pelo processo mais lento, que é a difusão das moléculas de água entre as camadas da estrutura da caulinita. Assim, a desidroxilação é controlada pela difusão da água. A energia de ativação da desidroxilação para um grau de conversão de 0 a 65% é de 140 a 190  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dependendo do tamanho e dos defeitos dos cristais de caulinita (ONDRUSKA, TRNÍK e MEDVED, 2011).

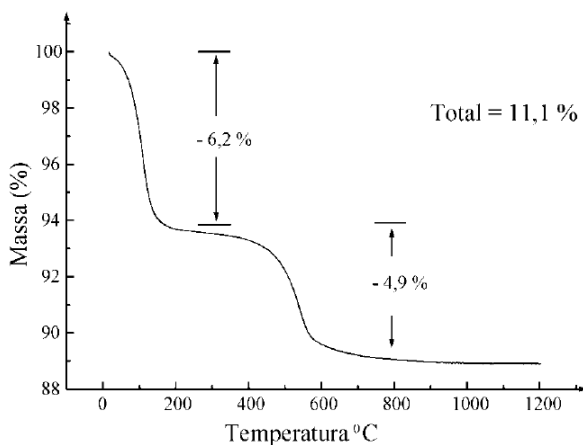
Ferrari *et al.* (2000) avaliaram as transformações que ocorrem nos revestimentos cerâmicos durante a etapa de queima e, utilizando uma análise térmica diferencial (ATD) e uma análise termogravimétrica (ATG), perceberam que a água é eliminada com uma absorção de calor (picos endotérmicos a 126,1 °C e 549,9 °C - Figura 2.4) e caracterizada pelas perdas de massa de 6,2% do início do aquecimento até a temperatura de 126,1 °C e 4,9% entre 400 °C e 549 °C demonstradas pela Figura 2.5. A primeira perda de massa é referente à água adsorvida necessária para o desenvolvimento da plasticidade na etapa de conformação dos revestimentos cerâmicos e a segunda perda de massa está relacionada com a água quimicamente ligada a estrutura do argilomineral constituinte.

Figura 2.4 – Curva termodiferencial da massa do corpo do revestimento cerâmico.



Fonte: Adaptado de Ferrari *et al.* (2000).

Figura 2.5 – Curva termogravimétrica da massa do corpo do revestimento cerâmico.



Fonte: Adaptado de Ferrari *et al.* (2000).

Kristóf *et al.* (1985) estudaram a desidroxilação de minerais argilosos como a pirofilita, illita e muscovita usando um detector seletivo contínuo de água, além das análises de TG, DTG e ATD. Os autores mostram que estas desidroxilações são complexas, pois existem diversos

estágios onde estes minerais liberam os íons OH e a estrutura de cada mineral interfere nesta liberação, além da própria temperatura.

Boy e Böhme (1981) notaram que as curvas termogravimétricas obtidas em condições não-isotérmicas são amplamente utilizadas para o estudo da cinética de reações em estado sólido, mas nem todos os problemas decorrentes da determinação dos parâmetros cinéticos foram resolvidos, apresentando um número limitado de modelos cinéticos para descrever a velocidade de reação. Desta forma, propuseram determinar os parâmetros cinéticos através de uma otimização não-linear, utilizando uma dispersão residual como critério de otimização, obtendo, assim, melhores ajustes da curva de conversão entre os resultados teóricos e experimentais.

Slovák (2001) propôs um método de regressão não-linear direta da equação cinética para o cálculo simultâneo da energia de ativação, fator de frequência e ordem da reação para uma única curva termogravimétrica. Este método de cálculo foi utilizado para calcular os parâmetros cinéticos a partir de curvas experimentais e simuladas para a oxidação de grafite e decomposição de  $Mg(OH)_2$ , sendo comparados com os métodos tradicionais. Para Slovák (2001), este método parece ser melhor do que os tradicionais, pois além de reproduzir os resultados experimentais com maior aproximação, é possível determinar os parâmetros cinéticos de reações que se sobrepõem, como no trabalho apresentado por Boy e Böhme (1981).

#### **2.2.2.2 Cinética de desidratação e desidroxilação dos argilominerais**

Esta revisão bibliográfica torna-se importante para a realização deste estudo, pois norteia e auxilia na avaliação da determinação dos parâmetros cinéticos e mecanismos de reação em estado sólido de acordo com o tipo de argilominerais que compõem os revestimentos cerâmicos porosos, já que este tipo de material é composto majoritariamente de caulinita e illita. Logo, tem-se a necessidade de conhecer que variáveis podem interferir na perda de massa destes componentes durante a etapa de aquecimento da operação de queima. Estas informações serão utilizadas durante a etapa de simulação numérica da desidroxilação dos argilominerais.

A cinética clássica de reações químicas tem estado principalmente preocupada com as reações homogêneas e não pode ser aplicada para muitos fenômenos de interesse particular em cerâmica, mas isto fornece a compreensão das taxas dos fenômenos, onde as taxas de reação são frequentemente classificadas como o número de

moléculas ou átomos que participam formalmente da reação (KINGERY, BOWEN e UHLMANN, 1975), mas atualmente isto não é mais aplicável, já que trata-se de uma referência muito antiga. Ainda segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1975), para reações mais complexas que consistem em várias etapas elementares consecutivas envolvendo espécies diferentes e para reações heterogêneas em geral, a molecularidade e a ordem da reação são bastante diferentes e a caracterização da ordem da reação é um método puramente empírico.

Segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1975), a cinética de reação da desidroxilação da caulinita é controlada pela difusão do íon hidroxila (OH) no grão e não pela reação heterogênea de decomposição na superfície. Portanto, a cinética é controlada pela difusão no sólido, no que resulta numa taxa de reação parabólica.

Mikhail, Guindy e Hanafi (1979) estudaram a cinética de desidratação isotérmica de dois minerais argilosos, atapulgita e vermiculita, em vácuo e na presença de vapor de água a pressão constante, comparando com amostras de minerais argilosos de camadas estruturadas com um segundo tipo de vermiculita, uma montmorilonita e uma illita. O mecanismo de desidratação identificado foi o interfacial, onde a difusão desempenha um papel dominante e é conhecido como difusão ativada. A cinética de desidratação dos minerais argilosos estudados foi de primeira ordem. A energia de ativação encontrada para a atapulgita e para a vermiculita foi de 13 a 21 kJ·mol<sup>-1</sup>, independentemente do tipo de atmosfera utilizada nos estudos. Para os demais minerais argilosos a energia de ativação foi afetada pela presença de vapor de água, ficando em torno de 51 a 64 kJ·mol<sup>-1</sup>.

Cabrera e Eddleston (1983) avaliaram a precisão de vários métodos para determinar os parâmetros cinéticos e a sua sensibilidade para detecção do mecanismo de desidroxilação da caulinita. Uma comparação foi feita entre doze equações teóricas de mecanismos usados frequentemente. Os resultados demonstraram que é possível determinar o grau de cristalinidade da caulinita através dos parâmetros cinéticos e também que a desidroxilação da caulinita segue uma reação de segunda ordem.

Prodanović, Zivković e Dumić (1989) usaram o método da análise térmica diferencial (ATD) e a aproximação de Kissinger (equação para determinar a energia de ativação) para avaliar a cinética de desidroxilação e multização de uma amostra de caulim. A aproximação de Kissinger utilizada neste estudo está apresentada na Equação (2.2):

$$\ln\left(\frac{\theta}{T_m^2}\right) = C_1 - \frac{E_A}{RT_m} \quad (2.2)$$

onde “ $E_A$ ” é a energia de ativação, “ $R$ ” é a constante dos gases ideais, “ $T_m$ ” é o pico de temperatura, “ $\theta$ ” é a taxa de aquecimento e “ $C_1$ ” é a constante de integração. A energia de ativação da desidroxilação da caulinita, da amostra de caulim, foi determinada como sendo igual a 178 kJ·mol<sup>-1</sup> e, segundo os autores, isto indica a existência de resistências relativamente elevadas que se encontram presentes durante a quebra das ligações estruturais da caulinita, bem como a resistência à difusão de moléculas de água através da camada laminar gasosa de vapor d’água. Estimou-se, a partir do difratograma, que a amostra de caulim tem uma estrutura moderadamente defeituosa e que a energia de ativação determinada da multização da caulinita de 487 kJ·mol<sup>-1</sup> não representa o real estado de sua estrutura. Supõe-se que 1,21% de CaO presente na amostra de caulim, como um componente natural, provoca um decréscimo adicional na energia de ativação. As características físico-químicas do cálcio (II) influenciam no processo de transformação da meta-caulinita para mulita através do espinélio AlSi, de tal maneira que diminui a energia de ativação da multização do sistema, da mesma forma que outros íons presentes como o magnésio.

Killingley e Day (1990) coletaram informações importantes sobre a cinética de desidroxilação de argilas, como as montmoriloníticas e caulínicas, contidas numa área que contém xisto betuminoso a fim de fornecer informações de valor para o projeto do processamento do xisto betuminoso. Utilizaram uma técnica alternativa para acompanhar a perda de massa das amostras dos minerais argilosos através da perda de água real e não apenas pela perda de massa. Esta técnica possui uma vantagem de que os resultados não são afetados pelos vestígios de outros minerais nas argilas, que produz materiais voláteis em alguma faixa de temperatura, causando erros desproporcionais na análise termogravimétrica. Os resultados apontaram que a desidroxilação da montmorilonita e da caulinita ocorreram em faixas similares de temperatura, entre 250 °C a 700 °C e 280 °C a 600 °C, respectivamente. A baixa temperatura de decomposição da montmorilonita sugere a substituição do ferro pelo alumínio no “cristal lattice” (uma estrutura nontronita). A desidroxilação da caulinita é melhor representada pela cinética de segunda ordem (para pelo menos 90% da reação), conforme a Equação (2.3) na sua forma integrada. A cinética de desidroxilação da



montmorilonita melhor se ajustou a uma reação em uma esfera controlada pela difusão (mecanismo D(3), dado pela Equação (2.4) na forma integrada) para 80% da reação. As energias de ativação para as desidroxilações da caulinita e montmorilonita foram determinadas como  $145 \pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $99 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente.

$$\left[ \frac{1}{(1-X)} \right] - 1 = kt \quad (2.3)$$

$$\left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right]^2 = \frac{kt}{r^2} \quad (2.4)$$

Güler e Sarier (1990) estudaram os efeitos da utilização de ácido sulfúrico para ativar uma amostra de montmorilonita sobre os parâmetros cinéticos na desidratação, combustão da matéria orgânica e desidroxilação do mineral argiloso, comparando com o mineral sem tratamento. A Equação (2.5) descreve a cinética estudada pelos autores:

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (2.5)$$

onde  $dX/dt$  é a taxa de decomposição,  $X$  é a fração reagida,  $n$  é a ordem da reação e  $k$  é a constante de reação dada pela lei de Arrhenius. Os autores definiram que a reação é de primeira ordem baseados em outros estudos.

Mesmo com o ataque com ácido sulfúrico, as amostras de montmorilonita ativada e natural apresentaram 4 etapas de decomposição muito parecidas pela análise termogravimétrica e termodiferencial. A primeira foi a desidratação, a segunda foi a combustão da matéria orgânica, a terceira e quarta foram a desidroxilação da montmorilonita. Com estas análises foi possível determinar as energias de ativação de cada etapa, apresentando valores muito parecidos, conforme apresentado na Tabela 2.2 (GÜLER E SARIER, 1990).

Tabela 2.2 – Energias de ativação das amostras de montmorilonita natural e com ativação ácida.

Mineral argiloso	Intervalo de temperatura (K)	Energia de ativação (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de regressão	Reação
Montmorilonita natural	303 - 418	14,72	0,97	Desidratação
	418 - 723	-6,43	0,98	Combustão
	723 - 853	9,80	0,99	Desidroxilação
Monimorilonita ativação ácida	853 - 963	50,74	0,98	Desidroxilação
	303 - 433	16,63	0,99	Desidratação
	433 - 738	-4,99	0,97	Combustão
	738 - 863	9,98	0,98	Desidroxilação
	863 - 993	13,00	0,99	Desidroxilação

Fonte: Güler e Sarier, 1990.

Levy e Hurst (1993) avaliaram a cinética de desidroxilação de caulinita e esmectita em condições isotérmicas e não-isotérmicas em função da pressão de vapor de água e da temperatura com a presença de nitrogênio. Os resultados apontam que para a caulinita a reação de desidroxilação foi melhor representada pela cinética de segunda ordem sob as condições isotérmicas e não-isotérmicas em nitrogênio seco. Os valores para a energia de ativação e fator de frequência em condições isotérmicas foram de 208 kJ·mol<sup>-1</sup> e 3,0·10<sup>13</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente. Para as condições não-isotérmicas estes valores foram de 163 kJ·mol<sup>-1</sup> e 2,0·10<sup>12</sup> min<sup>-1</sup>. O aumento da pressão de vapor de água promoveu um aumento marcante na temperatura de desidroxilação da caulinita e uma diminuição do range da temperatura de desidroxilação destas argilas, além de aumentar significativamente os valores da energia de ativação e do fator de frequência. Os resultados para a esmectita apontam que a reação de desidroxilação foi melhor representada pelo modelo de difusão de Ginstling-Brounshtein sob as condições isotérmicas e não-isotérmicas em nitrogênio seco. Os valores para a energia de ativação e fator de frequência em condições isotérmicas foram de 99 kJ·mol<sup>-1</sup> e 3,2·10<sup>5</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente. Para as condições não-isotérmicas estes valores foram de 83 kJ·mol<sup>-1</sup> e 1,0·10<sup>7</sup> min<sup>-1</sup>. Os efeitos da pressão de vapor são ainda maiores e as curvas termogravimétricas, para pressões de vapor maiores que 5 kPa, apontam para a ocorrência da desidroxilação em dois estágios.

Ortega *et al.* (1993) aplicaram a análise da taxa de transformação controlada pelo gás liberado no estudo da desidratação e desidroxilação

da caulinita em baixos gradientes de pressão e temperatura nas amostras avaliadas. Estudaram nove tipos de cinéticas para determinar os parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial ou fator de frequência dentro de um intervalo de -30 °C a 1000 °C. O mecanismo que apresentou os melhores resultados foi o de difusão tridimensional, D3, onde a energia de ativação para a desidroxilação da caulinita foi de  $145 \pm 9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Prodanović, Zivković e Radosavljević (1997) determinaram os parâmetros cinéticos dos processos de desidroxilação e multização durante o aquecimento não isotérmico de uma halloisita para diferentes taxas de aquecimento. O valor calculado para a energia de ativação do processo de desidroxilação da halloisita foi de  $169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estando em acordo com os dados da literatura. A energia de ativação para o processo de multização da halloisita é de  $715 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Saikia *et al.* (2002) estudaram a cinética de desidroxilação do caulim na presença de lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de petróleo. Foram avaliados nove mecanismos de reação em estado sólido para analisar os dados obtidos na faixa de temperatura de 450 °C a 750 °C. O mecanismo de nucleação aleatória é o principal processo de decomposição para o caulim puro e com misturas com o lodo de ETE para temperaturas entre 450 °C e 600 °C. Para as temperaturas mais elevadas (600 °C a 750 °C) a decomposição térmica da mistura de caulim com o lodo da ETE ocorre no limite de fase com uma simetria cilíndrica. A decomposição térmica do lodo segue um processo de difusão tridimensional e ocorre no limite de fase com simetria esférica. Os parâmetros cinéticos seguem o efeito de compensação cinética.

Monteiro e Vieira (2004) estudaram a sinterização em estado sólido de cerâmicas vermelhas em baixas temperaturas a partir de um modelo de partículas na forma de disco com espessura nanométrica. Este modelo simulou os mecanismos de consolidação que ocorrem em materiais cerâmicos muito plásticos formados com partículas de argilas muito finas, determinando, assim, os tempos de sinterização. Perceberam que a sinterização em estado sólido para a caulinita por contato da área superficial está prevista para começar acima de 400 °C, onde a completa desidratação e a ativação das ligações de oxigênio associadas à formação de metacaulinita pela desidroxilação devem favorecer a fixação de superfície entre as partículas. Assim, sugere-se que uma contribuição eficaz para a sinterização em estado sólido de

partículas de argila por fixação direta na superfície deve ser atingida no final da transformação da metacaulinita em 600 °C.

Ptáček *et al.* (2010a) analisaram isotermicamente a cinética de decomposição da caulinita através de um estudo termogravimétrico (ATG). A função do modelo cinético do processo e os parâmetros cinéticos importantes, como a energia de ativação global ( $E_A$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$  ou  $k_0$ ), foram avaliados a partir de uma série de análises termogravimétricas no intervalo de temperatura de 370 °C a 500 °C. O processo de linearização dos dados medidos indica que a desidroxilação da caulinita e a formação de metacaulinita até a temperatura de 410 °C é controlada pela velocidade de reação química de segunda ordem. O fator global de energia de ativação e o fator de frequência da desidroxilação foram determinados como  $257 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $1,9\cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$ . Acima de 410 °C, a decomposição térmica da caulinita corresponde a uma reação de terceira ordem com valor da energia de ativação da ordem de  $202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e do fator pré-exponencial de  $2,9\cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Ptáček *et al.* (2010b) realizaram uma análise cinética não-isotérmica da decomposição térmica da caulinita pela técnica de Análise de Gás Efluente simultaneamente com a análise termogravimétrica (ATG) utilizando um caulim lavado como amostra. A técnica de Análise de Gás Efluente fornece a possibilidade de distinguir dois processos simultâneos: a queima de impurezas orgânicas e a desidroxilação da caulinita. A formação de vapor d'água retarda a combustão de compostos orgânicos no caulim e o intervalo de temperatura do processo é aumentado. Pelo contrário, a influência da queima de substâncias orgânicas durante a desidroxilação não é detectável devido ao seu baixo teor na amostra utilizada. A desidroxilação da caulinita é controlada pela taxa de reação de terceira ordem. A energia de ativação global e o fator de frequência correspondem a  $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $2,21\cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

Ptáček *et al.* (2011) estudaram a decomposição térmica da caulinita pela técnica de termogravimetria diferencial (DTG) em condições não-isotérmicas. As amostras utilizadas foram de um caulim lavado industrialmente com alto teor de caulinita e foram calcinadas usando taxas de aquecimento de 1 a 40  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Sob estas condições foram determinados a energia de ativação e o fator de frequência, parâmetros da cinética de desidroxilação da caulinita pelo método de Kissinger como sendo  $195\pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $(8,58\pm 0,33)\cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. O expoente de Avrami do processo foi estimado

utilizando os modelos cinéticos empíricos de Kissinger e a equação de Carne (Equação 2.6):

$$\frac{d \ln \theta}{d(1/T_p)} = - \frac{E_A}{nR} \quad (2.6)$$

onde  $\theta$  é a taxa de aquecimento ( $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $T_p$  é a temperatura do pico da derivada da perda de massa no tempo,  $E_A$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $n$  é o expoente de Avrami.

Hirono e Tanikawa (2011) tiveram que analisar a desidroxilação de minerais de mica, mais especificamente a illita-muscovita, e verificaram que as reações de desidroxilação seguiram dois mecanismos, onde inicialmente obtiveram um bom ajuste para o mecanismo de nucleação dimensional, com  $n = 0,5$  de acordo com a equação de Avrami-Erofeev, seguido do mecanismo de difusão bidimensional.

Ptáček *et al.* (2013) mostraram que a ordem estrutural da caulinita é um fator importante e apresenta um efeito substancial sobre os processos que ocorrem durante o tratamento térmico do caulim. A influência da ordem estrutural no processo de desidroxilação foi investigada simultaneamente por termogravimetria e análise térmica diferencial (ATG-DTA). A análise térmica foi realizada nas amostras com a ordem estrutural reduzida por um processo de moagem. A energia de ativação aparente do processo de desidroxilação diminuiu exponencialmente com a redução da ordem estrutural. A extrapolação dos dados experimentais leva a estimativa da energia de ativação aparente de  $76,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e do fator de frequência de  $0,12 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  relacionados à forma completamente desordenada da estrutura da caulinita, enquanto a forma ordenada mostra a energia de ativação aparente de  $216,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e o fator de frequência de  $9,26 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . As relações entre as características, tais como o padrão de infravermelho do material tratado, o grau de ordem estrutural e a energia de ativação aparente foram estabelecidos.

Gasparini *et al.* (2013) avaliaram a cinética de desidroxilação da caulinita de um caulim industrial SI-K da Alemanha através das técnicas de termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios-X e espectroscopia de FTIR de reflectância total atenuada (ATR-FTIR). As amostras foram submetidas às temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C em diferentes tempos de aquecimento a fim de seguir a evolução do processo de desidroxilação até sua conclusão. O processo de desidroxilação foi seguido pelo monitoramento da perda de massa

gradual e a correspondente diminuição da intensidade dos picos mais significativos tanto em termos de padrões de difração (desaparecimento dos picos de caulinita) e os espectros de ATR-FTIR (desaparecimento e alterações nas bandas de OH e Si/O/Al). A análise cinética foi realizada usando o método de Avrami com base na perda de massa das amostras e as alterações nas intensidades dos picos da difração de raio-X e ATR-FTIR sob condições isocinéticas. Os valores da energia de ativação obtidos na faixa de temperatura de 500 a 600 °C estão entre os valores de 127 e 139 kJ·mol<sup>-1</sup>.

Os parâmetros apresentados nestes subcapítulo auxiliaram no direcionamento das técnicas mais utilizadas para determinação dos parâmetros cinéticos da desidroxilação da caulinita. Os mecanismos de reação mais comuns que foram encontrados são os de primeira e segunda ordem. Estes mecanismos foram utilizados para determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial das amostras utilizadas nestes estudo.

### 2.2.2.3 Cinética da decomposição dos carbonatos e matéria orgânica

#### a) Carbonatos

Os carbonatos apresentam reações de decomposição a diferentes temperaturas com desprendimento de CO<sub>2</sub>. Esta decomposição ocorre entre 800 e 900 °C. Nas massas a base de aluminossilicatos nota-se que sua decomposição se acelera e forma progressivamente a wollastonita, a gelenita e a anortita em massas cálcicas e diopsídio em dolomitas. Os carbonatos ferrosos se decompõem a óxido de ferro em temperatura acima de 370 °C e a alta temperatura formam a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985). Esta transformação pode ser observada na análise térmica diferencial da Figura 2.4 na temperatura de 790 °C (GARCIA TEN, 2005).

O carbonato de cálcio decompõe-se de acordo com a reação (Equação (2.7)):

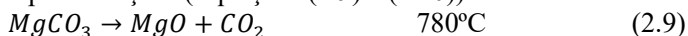


Como as partículas de carbonato são pequenas, a reação pode ser completa e o óxido de cálcio reage posteriormente com outros componentes da massa para resultar em aluminossilicato de cálcio, como a wollastonita (CaO·SiO<sub>2</sub>), gelenita (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) e a anortita (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>). Caso as partículas sejam de tamanho maior,

a reação de decomposição pode ser incompleta ou todo o óxido formado não se combine com o aluminossilicato, podendo posteriormente sofrer uma hidratação (Equação (2.8)) (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985):



As dolomitas, ou seja, carbonatos duplos de cálcio e magnésio, apresentam uma decomposição dupla em 780 °C e 900 °C, conforme apresentado pelas reações (Equações (2.9) e (2.10)):



O MgO por sua vez pode reagir com outros componentes da massa para formar o diopsídio ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

### a.1) Cinética da decomposição de carbonato de cálcio

Gallagher e Johnson Jr. (1973) estudaram a influência de diversos fatores experimentais na decomposição térmica do  $\text{CaCO}_3$  e observaram que, ao aumentar a velocidade de aquecimento e a quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , ocorre uma diminuição na energia de ativação do sistema. Este comportamento está relacionado com a atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  em virtude da decomposição do sal, mas ao diminuir a velocidade de aquecimento e a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  tem-se uma menor pressão deste gás e, por consequência, deveria ocorrer uma diminuição na energia de ativação, contrariando o que foi observado experimentalmente. Também foram analisadas a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  em diferentes atmosferas (hélio, nitrogênio e argônio) e esta tem influência direta, pois a condutividade térmica dos gases influencia significativamente no transporte de energia para as partículas de  $\text{CaCO}_3$ .

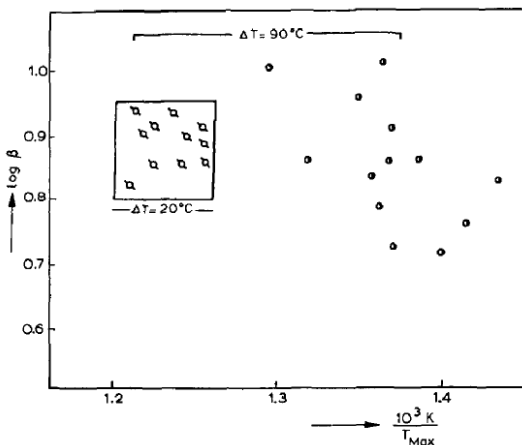
Com os estudos de Gallagher e Johnson Jr. (1973), Criado e Trillo (1975), Criado, Garcia e Morales (1976) concluíram que a dependência existente entre a decomposição térmica do  $\text{CaCO}_3$  e a atmosfera em que a amostra está inserida estão relacionadas com a resistência do meio à difusão do  $\text{CO}_2$  gerado pela reação. A difusividade de um gás no outro é inversamente proporcional à raiz quadrada do peso molecular do gás. Assim, a efetividade destes no transporte de  $\text{CO}_2$  fora da zona de reação aumentará no sentido do hélio > nitrogênio > argônio.

Carrizosa *et al.* (1978) estudaram a influência da velocidade de aquecimento e da quantidade de  $\text{CaCO}_3$  em dois novos tipos de

atmosferas, sendo uma a vácuo e outra com presença de  $\text{CO}_2$ , já que o  $\text{CO}_2$  é o gás resultante da reação de decomposição. Desta forma, avaliaram os efeitos sobre a energia de ativação da reação de decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Os resultados apontam que a maior influência na energia de ativação está na presença do  $\text{CO}_2$  proveniente da reação de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e não no transporte térmico, como mencionado pelos outros autores.

Price *et al.* (1985) avaliaram a cinética de decomposição do carbonato de cálcio através de uma análise térmica de espectrometria de massa em condições não-isotérmicas, utilizando uma pequena amostra de carbonato de cálcio e a remoção rápida do  $\text{CO}_2$  produzido pela reação com o objetivo de minimizar a interação entre o gás e o material residual da reação. Verificaram que a temperatura máxima onde ocorreu a máxima taxa de produção de  $\text{CO}_2$  a uma taxa de aquecimento flutuou durante um intervalo de 20 °C. Após ensaios realizados após 12 meses, esta faixa de flutuação passou para 90°C, conforme a Figura 2.6.

Figura 2.6 –  $\text{CO}_2$  produzido a partir do carbonato de cálcio nos experimentos iniciais ( $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ ) e após 12 meses ( $\Delta T = 90^\circ\text{C}$ ).



Fonte: Prince *et al.*, 1985.

Com isto Price *et al.* (1985) evidenciaram que a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio, no vácuo, é controlada por dois fatores principais, como o envelhecimento e a extensão da água adsorvida quimicamente. Os diferentes valores para os parâmetros



cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) foram obtidos utilizando um mecanismo de decaimento de primeira ordem.

Salvador, Calvo e Aparicio (1989) avaliaram os efeitos das variáveis experimentais, como o tamanho da amostra (quantidade em massa), o tamanho da partícula, a velocidade dos gases resultantes e a estrutura cristalina dos minerais portadores de carbonato de cálcio. Os minerais utilizados para este estudo foram a calcita e a aragonita, diferenciando-se pela sua estrutura cristalina. Os experimentos foram realizados com diferentes taxas de aquecimento, sendo de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 K·min<sup>-1</sup>. Os resultados mostram que o modelo cinético que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de reação de fronteira bidimensional para geometria cilíndrica. Num dos experimentos onde as condições das variáveis em estudo foram as mesmas para os dois minerais, pode-se determinar e comparar os valores da energia de ativação, verificando que para a calcita foi de 26,43 kcal·mol<sup>-1</sup> e para a aragonita foi de 20,85 kcal·mol<sup>-1</sup>, demonstrando que a diferença está na estrutura cristalina das amostras.

Criado *et al.* (1995) estudaram a influência da pressão parcial de CO<sub>2</sub> sobre a cinética de decomposição térmica do carbonato de cálcio. Demonstraram que é possível obter parâmetros cinéticos significativos e confiáveis a partir de experimentos isotérmicos e não-isotérmicos, considerando que o termo que relaciona a pressão parcial do CO<sub>2</sub> seja considerado na equação cinética do estudo. O mecanismo cinético para reações em estado sólido utilizado foi o de reação controlada no contorno da fase (volume de contração, R3). Os valores obtidos para a energia de ativação e fator pré-exponencial dos experimentos estão apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.3 – Os parâmetros cinéticos para a decomposição do carbonato de cálcio sob diferentes pressões parciais de CO<sub>2</sub>.

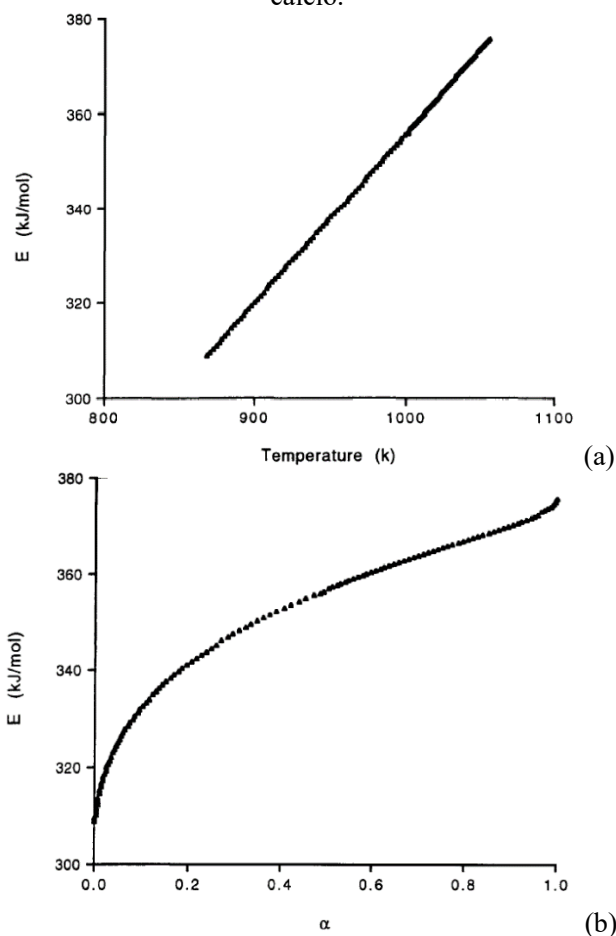
Método	p (kPa)	E <sub>A</sub> (kJ·min <sup>-1</sup> )	ln A (min <sup>-1</sup> )
Não-isotérmico	1,3	187	21,2
	2,7	196	21,6
	12,0	188	18,8
	20,0	195	19,7
Isotérmico	20,0	187	21,7

Fonte: Criado *et al.*, 1995.

Dollimore, Tong e Alexander (1996) elaboraram um método para determinar os parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius, a energia de

ativação ( $E_A$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$  ou  $k_0$ ) para a decomposição do carbonato de cálcio. Este método se mostrou bastante confiável para as análises diferencial e integral dos modelos cinéticos para reações em estado sólido em função do grau de conversão do carbonato de cálcio. Foi avaliado ainda que a energia de ativação mostrou-se dependente tanto da temperatura como do grau de conversão do carbonato de cálcio, conforme apresentado pela Figura 2.7.

Figura 2.7 – Valores da energia de ativação em função da temperatura: (a) no centro da amostra e do grau de conversão (b) do carbonato de cálcio.



Fonte: Dollimore, Tong e Alexander, (1996).

L'vov (2002) realizou uma abordagem física para a interpretação dos mecanismos e da cinética de decomposição térmica de sólidos aplicando esta investigação nos mecanismos de decomposição dos carbonatos de Ag, Cd, Zn, Mg, CaMg, Ca, Sr e Ba. Esta investigação consistiu em comparar os dados experimentais da literatura sobre os parâmetros cinéticos com os valores teóricos calculados com base na abordagem física, utilizando os parâmetros energia de ativação e temperatura inicial de decomposição correspondente a pressão parcial de CO<sub>2</sub> liberado. O efeito do auto-resfriamento sobre os resultados experimentais de ambos os parâmetros foi examinado e, em particular, a decomposição do CaCO<sub>3</sub> na presença de CO<sub>2</sub> é mais afetada.

Garcia-Ten (2005) estudou a cinética de decomposição térmica do CaCO<sub>3</sub> em diversas situações, desde as partículas puras até em uma massa de revestimento cerâmico em diferentes condições de processamento. Ficou demonstrado que a cinética de decomposição do CaCO<sub>3</sub>, em condições isotérmicas, é comandada inicialmente apenas pela reação química, isto ocorrendo para as conversões mais baixas ( $X < 0,5$ ) sendo representada pela Equação (2.11) (GARCÍA-TEN, 2005; ESCARDINO, GARCÍA-TEN e SORIANO, 2006; ESCARDINO *et al.*, 2013).

$$\frac{dX_L}{dt} = \left( \frac{1}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_c \cdot (c_B^{L0})^{\frac{1}{3}} \cdot (1 - X_L)^{\frac{1}{3}} - c_Q^c}{\frac{K_c \cdot S_S}{k \cdot S_i^L}} \right] \quad (2.11)$$

Mas a partir deste valor do grau de conversão, a cinética é influenciada, além da reação química, pela difusão do CO<sub>2</sub> até a superfície da placa cerâmica e da superfície para o gás da atmosfera do forno. Esta cinética é controlada pela Equação (2.12) (GARCIA-TEN, 2005; ESCARDINO, GARCÍA-TEN e SORIANO, 2006; ESCARDINO *et al.*, 2013).

$$\frac{dX_L}{dt} = \left( \frac{1}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_c \cdot (c_B^{L0})^{\frac{1}{3}} \cdot (1 - X_L)^{\frac{1}{3}} - c_Q^c}{\frac{K_c \cdot S_S}{k \cdot S_i^L} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot D^L}} \right] \quad (2.12)$$

Nas Equações (2.11) e (2.12), os termos são:

$X_L$ : grau de conversão de CaCO<sub>3</sub> contido na placa cerâmica

$c_B^{L0}$ : concentração molar inicial de carbonato na placa cerâmica (kmol de carbonato/m<sup>3</sup>)

$c_Q^G$ : concentração molar de CO<sub>2</sub> na fase gasosa (kmol/m<sup>3</sup>)

$D^L$ : difusividade efetiva do CO<sub>2</sub> através da estrutura porosa da placa cerâmica (m<sup>2</sup>/min)

$K_c$ : constante de equilíbrio da reação química de decomposição do carbonato de cálcio (kmol/m<sup>3</sup>)

$k$ : constante de velocidade da reação direta de decomposição (kmol<sup>2/3</sup>/(m·min))

$L$ : espessura da placa cerâmica (m)

$S_S$ : área da seção transversal da placa cerâmica (m<sup>2</sup>)

$S_i^L$ : área da interface da reação (m<sup>2</sup>)

$t$ : tempo transcorrido desde o começo do processo de decomposição (min).

Nas Equações (2.11) e (2.12) as variáveis  $K_c$ ,  $k$  e  $D^L$  dependem exponencialmente da temperatura de operação (K).

Quando o tratamento térmico é realizado em condições não isotérmicas, a velocidade de aquecimento constante ( $\alpha$ ) pode ser definido como (Equação (2.13)):

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \quad (2.13)$$

Multiplicando o primeiro termo das Equações (2.11) e (2.12) por  $dt/dT$  e o segundo termo por  $\alpha^{-1}$ , tem-se as Equações (2.14) e (2.15) (GARCIA-TEN, 2005; ESCARDINO, GARCÍA-TEN e SORIANO, 2006; ESCARDINO *et al.*, 2012):

$$\frac{dX_L}{dT} = \left( \frac{1}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_c \cdot (c_B^{L0})^{\left(\frac{1}{3}\right)} \cdot (1 - X_L)^{\left(\frac{1}{3}\right)} - c_Q^G}{\frac{K_c \cdot S_S}{k \cdot S_i^L}} \right] \cdot \alpha^{-1} \quad (2.14)$$

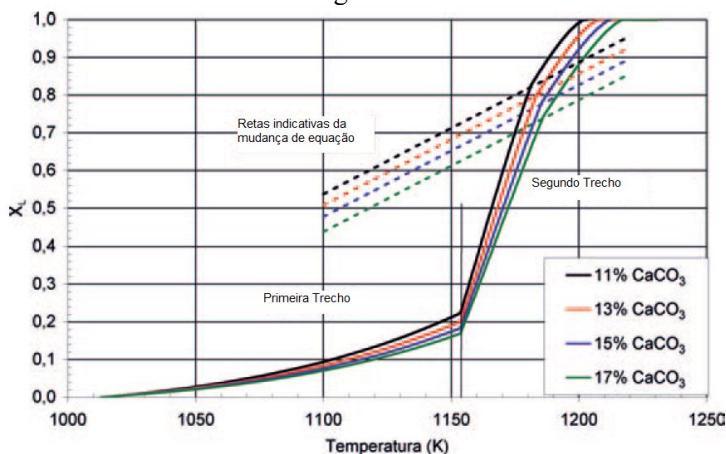
$$\frac{dX_L}{dT} = \left( \frac{1}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_c \cdot (c_B^{L0})^{\left(\frac{1}{3}\right)} \cdot (1 - X_L)^{\left(\frac{1}{3}\right)} - c_Q^G}{\frac{K_c \cdot S_S}{k \cdot S_i^L} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot D^L}} \right] \cdot \alpha^{-1} \quad (2.15)$$

Desta forma, integrando-se as Equações (2.14) e (2.15) pode-se avaliar o grau de conversão com a temperatura quando o tratamento térmico é realizado a velocidades de aquecimento constantes (GARCIA-

TEN, 2005; ESCARDINO, GARCÍA-TEN e SORIANO, 2006; ESCARDINO *et al.*, 2012).

A Figura 2.8 mostra a evolução do grau de conversão em função da temperatura, expressa em Kelvin, para peças com diferentes conteúdos de carbonato de cálcio ao longo de um ciclo de queima. Também é apresentado, em traços descontínuos, as linhas que representam a troca de equação durante a integração. Estas linhas dependem da temperatura e do conteúdo inicial de carbonato na peça. Pode-se perceber que a decomposição do carbonato de cálcio começa acima de 1000 K (727 °C), durante o primeiro trecho do ciclo de queima, atingindo no final do mesmo um valor de  $X$  próximo de 0,2 (GARCIA-TEN, 2005; ESCARDINO, GARCÍA-TEN e SORIANO, 2006; ESCARDINO *et al.*, 2012).

Figura 2.8 – Evolução do grau de conversão com a temperatura da peça ao longo do forno.



Fonte: ESCARDINO, GARCÍA-TEN e SORIANO, (2006) e ESCARDINO *et al.*, 2012.

## b) Matéria orgânica

Segundo os diversos autores citados no trabalho de Johnson *et al.* (1988), a matéria orgânica pode ter diversas formas de ocorrência em matérias-primas argilosas, mas a mais importante é na forma natural, já que são extraídas da natureza. Estas matérias-primas podem conter de 1% de matéria orgânica para as argilas residuais e até 17% para as

argilas secundárias. Uma fonte de ocorrência natural de material orgânico em argilas é o carvão mineral ou substâncias semelhantes. Caulins, que são argilas sedimentares compostas principalmente por caulinita, ocorrem em associação com camadas de lignito, um carvão marrom imaturo intermediário entre a turfa e o carvão betuminoso. Argilas refratárias também são encontradas entre as camadas de carvão betuminoso, podendo ser contaminadas durante a sua extração.

Malkawi, Alawneh e Abu-Safaqah (1999) comentam que a matéria orgânica depositada nos solos consiste por misturas complexas de vegetais e animais em decomposição contínua em diferentes graus, por substâncias processadas por meios biológicos ou químicos e secreções de plantas e animais, sendo as plantas a fonte primária da matéria orgânica no solo e, portanto, nas argilas utilizadas na indústria cerâmica.

A matéria orgânica sofre uma decomposição gradual, em atmosfera oxidante, entre as temperaturas de 300 °C e 900 °C. As partículas de carbono reagem durante a queima das argilas para resultar em dióxido de carbono e, em alguns casos, em monóxido de carbono, dependendo da quantidade de oxigênio presente na atmosfera do forno e do tempo de exposição da peça ao calor. (NAVARRO, ALBARO e FUSTER, 1985).

Cava *et al.* (1998) afirmaram que os revestimentos cerâmicos produzidos por monoqueima, através de ciclos de queima cada vez mais rápidos, são mais susceptíveis ao aparecimento de um defeito conhecido como “coração negro”. Este defeito ocorre quando a matéria orgânica e outras substâncias oxidáveis não são totalmente consumidas durante a etapa de queima, em virtude da dificuldade de difusão do oxigênio para o interior das placas cerâmicas. Para eliminar a ocorrência deste defeito, foi criada uma atmosfera rica em oxigênio no forno.

Maritan *et al.* (2006) avaliaram a influência do tipo de atmosfera de queima, do tipo de taxa de aquecimento e do tempo de permanência na temperatura máxima de queima de argilas ricas em matéria orgânica e verificaram que a cinética de reação e difusão dos componentes gasosos é lenta na escala de tempo do processo de queima do material cerâmico. Em uma atmosfera redutora com taxa de aquecimento rápida e tempo de patamar curto, o material cerâmico apresentou uma coloração de escura para cinza escuro até uma temperatura de 700 °C. Ocorreu a formação de espinélio em 700 °C e formação de ferro metálico em 950 °C. Já em uma atmosfera oxidante com taxa de aquecimento lenta e longo tempo de patamar, o material apresentou uma superfície avermelhada e em seu interior um núcleo negro, conhecido

como “coração negro” em temperaturas de 800 °C. Nesta temperatura apresentou a formação de hematita na camada superficial. Em 850 °C ocorreu a formação de espinélio e em 1050 °C a formação de ferro metálico no núcleo negro. Isto demonstra que mesmo com um tempo maior de permanência na temperatura máxima e na presença de uma atmosfera oxidante, a difusão de oxigênio para o interior da peça não foi suficiente para homogeneizar as condições em toda a massa.

### 2.2.3 Resumo Geral das Transformações Químicas e Físicas

A Tabela 2.4 apresenta um resumo de todas as transformações físicas e químicas mais significativas sofridas pelos produtos cerâmicos durante a queima.

Tabela 2.4 – Transformações físicas e químicas.

Temperaturas	Transformações	Observações (gás liberado)
Até 150 °C	Eliminação da água livre.	Perda de peso; Reação endotérmica; Liberação do vapor d'água
150 a 250 °C	Eliminação da água ligada.  Decomposição dos hidróxidos de ferro: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Perda de peso; Endotérmica; Liberação do vapor d'água Perda de peso; Endotérmica; Liberação do vapor d'água
350 a 600 °C	Eliminação da água de constituição.  Caulinita: 400 a 525 °C Ilita: 350 a 600 °C	Perda de peso;  Liberação do vapor d'água Liberação do vapor d'água Endotérmica.
400 a 600 °C	Combustão da matéria orgânica. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	Perda de peso; $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  Exotérmica
573 °C	Transformação do quartzo alfa para beta.	Variação de volume; Endotérmica.
700 a 800 °C	Início da fusão: - álcalis - óxido de ferro	Início da formação de fase vítrea.

700 a 900 °C	Decomposição do carbonato de magnésio em dolomitas: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	CO <sub>2</sub> Perda de peso; Endotérmica.
800 a 1000 °C	Decomposição dos carbonatos de cálcio em dolomitas e calcitas: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	CO <sub>2</sub> Perda de peso; Endotérmica.
800 a 1000 °C	Início da fusão de massas com CaO e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Formação de fase vítrea.
1060 a 1100 °C	Início da fusão dos feldspatos.	Formação: Fase vítrea Silicatos
573 °C	Transformação do quartzo beta para alfa.	Variação de volume; Endotérmica.

Fonte: Navarro, Albaro e Fuster (1985).

## 2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS CERÂMICOS

As argilas são matérias-primas básicas para a indústria cerâmica utilizada para a fabricação de revestimentos cerâmicos, cerâmicas estruturais, louças brancas, entre outros tipos de produtos. Durante a queima, ocorrem mudanças estruturais e microestruturais no material argiloso. Esta se transforma em uma fase amorfa ou em uma mistura de fase amorfa e fase cristalina (mulita e cristobalita) dependendo do tratamento térmico. A condutividade térmica global ou efetiva é sensível a fatores como o tamanho e fração do volume de poros, umidade, composição mineralógica, impurezas e a história térmica (MICHOT *et al.*, 2008).

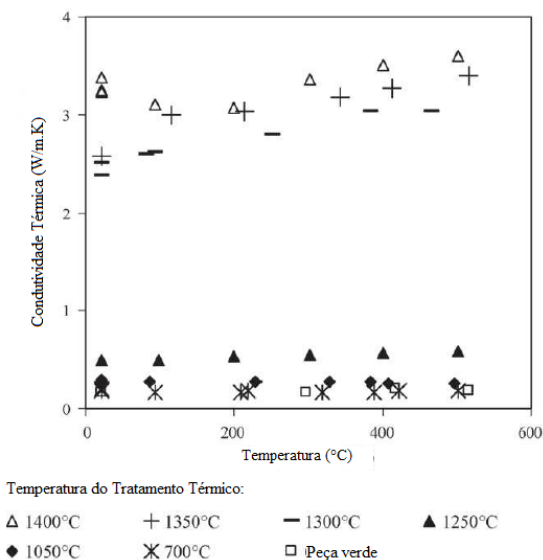
Michot *et al.* (2008) estudaram a relação entre a reorganização estrutural, alterações microestruturais e, finalmente, a cristalização da mulita e cristobalita no calor específico e na condutividade térmica de uma argila caulínica contendo 96% de caulinita. A condutividade térmica foi determinada a partir dos valores do calor específico e da difusividade térmica das amostras testadas. A Figura 2.9 apresenta os resultados para a condutividade térmica da argila caulínica, com diferentes tratamentos térmicos, da temperatura ambiente até 500 °C.

Pode-se perceber que para o material cru e com tratamento térmico até 1250 °C o valor da condutividade térmica é menor do que  $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , sendo pouco influenciado pela variação da temperatura e a partir de 1300 °C estes valores situam-se entre 2 e  $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . A porosidade das amostras não é a única justificativa para esta brusca alteração no valor da condutividade térmica. A amostra crua e a tratada



a 700 °C, que é metacaulim, apresentam os mesmos valores para a condutividade térmica, demonstrando que a desidroxilação não tem influência nos valores obtidos. Porém, isto pode ser atribuído a uma organização microestrutural do caulim na forma de pequenas plaquetas com várias interfaces, mantendo isto até a temperatura de 1050 °C. Para as amostras a 1250 °C ocorrem fenômenos exotérmicos decorrentes da formação de cristais de mulita na forma de agulha e que termina em 1300 °C. As amostras constituídas de uma fase cristalina e uma amorfa sofrem um ligeiro aumento na condutividade térmica (MICHOT *et al.*, 2008).

Figura 2.9 – Valores medidos de condutividade térmica entre a temperatura ambiente até 500 °C para um caulim com uma amostra crua e com os tratamentos térmicos.



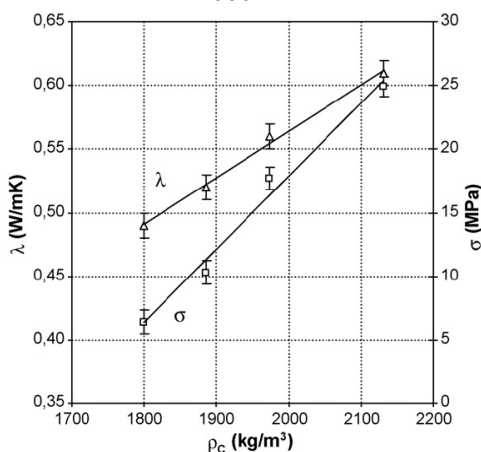
Fonte: Michot *et al.* (2008).

A condutividade térmica dos materiais cerâmicos é uma função de sua porosidade ou densidade mássica e numerosos estudos abordaram a redução da densidade mássica utilizando aditivos. Contudo, a condutividade térmica não depende exclusivamente desta propriedade, mas outras características também afetam significativamente a condutividade térmica, como a composição das fases, a microestrutura, a umidade e a presença de sais solúveis (GARCIA TEN *et al.*, 2010a).

Portanto, Garcia Ten *et al.* (2010a) estudaram a influência da densidade mássica e a temperatura de queima na condutividade térmica de uma argila de cor de queima vermelha para a produção de tijolos e revestimentos cerâmicos. Esta matéria-prima contém uma mistura de materiais argilosos com uma estrutura ílítico-caulinítica e uma grande quantidade de quartzo.

A variação da condutividade térmica em função da densidade mássica de queima é apresentada na Figura 2.10. Pode-se perceber que condutividade térmica com as densidades estudadas tem uma relação linear, ou seja, quanto maior a densidade, maior é a condutividade térmica das amostras. Desta forma, comprova-se que com menores densidades, maior o poder de isolamento dos materiais devido à presença dos poros (GARCIA TEN *et al.*, 2010a).

Figura 2.10 – Evolução da condutividade térmica ( $\lambda$ ) e resistência mecânica ( $\sigma$ ) com a densidade mássica ( $\rho_c$ ) nas peças queimadas a 1000°C.



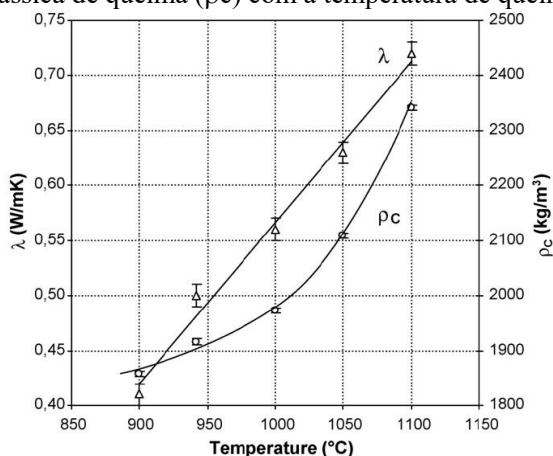
Fonte: Garcia Ten *et al.* (2010a).

A evolução da densidade de queima e a condutividade térmica com a temperatura está apresentada na Figura 2.11. A densidade de queima das peças aumenta exponencialmente com a temperatura, na faixa de temperatura testada, pois se a temperatura continuar aumentando, a quantidade de fase líquida aumenta e sua viscosidade diminui, favorecendo o surgimento de bolhas e diminuindo, assim, a densidade do material. A condutividade térmica não varia de maneira

análoga aos valores de densidade de queima, mas apresenta uma variação linear com a temperatura, pois neste caso não apenas a textura porosa está sendo modificada, mas também as fases presentes nas peças queimadas (GARCIA TEN *et al.*, 2010a).

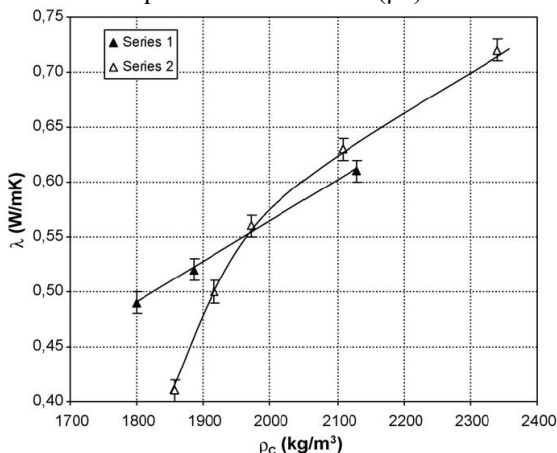
A condutividade térmica varia significativamente com a densidade em baixas temperaturas de queima, pois as fases cristalinas não se alteram nas peças, tornando a condutividade dependente da textura porosa das amostras. A textura porosa das peças depende do grau de queima atingido, que é uma função da composição mineralógica da amostra, tamanho da partícula e do ciclo de queima utilizado. Na Figura 2.12 fica claro que em valores de densidade de queima maiores de  $2100 \text{ kg/m}^3$ , outros fatores influenciam, como a distribuição de tamanho de poro, que se altera significativamente com a temperatura e que determina a continuidade da fase sólida, aumentando, assim, a condutividade térmica do material cerâmico (GARCIA TEN *et al.*, 2010a).

Figura 2.11 – Evolução da condutividade térmica ( $\lambda$ ) e da densidade mássica de queima ( $\rho_c$ ) com a temperatura de queima.



Fonte: Garcia Ten *et al.* (2010a).

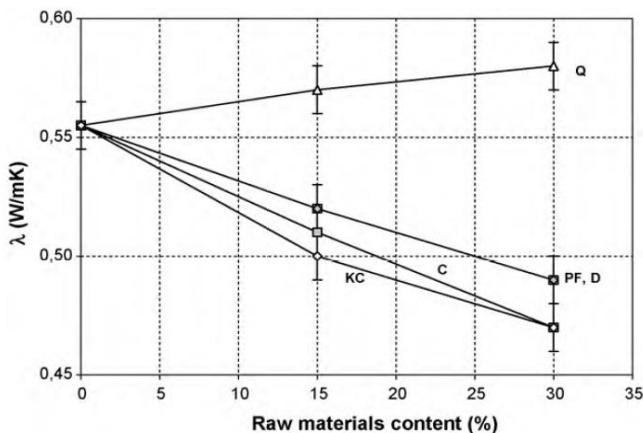
Figura 2.12 – Evolução da condutividade ( $\lambda$ ) com a densidade de queima das amostras ( $\rho_c$ ).



Fonte: Garcia Ten *et al.* (2010a).

Num segundo estudo, Garcia Ten *et al.* (2010b) avaliaram a influência da composição mineralógica inicial na condutividade térmica de materiais cerâmicos tradicionais. Foi utilizada a mesma argila vermelha e a ela foram adicionados percentuais, em massa, de 15 e 30% de quartzo, feldspato potássico, dolomita, calcita e uma argila caulínica. Estas misturas foram compactadas a uma pressão de 25 MPa e queimadas a uma temperatura de 1000 °C. A adição destas matérias-primas diminuiu a densidade de queima das amostras, sendo que a argila caulínica pouco influenciou, fazendo com que o valor da densidade a seco não fosse alterado. Para as adições de calcita e dolomita as reduções foram bem significativas devido à decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio em torno de 700 °C. Para a condutividade térmica o efeito foi parecido para as adições de feldspato potássico, dolomita, calcita e a argila caulínica, sendo mais pronunciada nestas duas últimas. Já para a adição de quartzo, o efeito foi contrário, ou seja, houve um ligeiro aumento no valor da condutividade térmica, demonstrando o efeito das fases cristalinas ( $\lambda_{\text{quartzo}} = 7,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{feldspato}} = 2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), conforme apresentado pela Figura 2.13.

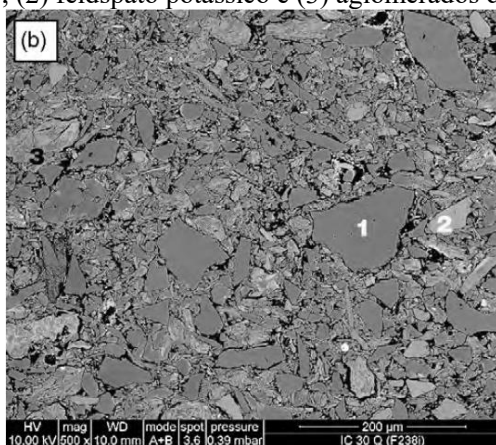
Figura 2.13 – Evolução da condutividade térmica de acordo com o percentual de cada matéria-prima na mistura cerâmica.



Fonte: Garcia Ten *et al.* (2010b).

A Figura 2.14 mostra a existência de partículas de quartzo (1) e feldspato potássico (2) que não foram solubilizadas na fase vítrea, ou seja, não houve tempo e temperatura para uma maior formação de fase líquida, deixando, assim, o material com a presença de fases cristalinas, contribuindo, assim, nos valores de condutividade térmica.

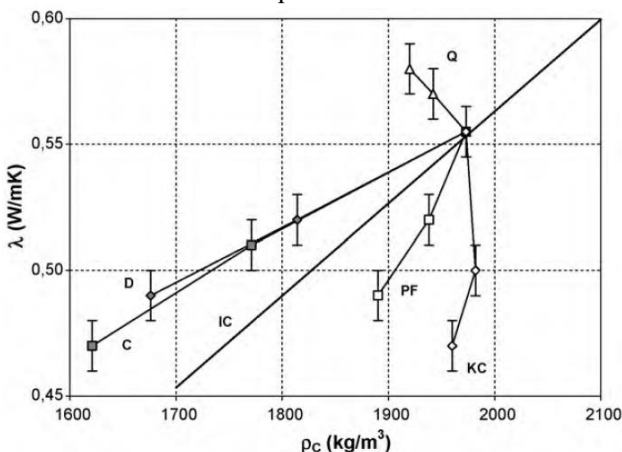
Figura 2.14 – Micrografia da seção transversal da peça queimada: (1) quartzo; (2) feldspato potássico e (3) aglomerados de argila.



Fonte: Garcia Ten *et al.* (2010b).

A Figura 2.15 apresenta uma relação entre a condutividade térmica e a densidade de queima das composições e relacionam com os resultados obtidos da primeira etapa (Garcia Ten *et al.* 2010a). Assim, os valores que estiverem acima da linha da argila IC contribuem para um aumento no valor da condutividade térmica (quartzo, dolomita e calcita) e abaixo desta linha provocam o efeito contrário (feldspato potássico e argila caulínica).

Figura 2.15 – Evolução da condutividade térmica com a densidade de queima.

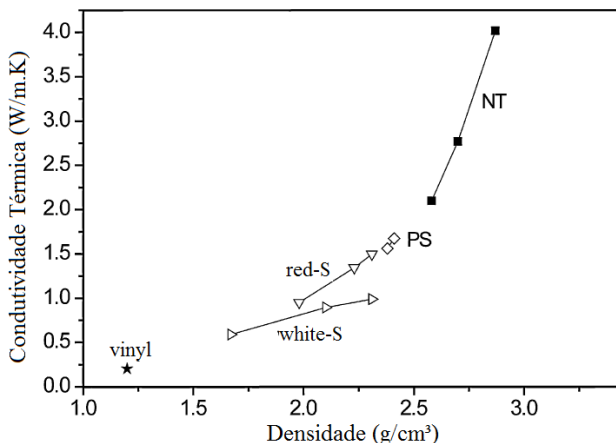


Fonte: Garcia Ten *et al.* (2010b).

Garcia *et al.* (2011) realizaram um estudo sobre as propriedades térmicas (difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico) de diversos tipos de pavimentos cerâmicos com o objetivo de avaliar o desempenho térmico para sistema de aquecimento por piso irradiante. Este sistema de aquecimento é muito utilizado nos países europeus. Conforme a Figura 2.16, pode-se perceber que a densidade dos pavimentos avaliados influencia na condutividade térmica dos mesmos, apresentando os resultados obtidos nos trabalhos feitos por Garcia Ten *et al.* (2010a e 2010b). Os pavimentos avaliados foram pedras naturais (NT), pavimentos cerâmicos de distintas características (PS, red-S e white-S) e pavimentos poliméricos (vinyl). A maior condutividade térmica dos pavimentos cerâmicos red-S (massa vermelha) deve-se a grande quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se comparada com os pavimentos cerâmicos de massa branca (white-S). A presença de fases cristalinas,

tais como a mulita ( $\lambda = 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) podem contribuir para um maior valor da condutividade térmica dos pavimentos cerâmicos PS (porcelanatos). Esta análise foi realizada em função da temperatura da sala em que estes foram analisados (25 a 150 °C).

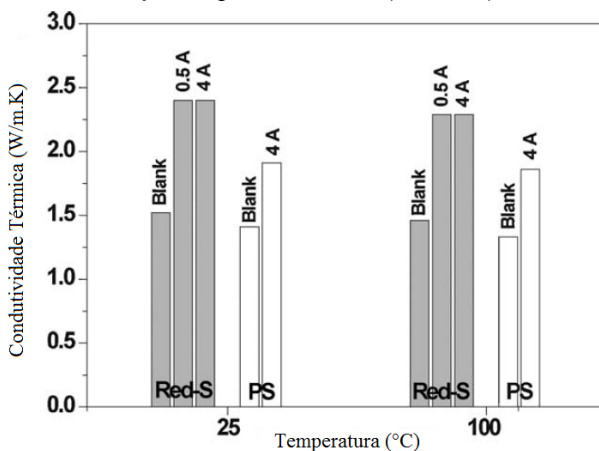
Figura 2.16 – Relação entre a condutividade térmica e a densidade do revestimento para pavimento comercial analisado.



Fonte: Garcia *et al.* (2011).

Após esta avaliação, foram selecionadas duas massas de pavimentos cerâmicos diferentes (PS e red-S) e foi adicionado 20%, em massa, de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a fim de melhorar o desempenho térmico destas massas. Foram utilizados três tipos de pós de alumina, com as variações do tamanho médio de partícula de  $0,5 \mu\text{m}$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $4 \mu\text{m}$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e  $96 \mu\text{m}$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Estas misturas foram preparadas em moinho de bolas e prensadas com 25 MPa de pressão, a massa de pavimento vermelho (red-S) foi queimada de 1120 a 1160 °C e a massa de porcelanato (PS) foi queimada de 1160 a 1200 °C. Pode-se perceber na Figura 2.17 que a condutividade térmica da massa de porcelanato com alumina (PS-4A) foi 35% maior do que a massa original e ocorreu um incremento ainda maior para o pavimento de massa vermelha (red-S-4A e red-S-0.5A). Este aumento deve-se a elevada condutividade térmica da fase alumina,  $28,2$  e  $21,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , a temperatura ambiente e a 100 °C, respectivamente (GARCIA *et al.*, 2011).

Figura 2.17 – Condutividade térmica a 25 °C e 100 °C para os pavimentos de massa vermelha (red-S) e porcelanato (PS) com e sem adição de pó de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).



Fonte: Garcia *et al.* (2011).

Michot *et al.* (2011) avaliaram a influência da desidroxilação de quatro tipos de caulins no valor do calor específico antes e depois de um tratamento térmico. Os resultados foram comparados com os dados de um *handbook* para as propriedades termoquímicas e estes apontaram boa concordância para uma amostra de caulim de referência antes de qualquer tipo de tratamento térmico. Os tratamentos térmicos de 500 °C, 600 °C e 700 °C evidenciaram que a desidroxilação contribui para uma diminuição progressiva do calor específico. Depois da desidroxilação, os valores apresentados para o calor específico, dos materiais estudados, são muito semelhantes e concordam com os estimados pela regra das misturas.

## 2.4 APLICAÇÕES DO MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME

### 2.4.1 Motivação para o uso do Método da Média no Volume

O processo de queima de revestimentos cerâmicos analisado do ponto de vista fenomenológico é muito parecido com um processo de secagem. Desta forma, pode-se utilizar o estudo de Whitaker (1977) sobre o desenvolvimento de uma teoria para o processo de secagem através dos fenômenos simultâneos de transferência de massa, calor e



momento, utilizando o conceito do método da média no volume, para desenvolver modelos matemáticos para representar fisicamente as transformações que ocorrem durante a etapa de aquecimento dos revestimentos cerâmicos durante a operação de queima. Desta forma, é possível encontrar modelos matemáticos para os coeficientes de difusão de calor e massa, contribuindo para a obtenção destes coeficientes em situação normal de produção.

Zanotti e Carbonell (1984) desenvolveram restrições explícitas para determinar a aplicabilidade da hipótese de equilíbrio térmico entre as fases sólidas e fluidas, além de obter uma expressão para a condutividade térmica efetiva em leito empacotado sob condições de fluxo, comparando com dados experimentais e análises anteriores. Verificaram também que o modelo de tubo capilar, adotado neste trabalho, não representa adequadamente a contribuição hidrodinâmica para a dispersão térmica, mas apresentam todos os outros fenômenos físicos importantes que influenciam a propagação dos pulsos térmicos.

Nozad, Carbonell e Whitaker (1985a) aplicaram o método da média no volume no processo de condução de calor transiente em sistemas bifásicos e trifásicos e um esquema de fechamento que permite que seja desenvolvido para a determinação direta do tensor de condutividade térmica. Estudos experimentais anteriores foram estendidos para cobrir um maior número de parâmetros e valores de condutividade térmica efetiva para sistemas bifásicos. Para grandes valores da razão entre a condutividade térmica da fase descontínua e a condutividade térmica da fase contínua foi utilizado um método combinado para prever a condutividade térmica efetiva. Bons resultados entre a teoria e os dados experimentais foram obtidos.

Na continuidade do trabalho anteriormente realizado por Nozad, Carbonell e Whitaker (1985a), Nozad, Carbonell e Whitaker (1985b) aplicaram os modelos matemáticos, baseados no método da média no volume, dos sistemas bifásicos para determinar a condutividade térmica efetiva de leitos de partículas esféricas não consolidadas para sistemas trifásicos. Utilizaram três tipos de fluidos (ar, água e glicerol) e cinco sólidos diferentes (uréia-formaldeído, aço inoxidável, vidro, bronze e alumínio) com diâmetros de partículas entre 2,5 mm a 4,0 mm. Os valores medidos da condutividade térmica efetiva para sistemas trifásicos foram geralmente maiores do que os valores teóricos, sendo causado por uma falha de incorporar o processo de condução de calor nos pontos de contato ao modelo para sistemas trifásicos, o que para

pequenos valores de condutividade térmica efetiva foram obtidos boas aproximações.

Whitaker (1986) estudou o processo de transferência de calor por condução em um reator catalítico com leito empacotado através do método da média no volume. Foram consideradas as equações governantes e as reações químicas acontecendo na interface do volume em estudo (reações heterogêneas) e as reações químicas dentro da fase sólida (reações homogêneas). O modelo homogêneo, considerado o modelo de uma equação, e o modelo heterogêneo foram estudados e suas restrições para aplicação destes modelos foram avaliadas. Este estudo de Whitaker (1986) incentiva uma aplicação desta metodologia e análise das restrições na produção de revestimentos cerâmicos durante a operação de queima, pois nesta etapa ocorrem reações químicas ativadas termicamente.

Quintard e Whitaker (1993a) estudaram o processo transiente de transferência de calor por condução em um sistema bifásico utilizando o método da média no volume. Desenvolveram modelos de uma e de duas equações para avaliar este processo de transferência, assim como os problemas de fechamento necessários para determinar teoricamente os coeficientes de transporte efetivos. Verificaram que para o modelo de uma equação é necessário apenas determinar o tensor da condutividade térmica efetiva, enquanto que para o modelo de duas equações, são necessários determinar os coeficientes efetivos  $K_{\beta\beta}$ ,  $K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ ,  $K_{\sigma\sigma}$  e  $a_v h$ . Quintard e Whitaker (1993a) ainda realizaram comparações dos modelos de uma e de duas equações com dados experimentais apresentando concordâncias entre os modelos. Estes resultados indicaram ainda que as restrições do comprimento de escala e do tempo de escala foram muito rígidas, mas contribuíram para a obtenção de resultados favoráveis. Através disto foi possível verificar uma série de parâmetros que possibilitam determinar quando o modelo de uma equação pode ser utilizado, estabelecendo o critério de equilíbrio térmico local. Este trabalho de Quintard e Whitaker (1993) contribui muito para o desenvolvimento do estudo em revestimentos cerâmicos, definindo o tipo de modelo que será adotado no trabalho.

Quintard e Whitaker (1993b) consideraram vários processos de transporte em meios porosos ordenados e desordenados, definindo esta ordem e desordem em termos de integrais geométricas que surgem através do método da média no volume, tornando o uso de funções de ponderação necessárias para o cálculo da média móvel das variáveis dependentes. Utilizaram condições espacialmente periódicas para

resolver os problemas de fechamento local e assim encontrar as equações de transporte nas suas formas fechadas. Uma comparação entre os resultados teóricos e experimentais mostraram que é possível utilizar modelos espacialmente periódicos para resolver os problemas de fechamento de sistemas desordenados, nos casos de transporte de calor e do fluxo de Stokes. O estudo de Quintard e Whitaker (1993b) pode ser relacionado com os revestimentos cerâmicos, pois existem variações de porosidade no interior dos revestimentos cerâmicos devido a distribuição granulométrica do pó atomizado utilizado.

Quintard e Whitaker (1995) estudaram a transferência de calor por condução transiente em sistemas bifásicos utilizando o conceito de equilíbrio térmico local entre as fases. Para isso desenvolveram duas restrições que devem ser satisfeitas para que o modelo de uma equação, proveniente do uso do equilíbrio térmico local, seja utilizado. Estas restrições são dadas pelas Equações (2.16) e (2.17):

$$\frac{\varepsilon_{\beta}\varepsilon_{\sigma}\left[(\rho c_p)_{\beta} - (\rho c_p)_{\sigma}\right]L_{T_1}L_T}{K_{eff}t^*}\left(\frac{\langle T_{\beta}\rangle^{\beta} - \langle T_{\sigma}\rangle^{\sigma}}{\Delta\langle T\rangle}\right) \ll 1 \quad (2.16)$$

$$\frac{\varepsilon_{\beta}\varepsilon_{\sigma}(k_{\beta} - k_{\sigma})}{K_{eff}}\left(\frac{\langle T_{\beta}\rangle^{\beta} - \langle T_{\sigma}\rangle^{\sigma}}{\Delta\langle T\rangle}\right) \ll 1 \quad (2.17)$$

onde  $K_{eff}$  é o tensor condutividade térmica efetiva do modelo de uma equação,  $t^*$  é o tempo característico de processo,  $L_T$  é um comprimento característico associado com as alterações na temperatura média do volume,  $L_{T_1}$  é um comprimento característico associado com as alterações no gradiente da temperatura média do volume,  $\varepsilon$  é a porosidade da fase,  $\rho$  é a massa específica da fase e  $c_p$  é o calor específico da fase. Foram avaliados os modelos de uma e duas equações com experimentos numéricos e boas concordâncias foram obtidas.

Quintard, Kaviany e Whitaker (1997) encontraram soluções numéricas bidimensionais e tridimensionais para os problemas de fechamento locais associados ao modelo de duas equações de transferência de calor em meios porosos. Desta forma, consideraram que o sistema não apresentava equilíbrio térmico local. Assim, determinaram numericamente os tensores de dispersão térmica de ambas as fases, os tensores de acoplamento que aparecem no modelo de duas equações e o coeficiente de transferência de valor volumétrica considerando os números de Peclet entre 0,1 a 1000. Esta análise pode ser feita na queima de placas cerâmicas quando for analisada as

equações de transferência de calor entre a superfície da placa cerâmica e a atmosfera do forno (gases quentes), pois neste momento tem-se a contribuição do termo convectivo da fase gasosa na transferência de calor para a placa cerâmica.

Buonanno e Carotenuto (1997) aplicaram o método da média no volume no processo de condução de calor em estado estacionário em um sistema bifásico e desenvolveram um método para determinar a condutividade térmica efetiva levando em consideração o contato entre as partículas. Foram estudados meios porosos isotrópicos com diferentes geometrias, cilindros circulares e quadrados, onde as partículas estavam em contato umas com as outras. Porém, este tipo de meio poroso não permitiu avaliar o efeito da porosidade sobre a condutividade térmica efetiva, mesmo considerando o meio poroso espacialmente periódico, o que compromete os valores encontrados.

Moyné (1997) estudou a transferência de calor por condução em meios porosos usando o método da média no volume com o modelo de duas equações, considerando o problema de fechamento em estado transiente para o desvio espacial da temperatura das fases do sistema. Materiais em camadas e partículas cilíndricas foram estudados como meios porosos. Este modelo foi comparado com o modelo de uma equação tradicional e com um modelo de duas equações com o problema de fechamento em estado estacionário e demonstrou ter boa concordância com os outros modelos.

Chang e Szeri (1998) utilizaram o método da média no volume para determinar a condutividade térmica efetiva e a capacidade calorífica específica efetiva de fluidos impregnados em meios porosos. As equações governantes da energia para o fluido e o meio poroso estão no estado estacionário, considerando apenas o termo convectivo e o termo difusivo. Encontraram as expressões matemáticas para a condutividade térmica efetiva e a capacidade calorífica específica efetiva considerando a existência do equilíbrio térmico local, conforme as Equações (2.18) e (2.19). Os resultados mostraram que a consideração de equilíbrio térmico local entre o grão (sólido) e o refrigerante (fluido) na zona de contato é pouco provável, pois existem variações rápidas de temperatura e altas taxas de geração de calor durante o processo de moagem.

$$k_e \nabla \langle T \rangle = \phi k_1 \langle \nabla T_1 \rangle^{(1)} + (1 - \phi) k_2 \langle \nabla T_2 \rangle^{(2)} \quad (2.18)$$

$$(\rho c_p)_e \nabla \langle T \rangle = \phi (\rho c_p)_1 \langle \nabla T_1 \rangle^{(1)} + (1 - \phi) (\rho c_p)_2 \langle \nabla T_2 \rangle^{(2)} \quad (2.19)$$

Wood e Whitaker (1998) avaliaram a difusão mássica e a reação química em biofilmes utilizando o método da média no volume. Este estudo foi realizado em diferentes escalas até chegar numa equação geral para a maior escala do sistema estudado. As reações químicas foram consideradas homogêneas na região da microescala. Foram estudados os modelos de uma equação, quando o equilíbrio mássico local era satisfeito, o modelo de duas equações, para os casos onde o equilíbrio mássico local não era satisfeito e um pseudo-modelo de uma equação, quando a reação química era considerada como instantânea.

Quintard e Whitaker (1998) estudaram o transporte de um soluto em um modelo de duas regiões em um meio poroso heterogêneo quimicamente e mecanicamente quando a condição de equilíbrio mecânica em larga escala é válida. Nestas condições, o modelo de uma equação é válido para prever a velocidade média, em larga escala, mas o modelo de duas equações pode ser utilizado para prever, com maior precisão, as velocidades regionais que são necessárias para descrever o processo de transporte de soluto. As restrições associadas com o equilíbrio mássico em larga escala foram desenvolvidas e, desta forma, a transferência de massa pode ser descrita em termos da velocidade média na larga escala, uma isoterma de adsorção e um tensor de dispersão.

Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998) deram continuidade ao estudo de Quintard e Whitaker (1998) ao estudar o transporte de soluto utilizando um modelo de duas equações em um meio poroso heterogêneo quimicamente e mecanicamente, considerando a não existência de equilíbrio local. O modelo de duas equações foi capaz de descrever o comportamento de não-equilíbrio em larga escala para sistemas heterogêneos bimodais estratificados, comparado com as experiências numéricas. Numa comparação com dados laboratoriais, os resultados são idênticos e isto representa uma comparação de sucesso.

Os trabalhos de Wood e Whitaker (1998), Quintard e Whitaker (1998) e Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998) irão contribuir para o desenvolvimento das equações de transporte de massa durante a desidroxilação dos argilominerais e na decomposição da calcita que acontecem na queima dos revestimentos cerâmicos. A aplicação do método da média no volume será útil para determinar os parâmetros de transporte de massa, já que estes são escassos na literatura e contribuirá para um maior entendimento dos fenômenos durante a queima das placas cerâmicas.

Hager, Wimmerstedt e Whitaker (2000) estudaram a secagem por vapor em um leito de esferas porosas utilizando o método da média no

volume para obter as equações de transporte para o fluido escoando no leito e as equações pontuais de transporte de calor e de massa que ocorrem nas esferas. Durante o desenvolvimento das equações, foram apontadas as limitações para o uso das mesmas, uma vez que as propriedades físicas durante as mudanças de fase dentro das partículas porosas mudam significativamente e as equações médias da larga escala não podem ser determinadas. Desta forma, foi proposto um modelo híbrido para unir as equações da pequena escala com as da larga escala. Os resultados das simulações demonstraram uma boa aproximação com os resultados experimentais e verificou-se que o coeficiente de transferência de calor da parede interna é um importante fator que controla a natureza dinâmica do processo de aquecimento da parede.

Este estudo de Hager, Wimmerstedt e Whitaker (2000) tem uma contribuição importante para o desenvolvimento das equações de transporte durante a queima de placas cerâmicas no que se refere a geometria das partículas do pó atomizado utilizado para conformação das placas cerâmicas. Estes pós possuem diversos tamanhos de grãos e isto deve ser analisado durante o desenvolvimento e nas simulações. Hager, Wimmerstedt e Whitaker (2000) assumiram que as esferas porosas de cerâmica e  $Al_2O_3$  tinham o mesmo tamanho, ou seja, eram simétricas e os resultados representaram boas concordâncias.

Zhang e Huang (2000) avaliaram o coeficiente de transferência de calor volumétrico originado pelo método da média no volume em um meio poroso sólido- fluido. Determinaram o coeficiente de transferência de calor volumétrico resolvendo o problema de fechamento utilizando o método das diferenças finitas em diferentes células unitárias. O modelo para determinação do coeficiente de transferência de calor volumétrico pode ser modificado de acordo com o tipo de mecanismo de transferência de calor que ocorre ao nível microscópico. Este estudo pode contribuir para uma melhor avaliação dos efeitos dos tipos de mecanismos de calor que atuam na queima de placas cerâmicas no valor do coeficiente de transferência de calor volumétrico.

Ulson de Souza e Whitaker (2003) avaliaram a modelagem do processo de transferência de massa em reatores de leito empacotado levando em conta a dispersão na fase fluida principal, difusão interna do reagente nos poros do catalisador e a reação de superfície no interior do catalisador, sendo que esta última consideração pode ser utilizada no desenvolvimento da modelagem matemática para o interior do pó atomizado que compõe a placa cerâmica. Ulson de Souza e Whitaker (2003) consideraram o modelo de uma equação através da condição de equilíbrio mássico local e os problemas de fechamento foram

desenvolvidos e estão sujeitos às restrições de escala de comprimento e o modelo de meio poroso espacialmente periódico. Expressões para a difusividade efetiva, dispersão hidrodinâmica, dispersão total e tensores de permeabilidade da lei de Darcy foram obtidas. A metodologia para determinar a expressão para a difusividade efetiva pode ser aplicada na obtenção da difusividade efetiva para a queima de placas cerâmicas.

Souza (2004) e Silva *et al.* (2007) estudaram o processo de tingimento de fios têxteis em bobinas utilizando o método da média no volume nas equações das leis de conservação de massa e da espécie química desde a microescala, sendo esta formada pelas fibras têxteis em contato com o banho de tingimento. O modelo matemático final foi elaborado por duas equações: uma para a fase fluida externa ao fio e outra para o banho de tingimento interno ao fio e foram resolvidas pelo Método de Volumes Finitos. Através do método da média no volume foi possível determinar os tensores de difusividade efetiva e de dispersão total nas diversas fases e regiões do problema aplicando novamente o método de volumes finitos. A metodologia utilizada por Souza (2004) e Silva *et al.* (2007) para o desenvolvimento dos modelos matemáticos contribui significativamente para o estudo da queima de placas cerâmicas, onde na microescala ocorrem apenas efeitos puramente difusivos e a contribuição do termo convectivo poderá ser adotado apenas na macroescala, onde os gases quentes em movimento estarão presentes.

Quintard *et al.* (2006) avaliaram o processo de transferência de massa multicomponente em meios porosos usando o método da média no volume nas equações na escala dos poros envolvendo uma matriz de dispersão total generalizada. Os coeficientes desta matriz são determinados pela solução dos problemas de fechamento especiais, tendo estes a forma dos problemas de fechamento clássicos para dispersão no espaço pseudo-componente. A teoria foi testada comparando as concentrações médias obtidas a partir de cálculos de microescalas bidimensionais para as previsões teóricas obtendo bons resultados. Este trabalho de Quintard *et al.* (2006) auxiliará no desenvolvimento dos modelos matemáticos, pois as placas cerâmicas são formadas por diversos tipos de matérias-primas e a transferência de massa multicomponente pode ser utilizada.

Valdés-Parada, Aguilar-Madera e Álvarez-Ramírez (2011) estudaram o processo de transferência de massa com reação química para mudança de escala em meios porosos utilizando o método da média no volume sob condições difusivas e dispersivas. Este estudo avaliou

reações de primeira ordem homogêneas e heterogêneas. As equações médias de transporte de massa foram expressas em termos de coeficientes médios efetivos e estes foram avaliados e determinados. Estes coeficientes efetivos apresentaram uma dependência da natureza e magnitude da taxa de reação microscópica, da estrutura geométrica da matriz sólida e da taxa de fluxo. Deve-se ter uma atenção especial com a taxa de reação na microescala, pois esta se apresentou relativamente alta comprometendo o sentido físico da formulação das equações na microescala. Este estudo de Valdés-Parada, Aguilar-Madera e Álvarez-Ramírez (2011) torna-se importante para a análise da taxa de reação da desidroxilação dos argilominerais e na decomposição dos carbonatos, já que estas reações estão sendo consideradas como heterogêneas na microescala para a queima das placas cerâmicas.

## 2.4.2 Método da Média no Volume

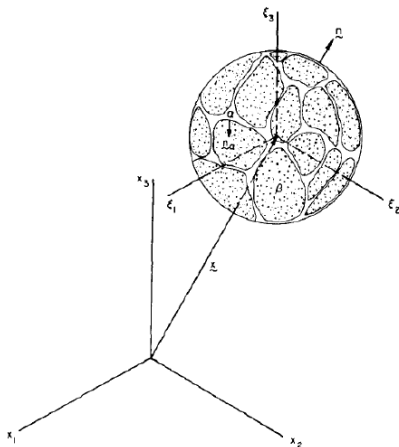
### 2.4.2.1 Definições

Ao aplicar técnicas de média para equações contínuas do fluxo em meios porosos é necessário tomar um volume médio que vai resultar em médias significativas. Whitaker (1969) demonstrou que esta condição pode ser satisfeita quando o comprimento característico do volume médio é muito maior do que o diâmetro dos poros no meio, mas muito menos do que o comprimento característico do meio. Além disso, a forma, o tamanho e a orientação do volume médio devem ser independentes do espaço e do tempo.

Para fins de cálculo da média, é conveniente definir um sistema de coordenadas local  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  com eixos paralelos ao sistema de coordenadas  $x_1, x_2, x_3$  no qual é a origem do vetor posição  $\mathbf{x}$ , conforme ilustra a Figura 2.18. A localização do volume médio em relação ao sistema de coordenadas  $\xi$  é independente de  $\mathbf{x}$ . Por exemplo, o volume médio pode ser definido de tal forma que seu centróide coincide sempre com a origem do sistema de  $\xi$ . A Figura 2.18 ilustra os dois sistemas coordenados.



Figura 2.18 – Volume Médio Local,  $V$ , contendo as fases  $\alpha$  e  $\beta$ .



Fonte: Gray e Lee, 1977.

Seja alguma propriedade na fase  $\alpha$   $\psi_\alpha : \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}$ , tal que  $(t, \mathbf{x} + \xi) \mapsto \psi_\alpha(t, \mathbf{x} + \xi)$ ,  $\mathbf{x} + \xi = \mathbf{r}$ . A média de alguma propriedade  $\psi$  na fase é definida pela Equação (2.20):

$$\langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{V} \int_V \psi(t, \mathbf{x} + \xi) \gamma_\alpha(t, \mathbf{x} + \xi) dV_\xi \quad (2.20)$$

em que  $\gamma_\alpha$  é a função delta de Dirac (LIGHTHILL, 1958) e o volume de integração,  $V = V_\alpha + V_\beta$ , independe do espaço e do tempo. No entanto,  $V_\alpha$  e  $V_\beta$  dependem de  $\mathbf{x}$  e também dependem de  $t$  se o meio é deformável. Fisicamente, a média da fase é uma propriedade de uma única fase (fase  $\alpha$ ), calculada sobre a totalidade do volume ocupado pelas fases (fases  $\alpha$  e  $\beta$ ) no volume médio. Como  $\gamma_\alpha$  é zero na fase  $\beta$ , a Equação (2.20) pode ser alternativamente escrita na forma.

$$\langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \xi) dV_\xi \quad (2.21)$$

Mas, neste caso, os limites de integração dependem da localização espacial e do tempo se o meio deforma.

A média intrínseca da fase  $\alpha$ ,  $\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha$  de alguma propriedade  $\psi$  é dada por:

$$\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \quad (2.22)$$

Este tipo de média descreve a média de uma dada propriedade da fase  $\alpha$ , somente sobre essa fase (por exemplo, a velocidade do fluido obtido através da média das velocidades do fluido no ponto sobre o volume ocupado pelo fluido é uma média intrínseca da fase). Nota-se que é possível verificar a seguinte relação entre as Equações (2.21) e (2.22):

$$\langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \quad (2.23)$$

$$\langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) = \frac{\varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x})}{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \quad (2.24)$$

$$\langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) = \varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x}) \left( \frac{1}{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \right) \quad (2.25)$$

$$\langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) = \varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x}) \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha(t, \mathbf{x}) \quad (2.26)$$

em que

$$\varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x}) = \frac{V_\alpha(t, \mathbf{x})}{V} = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} \gamma_\alpha(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \quad (2.27)$$

Assim,  $\varepsilon_\alpha$  é a porosidade ou a fração do meio ocupado por uma fase  $\alpha$ .

#### 2.4.2.2 Teorema da Média Espacial

Whitaker (1966) é pioneiro na demonstração da técnica de volume médio local das equações de movimento e de transporte aplicáveis a sistemas multifásicos. Este estudo mostrou que a média superficial local pode ser utilizada para desenvolver a Lei de Darcy.

Porém, esse desenvolvimento apresentou uma certa complexidade da convenção a respeito da notação utilizada para garantir a consistência do processo do estudo da média. Whitaker (1967) e Slattery (1967) foram capazes de superar as dificuldades conceituais e notação de média da área pela média de volume. No entanto neste desenvolvimento aparece a necessidade de aplicação de uma identidade na qual se conhece hoje como Teorema da Média Espacial. Slattery (1967) e Whitaker (1969) desenvolveram este teorema por analogia. Argumentos adicionais relativos à derivada de uma média e de seu significado físico foram apresentados para completar a prova do teorema. Bachmat (1972) desenvolveu uma prova do teorema para derivadas espaciais, bem como para a derivada no tempo. Gray e Lee (1977) apresentaram uma prova com o objetivo de ser mais simples.

Durante um grande período surgiram outras provas alternativas para o Teorema da Média Espacial, mas Howes e Whitaker (1985) apresentaram uma demonstração mais completa e muito usada pela comunidade científica. Esta versão tem como principal resultado as identidades dadas pelas Equações (2.28) e (2.29):

$$\langle \nabla \cdot G_\beta \rangle = \nabla \cdot \langle G_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot G_\beta dA \quad (2.28)$$

$$\langle \nabla \psi_\beta \rangle = \nabla \langle \psi_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \psi_\beta dA \quad (2.29)$$

dado um volume de controle  $V$  para qualquer função vetorial  $G_\beta$ , associada com a fase  $\beta$ , e qualquer função escalar  $\psi_\beta$ , associada com a fase  $\beta$ .



## CAPÍTULO III

### MODELAGEM MATEMÁTICA

---

Neste capítulo é apresentada a modelagem matemática da placa cerâmica para a microescala aplicando o Método da Média no Volume.

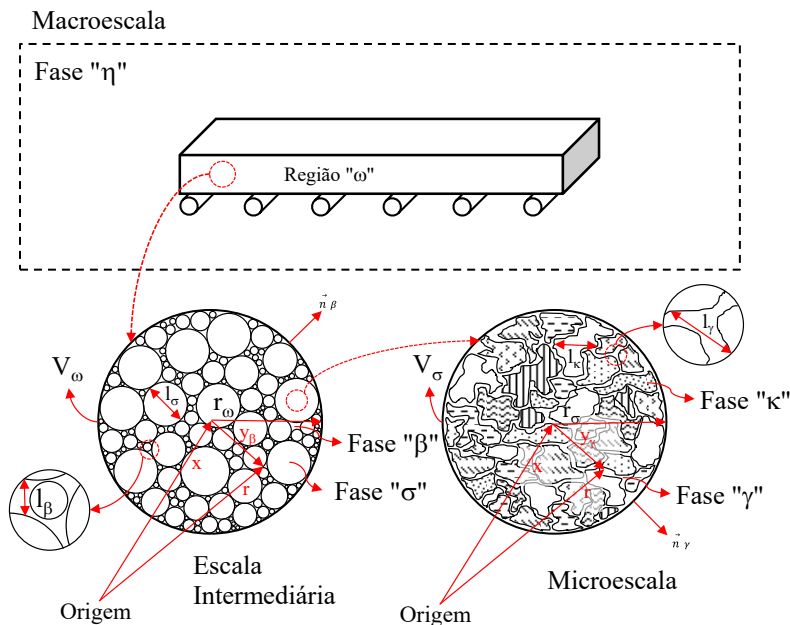
A placa cerâmica é composta por pó atomizado compactado a altas pressões e estes pós são compostos por uma mistura de partículas de matérias-primas finamente moídas. Assim, a placa cerâmica pode ser dividida em três escalas diferentes, sendo a microescala representada pelo volume formado pelas partículas das matérias-primas, a escala intermediária formada pela união dos pós atomizados e a macroescala representada pela placa cerâmica.

Para a modelagem matemática, a placa cerâmica será dividida em duas fases, sendo uma a fase sólida (pó atomizado e partículas das matérias-primas) e outra a fase fluida (gases provenientes das reações químicas e gases provenientes da atmosfera do forno). A modelagem matemática destas fases será apresentada separadamente e será aplicado o Método da Média no Volume para a obtenção do Modelo de Duas Equações para as equações da conservação da energia e da espécie química.

A modelagem matemática foi desenvolvida para a equação de conservação da energia e para a equação da conservação da espécie química para ambas as fases na microescala. As reações químicas que estão sendo consideradas são a desidroxilação dos minerais argilosos, considerando como fase mineralógica majoritária a caulinita e a decomposição da calcita.

A Figura 3.1 ilustra a estrutura hierárquica de uma placa cerâmica.

Figura 3.1 – Estrutura hierárquica de um meio poroso em uma placa cerâmica para revestimento.



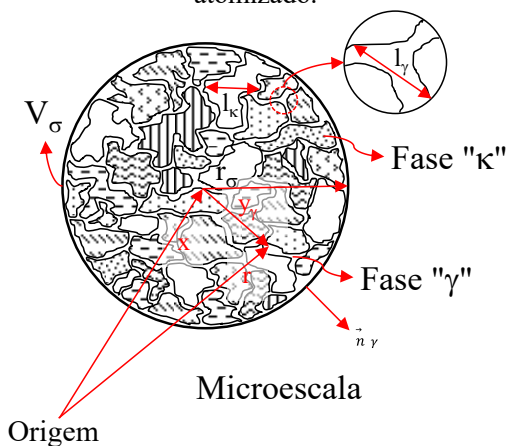
Fonte: o autor (2017).

### 3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PLACA CERÂMICA PARA A MICROESCALA

Neste item é apresentada a modelagem matemática da microescala da placa cerâmica para a transferência de calor e espécie química com a presença das reações químicas de desidroxilação dos argilominerais e de decomposição do carbonato de cálcio presentes na mistura das matérias-primas. A Figura 3.2 ilustra a estrutura para a microescala da placa cerâmica que é composta pelos grãos das matérias-primas presentes no interior do pó atomizado. A fase "κ" representa a fase sólida onde estão os grãos das matérias-primas e a fase "γ" representa a fase fluida que contempla o transporte dos gases oriundos das reações que acontecem nos grãos das matérias-primas para o exterior da placa cerâmica e o transporte do oxigênio proveniente da atmosfera do forno até a superfície dos grãos das matérias-primas que estão no interior da placa cerâmica. É possível visualizar no volume de

controle ( $V_\sigma$ ), ilustrado na Figura 3.2, o vetor posição  $\mathbf{x}$  que determina o centróide do  $V_\sigma$ , o vetor  $\mathbf{r}$  que localiza qualquer ponto no espaço tridimensional ( $\mathbb{R}^3$ ) de  $V_\sigma$ . O vetor  $\mathbf{r}_\sigma$  é o raio de  $V_\sigma$ , o vetor posição  $\mathbf{y}_\gamma$  que localiza os pontos na fase  $\gamma$  em relação ao centróide do  $V_\sigma$ ,  $l_\gamma$  e  $l_\kappa$  representam os comprimentos característicos das fases. A interface  $A_{\gamma\kappa}$  é a superfície das paredes dos grãos das matérias-primas, onde a reação química pode ocorrer e a interface  $A_{\gamma c}$  são as superfícies das entradas e saídas da fase contínua. A Figura 3.2 ilustra a estrutura da microescala.

Figura 3.2 – Volume de controle ( $V_\sigma$ ) para o sistema  $\gamma$ - $\kappa$  dentro do pó atomizado.



Fonte: o autor (2017).

A equação de transporte governante, condições de contorno interfaciais e condição inicial que representam o processo de transferência de calor por condução com a presença das reações químicas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita – KA) e decomposição dos carbonatos (calcita – CA) no volume de controle “ $V_\sigma$ ” para a fase “ $\kappa$ ”, são dadas por:

Fase “ $\kappa$ ”:

$$(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial T_\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot (k_\kappa \nabla T_\kappa) \quad , \text{ na fase } \kappa \quad (3.1.1)$$

$$\text{CC1} \quad T_\kappa = J_\kappa(r_\kappa, t) \quad , \text{ na área } A_{\kappa c} \quad (3.1.2)$$

$$\text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_\kappa \nabla T_\kappa = R_\kappa \Delta H_R^\circ \quad , \text{ na área } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1.3)$$

$$\text{CII} \quad T_{\kappa} = J_{\kappa}(r_{\kappa}) \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.1.4)$$

Conforme descrito anteriormente, a fase “κ” representa os diversos minerais que compõe as matérias-primas utilizadas na fabricação dos revestimentos cerâmicos e portanto, a condutividade térmica “ $k_{\kappa}$ ” desta fase é influenciada pela composição destes minerais. Neste estudo estão sendo considerados como minerais majoritários a caulinita (KA) e a calcita (CA) e suas respectivas reações. Estas reações estão presentes dentro do termo  $R_{\kappa}$  contido na segunda condição de contorno, dada pela Equação (3.1.3) e dentro desta escala estão sendo consideradas como reações heterogêneas. Estas reações são endotérmicas, ou seja, necessitam de energia para serem ativadas e, portanto, influenciam na temperatura da placa cerâmica.

A aplicação do Método da Média no Volume na equação de transporte de calor por condução com a presença de reações químicas é iniciada pela integração da Equação (3.1.1) no volume “ $\mathcal{V}_{\kappa}$ ”. Multiplicando ambos os lados da mesma equação por  $\frac{1}{V_{\sigma}}$ , a fim de obter a equação de transporte em termos da média. Assim:

$$\frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} (\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial t} dV = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} \nabla \cdot (k_{\kappa} \nabla T_{\kappa}) dV \quad (3.1.5)$$

Como o volume “ $\mathcal{V}_{\kappa}$ ” não depende do tempo “t”, pode-se reescrever a Equação (3.1.5) da forma,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} (\rho c_p)_{\kappa} T_{\kappa} dV \right) = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} \nabla \cdot (k_{\kappa} \nabla T_{\kappa}) dV \quad (3.1.6)$$

e negligenciando as variações de  $(\rho c_p)_{\kappa}$ , o termo do lado esquerdo da Equação (3.1.6) pode ser escrito como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} (\rho c_p)_{\kappa} T_{\kappa} dV \right) = (\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} T_{\kappa} dV \right) \quad (3.1.7)$$

A definição de temperatura média intrínseca volumétrica superficial é dada pela Equação (3.1.8):

$$\langle T_{\kappa} \rangle = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} T_{\kappa} dV \quad (3.1.8)$$



Aplicando esta Equação (3.1.8) no termo transiente da Equação (3.1.7) e este mesmo conceito no termo difusivo da Equação (3.1.7), pode-se escrever a Equação (3.1.9),

$$(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (k_\kappa \nabla T_\kappa) \rangle \quad (3.1.9)$$

No entanto, esta temperatura média não é a variável dependente preferencial, uma vez que não é uma boa representação da temperatura na fase “κ”. Assim, pode-se fazer uso da relação dada pela Equação (3.1.10) em termos da temperatura. Considerando-se que a temperatura pontual seja constante, tem-se:

$$\langle T_\kappa \rangle = \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\kappa} T_\kappa dV = \varepsilon_\kappa T_\kappa \neq T_\kappa \quad (3.1.10)$$

O segundo tipo de temperatura é a temperatura média intrínseca, sendo esta preferida por representar melhor o sistema fisicamente, na qual é definida por:

$$\langle T_\kappa \rangle^\kappa = \frac{1}{V_\kappa} \int_{V_\kappa} T_\kappa dV \quad (3.1.11)$$

Uma relação importante entre estas duas temperaturas é dada pela identidade:

$$\langle T_\kappa \rangle = \varepsilon_\kappa \langle T_\kappa \rangle^\kappa \quad (3.1.12)$$

em que “ $\varepsilon_\kappa$ ” é a porosidade da fase “κ” e é escrita da forma:

$$\varepsilon_\kappa = \frac{V_\kappa}{V_\sigma} \quad (3.1.13)$$

Substituindo-se a identidade da Equação (3.1.12) na Equação (3.1.9) e como a porosidade é uma variável dependente de  $V_\kappa$ , esta torna-se uma variável independente do tempo, tem-se:

$$\varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (k_\kappa \nabla T_\kappa) \rangle \quad (3.1.14)$$

Quanto ao termo do lado direito da Equação (3.1.14), termo de transporte difusivo de energia, pode-se aplicar o teorema da média

especial, dado pela Equação (2.28) e definida por Howes e Whitaker (1985). Assim, o termo do lado direito pode ser definido como:

$$\langle \nabla \cdot (k_\kappa \nabla T_\kappa) \rangle = \nabla \cdot \langle k_\kappa \nabla T_\kappa \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_\kappa \nabla T_\kappa dA \quad (3.1.15)$$

Substituindo-se a Equação (3.1.15) na Equação (3.1.14), tem-se:

$$\varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \langle k_\kappa \nabla T_\kappa \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_\kappa \nabla T_\kappa dA \quad (3.1.16)$$

Aplicando novamente o Teorema da Média Espacial, agora o apresentado pela Equação (2.29), completa-se o procedimento de média volumétrica sobre o termo difusivo. Uma prática comum é considerar a condutividade térmica,  $k_\kappa$ , uniforme em meios anisotrópicos. A placa cerâmica é composta por diversos minerais e estes possuem condutividades térmicas diferentes. Durante o processo de queima destes materiais, os mesmos são aquecidos e isto influencia de maneira significativa no valor desta propriedade. Neste estudo será considerada a hipótese que a condutividade térmica não varia de modo significativo dentro do volume de controle para as variações de temperatura.

Desta forma o termo difusivo pode ser escrito como:

$$\langle k_\kappa \nabla T_\kappa \rangle = k_\kappa \left( \nabla \langle T_\kappa \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} T_\kappa dA \right) \quad (3.1.17)$$

Substituindo-se a Equação (3.1.17) no termo difusivo da Equação (3.1.16), tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_\kappa \left( \nabla \langle T_\kappa \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} T_\kappa dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_\kappa \nabla T_\kappa dA \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

Usando a identidade definida na Equação (3.1.12) no termo difusivo da Equação (3.1.18), obtém-se:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \nabla(\varepsilon_{\kappa} \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}) + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} T_{\kappa} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_{\kappa} \nabla T_{\kappa} dA \quad (3.1.19)$$

Expandindo-se o termo  $\nabla(\varepsilon_{\kappa} \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa})$ , pode-se escrever a Equação (3.1.19) como:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} \nabla \varepsilon_{\kappa} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} T_{\kappa} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_{\kappa} \nabla T_{\kappa} dA \quad (3.1.20)$$

O último termo da Equação (3.1.20) é oriundo da aplicação do Teorema do Método da Média no Volume e ilustra um aspecto fundamental do processo de suavização espacial, em que a condição de contorno interfacial, Equação (3.1.3), é introduzida na equação governante através da integral do fluxo. Neste caso, trata-se das reações químicas que ocorrem durante o processo de aquecimento da placa cerâmica na etapa de queima. Assim:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_{\kappa} \nabla T_{\kappa} dA = - \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA \quad (3.1.21)$$

Neste momento será substituída a Equação (3.1.21) na Equação (3.1.20) e mais adiante este termo será devidamente analisado. Assim, a Equação (3.1.20) fica:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} \nabla \varepsilon_{\kappa} \right) + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} T_{\kappa} dA \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA \quad (3.1.22)$$

Para que na Equação (3.1.22) a variável dependente na equação diferencial governante seja  $\langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$ , deve-se expressar  $T_{\kappa}$  em termos de  $\langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$ . Uma alternativa é sugerida por Gray (1975), através de uma decomposição espacial da temperatura pontual. Esta sugestão é análoga à decomposição temporal usada em estudos de transporte turbulento. A decomposição espacial da temperatura pontual, sugerida por Gray (1975), é dada por:

$$T_{\kappa} = \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \tilde{T}_{\kappa} \quad (3.1.23)$$

na qual  $\tilde{T}_{\kappa}$  corresponde ao desvio espacial da temperatura pontual da fase “κ”. Substituindo-se a Equação (3.1.23) na Equação (3.1.22), obtém-se:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} \nabla \varepsilon_{\kappa} \right) + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_{\kappa} dA \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA \quad (3.1.24)$$

Seguindo os mesmos procedimentos para a equação de conservação da espécie química para a concentração de caulinita (KA) e calcita (CA), obtém-se as Equações (3.1.25) e (3.1.26):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot & \left[ D_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa + \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa \nabla \varepsilon_\kappa \right. \right. \\
& + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa dA \\
& \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{KA,\kappa} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{KA} dA
\end{aligned} \tag{3.1.25}$$

e

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot & \left[ D_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa + \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa \nabla \varepsilon_\kappa \right) \right. \\
& + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa dA \\
& \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{CA,\kappa} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{CA} dA
\end{aligned} \tag{3.1.26}$$

Agora para se obter a equação diferencial tendo como variável dependente a temperatura média intrínseca  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , concentração média intrínseca  $\langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa$  e  $\langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa$  ou equação diferencial na sua forma fechada, deve-se ainda resolver os seguintes problemas:

1. a presença da temperatura média intrínseca,  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , e concentração média intrínseca,  $\langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa$  e  $\langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa$ , incorporada na integral sobre a área  $A_{\gamma\kappa}$ ;
2. a presença dos termos de reação  $R_\kappa$ ,  $R_{KA}$  e  $R_{CA}$  incorporados na integral sobre a área  $A_{\gamma\kappa}$ ;
3. a presença do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\kappa$ , e dos desvios espaciais das concentrações  $\tilde{C}_{KA,\kappa}$  e  $\tilde{C}_{CA,\kappa}$  incorporados na integral sobre a área  $A_{\gamma\kappa}$ .

O primeiro problema diz respeito ao termo da integral da temperatura média intrínseca incorporada na integral sobre a área  $A_{\gamma\kappa}$ . É um termo não local, porque envolve outros volumes que não o centróide em “ $\mathbf{x}$ ”. A variável  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$  na integral é computada ao longo de todos os centroides definidos por um vetor posição “ $\mathbf{r}$ ”, o qual é o vetor

resultante do somatório do vetor “ $\mathbf{x}$ ” (centróide) e um vetor “ $\mathbf{y}_\kappa$ ”, conforme Figura 3.2. Os trabalhos realizados por Carbonell e Whitaker (1984), Nozad, Carbonell e Whitaker (1985a e 1985b), Whitaker (1986), Ochoa-Tapia *et al.* (1993), Quintard e Whitaker (1993a), Quintard e Whitaker (1994), Ochoa-Tapia e Whitaker (1997), Moyne (1997) e Whitaker (1999) abordaram este estudo e motivaram a obtenção de uma teoria local para  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ .

Inicia-se fazendo uma expansão em série de Taylor da variável  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , numa vizinhança do centroide “ $\mathbf{x}$ ”, obtendo-se a expressão,

$$\begin{aligned} \langle T_\kappa \rangle^\kappa &= \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\kappa} \\ &= \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x + \mathbf{y}_\kappa \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x \\ &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa : \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x + \dots \end{aligned} \quad (3.1.27)$$

onde que  $\mathbf{y}_\kappa = \mathbf{r} - \mathbf{x}$ . Substituindo-se a Equação (3.1.27) na Equação (3.1.24) tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla & \cdot \left[ k_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa + \langle T_\kappa \rangle^\kappa \nabla \varepsilon_\kappa \right. \right. \\ & + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x dA \\ & + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\kappa \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x dA \\ & + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa : \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x dA + \dots \\ & \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_\kappa \Delta H_R^2 dA \end{aligned} \quad (3.1.28)$$

Os termos  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x$ ,  $\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x$ ,  $\nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x$  estão aplicados no ponto “ $\mathbf{x}$ ”. Logo, estes termos são constantes em cada volume de controle, isto é, em relação a integral em que eles estão incorporados. Assim, reescreve-se a Equação (3.1.28) na forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = & \nabla \cdot \left\{ k_{\kappa} \left[ \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} \nabla \varepsilon_{\kappa} \right. \right. \\
& + \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} |_x \left( \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right) + \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} |_x \\
& \cdot \left. \left( \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} dA \right) \right. \\
& + \nabla \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} |_x : \left. \left( \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} dA \right) + \dots \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_{\kappa} dA \right] \right\} - \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA
\end{aligned} \tag{3.1.29}$$

Os termos entre parênteses do lado direito da Equação (3.1.29) representam uma série de integrais geométricas que estão relacionadas com a estrutura do meio poroso. Em sua forma atual, as integrais são difíceis de interpretar, mas baseado nos estudos de Quintard e Whitaker (1994), um conjunto de teoremas geométricos foram utilizados para obter diversas identidades para estas integrais, conforme apresentadas pelas Equações (3.1.30), (3.1.31) e (3.1.32):

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} = -\nabla \langle 1 \rangle \tag{3.1.30}$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} dA \right\} = -\nabla \langle \mathbf{y}_{\kappa} \rangle \tag{3.1.31}$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} dA \right\} = -\nabla \langle \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} \rangle \tag{3.1.32}$$

A identidade da Equação (3.1.30) é obtida com a aplicação do Teorema da Média no Volume:

$$\begin{aligned}
\langle \nabla 1 \rangle &= \nabla \langle 1 \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} 1 dA \\
0 &= \nabla \langle 1 \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} 1 dA \\
\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} 1 dA &= -\nabla \langle 1 \rangle
\end{aligned} \tag{3.1.33}$$

Assim como:

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{\mathcal{V}_\kappa} 1 dA = \frac{\mathcal{V}_\kappa}{\mathcal{V}_\sigma} = \varepsilon_\kappa \tag{3.1.34}$$

Desta forma pode-se escrever a Equação (3.1.30) conforme a Equação (3.1.35):

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} = -\nabla \varepsilon_\kappa \tag{3.1.35}$$

Assim, pode-se substituir as identidades geométricas dadas pelas Equações (3.1.30), (3.1.31) e (3.1.32) na Equação (3.1.29) e, obtendo-se:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} &= \nabla \cdot \left\{ k_\kappa \left[ \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa + \langle T_\kappa \rangle^\kappa \nabla \varepsilon_\kappa - \langle T_\kappa \rangle^\kappa \nabla \varepsilon_\kappa \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x \cdot \nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \rangle - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa|_x : \nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa \rangle \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \dots + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right] \right\} - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_\kappa \Delta H_R^\circ dA
\end{aligned} \tag{3.1.36}$$

Reorganizando a Equação (3.1.36), obtém-se:



$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla & \\
& \cdot \left[ k_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa - \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x \cdot \nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \rangle \right) \right. \\
& - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x : \nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa \rangle + \dots \\
& \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_\kappa \Delta H_R^\circ dA
\end{aligned} \tag{3.1.37}$$

Neste momento é necessário fazer uma análise da ordem de grandeza dos termos que formam a equação governante do transporte de energia, dada pela Equação (3.1.37), a fim de negligenciar os termos de menor ordem.

O primeiro termo a ser avaliado é  $\nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \rangle \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$  frente ao termo  $\varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$ . A avaliação deste termo é feita baseada na definição de meio desordenado, apresentada no estudo de Quintard e Whitaker (1994). Neste estudo é definido que um meio poroso é desordenado com respeito a um volume médio  $\mathcal{V}_\sigma$ , quando  $\nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \rangle \ll 1$ . Então, para sistemas desordenados, tem-se:

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \rangle \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \ll \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \tag{3.1.38}$$

quando a restrição de comprimento de escala  $\ell_\kappa \ll r_\sigma$  é imposta. Então, a Equação (3.1.37) é reescrita na forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla & \\
& \cdot \left[ k_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x : \nabla \langle \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa \rangle + \dots \right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_\kappa \Delta H_R^\circ dA
\end{aligned} \tag{3.1.39}$$

Agora, usando o Operador de Ordem de Grandeza, denotado por  $O$ , faz-se uma avaliação de ordem de grandeza de alguns termos da Equação (3.1.39). Portanto, a derivada de primeira ordem da temperatura média intrínseca pode ser estimada de acordo com a definição de derivada, isto é:

$$\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} = 0 \left( \frac{\Delta \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\Delta L} \right) = 0 \left( \frac{\Delta \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{L_T} \right) \quad (3.1.40)$$

onde  $\Delta \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$  representa a variação da temperatura média intrínseca na fase “ $\kappa$ ” ao longo da distância  $\Delta L$ , que pode também ser representada pelo comprimento característico  $L_T$ . O comprimento característico  $L_T$  pode, neste caso, corresponder ao diâmetro médio das partículas dos minerais que compõem a fase “ $\kappa$ ”.

A derivada de segunda ordem da temperatura média intrínseca pode ser estimada como:

$$\nabla \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} = 0 \left[ \frac{\Delta (\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa})}{\Delta L} \right] = 0 \left[ \frac{\Delta (\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa})}{L_{T1}} \right] \quad (3.1.41)$$

em que  $\Delta (\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa})$  representa a variação no gradiente da temperatura média ao longo da distância  $\Delta L$ , que pode também ser representado pelo comprimento característico  $L_{T1}$ . Em muitos problemas, a diferença da grandeza considerada é da ordem de magnitude da própria grandeza. Assim, as Equações (3.1.40) e (3.1.41) podem ser escritas como:

$$\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} = 0 \left( \frac{\langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{L_T} \right) \quad (3.1.42)$$

$$\nabla \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} = 0 \left( \frac{\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{L_{T1}} \right) \quad (3.1.43)$$

Verifica-se que o termo  $\nabla \langle \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} \rangle$  originado da expansão em série de Taylor pode ser avaliado como:

$$\langle \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} \rangle = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} dV \leq \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} r_0 r_0 dV = r_0^2 \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\kappa}} 1 dV \quad (3.1.44)$$

$$= 0(\varepsilon_{\kappa} r_0^2) \quad (3.1.45)$$

$$\nabla \varepsilon_{\kappa} = 0 \left( \frac{\varepsilon_{\kappa}}{L_{\varepsilon}} \right)$$

Assim:

$$\nabla \langle \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} \rangle = 0 \left( \frac{\varepsilon_{\kappa} r_0^2}{L_{\varepsilon}} \right) \quad (3.1.46)$$

Em que  $L_{\varepsilon}$  representa o comprimento característico associado à porosidade. Assim os termos  $\nabla \langle \mathbf{y}_{\kappa} \mathbf{y}_{\kappa} \rangle$ ,  $\nabla \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$  e  $\varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$  tem as seguintes ordens de grandeza:

$$\nabla\langle\mathbf{y}_\kappa\mathbf{y}_\kappa\rangle:\nabla\nabla\langle T_\kappa\rangle^\kappa = 0 \left( \frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{T1}} \varepsilon_\kappa \nabla\langle T_\kappa\rangle^\kappa \right) \quad (3.1.47)$$

$$\varepsilon_\kappa \nabla\langle T_\kappa\rangle^\kappa = 0 \left( \frac{\varepsilon_\kappa \langle T_\kappa\rangle^\kappa}{L_T} \right) \quad (3.1.48)$$

Comparando-se a ordem de grandeza das Equações (3.1.47) e (3.1.48) pode-se concluir que:

$$\nabla\langle\mathbf{y}_\kappa\mathbf{y}_\kappa\rangle:\nabla\nabla\langle T_\kappa\rangle^\kappa \ll \varepsilon_\kappa \nabla\langle T_\kappa\rangle^\kappa \quad (3.1.49)$$

desde que a restrição dada pela Equação (3.1.50) seja atendida para a equação da energia:

$$\left( \frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{T1}} \right) \ll 1 \quad (3.1.50)$$

e de maneira análoga para a equação da espécie química (Equação (3.1.51)), onde  $L_{c1}$  tem o mesmo significado de  $L_{T1}$ :

$$\left( \frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \right) \ll 1 \quad (3.1.51)$$

Desta forma, os demais termos da expansão em série de Taylor contidos na Equação (3.1.39) podem ser negligenciados da equação governante, obtendo-se assim:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial\langle T_\kappa\rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla\langle T_\kappa\rangle^\kappa + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) \right] \\ - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_\kappa \Delta H_R^\circ dA \end{aligned} \quad (3.1.52)$$

As equações governantes para as espécies químicas caulinita (KA) e calcita (CA) ficam:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa \frac{\partial\langle C_{KA,\kappa}\rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ D_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla\langle C_{KA,\kappa}\rangle^\kappa + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{KA,\kappa} dA \right) \right] \\ - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{KA} dA \end{aligned} \quad (3.1.53)$$

$$\varepsilon_{\kappa} \frac{\partial \langle C_{CA,\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ D_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle C_{CA,\kappa} \rangle^{\kappa} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{CA,\kappa} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{CA} dA \quad (3.1.54)$$

O segundo problema é o tratamento do termo que contém a contribuição das reações químicas, onde a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante através da integral do fluxo. A velocidade de reação em termos da variável pontual aparece dentro da integral na área. A definição da concentração média na área é dada por:

$$\langle C_{i,\kappa} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_{i,\kappa} dA \quad (3.1.55)$$

Então, pode-se escrever o termo de reação na forma:

$$\langle R_{\kappa} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} dA \quad (3.1.56)$$

O volume de controle  $\mathcal{V}_{\sigma}$  pode ser escrito pela reação com a área interfacial,  $a_v|_{\gamma\kappa}$ , por unidade de volume que é dada por:

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_{\sigma}} \quad (3.1.57)$$

Inserindo a Equação (3.1.57) no termo da Equação (3.1.52) que contém o termo de reação, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA &= \frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA \\ &= a_v|_{\gamma\kappa} \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA \end{aligned} \quad (3.1.58)$$

Assim pode-se substituir a relação da área interfacial,  $a_v|_{\gamma\kappa}$ , dada pela Equação (3.1.57) na Equação (3.1.58), deixando a Equação (3.1.52) como:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_{\kappa} dA \right) \right] - a_v |_{\gamma\kappa} \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} \Delta H_R^{\circ} dA \quad (3.1.59)$$

O calor de reação  $\Delta H_R^{\circ}$  não depende da área  $A_{\gamma\kappa}$ , pode-se retirar da integral. Portanto, a Equação (3.1.59) fica escrita como:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_{\kappa} dA \right) \right] - (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}) \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_{\kappa} dA \quad (3.1.60)$$

Substituindo-se a Equação (3.1.56) na Equação (3.1.60) tem-se:

$$\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_{\kappa} \left( \varepsilon_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_{\kappa} dA \right) \right] - (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}) \langle R_{\kappa} \rangle_{\gamma\kappa} \quad (3.1.61)$$

Agora será mostrado que a concentração média na área em termos de  $\langle R_{\kappa} \rangle_{\gamma\kappa}$  pode ser escrita como concentração média intrínseca avaliada no centroide “x”, isto é:

$$\langle R_{\kappa} \rangle_{\gamma\kappa} = \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} \quad (3.1.62)$$

A taxa de reação é dada por  $R_{\kappa}$  e substituindo-se a decomposição espacial, tem-se:

$$\langle R_{\kappa} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} (\langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \tilde{R}_{\kappa}) dA \quad (3.1.63)$$

Para todos os problemas práticos de difusão de fluxos e reação num meio poroso, o desvio espacial da concentração,  $\tilde{C}_{i,\kappa}$ , é pequeno quando comparado à concentração média intrínseca, conforme Whitaker (1999). Desta forma, a Equação (3.1.63) é escrita como:

$$\langle R_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \langle R_\kappa \rangle^\kappa dA \quad (3.1.64)$$

Com o objetivo de tornar a concentração  $\langle C_{i,\kappa} \rangle^\kappa$  em termos locais, é realizada uma expansão em série de Taylor do termo em torno do centróide do volume médio, obtendo-se a Equação (3.1.65):

$$\langle R_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} = \langle R_\kappa \rangle^\kappa|_x + \langle \mathbf{y}_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa|_x + \frac{1}{2} \langle \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} : \nabla \nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa|_x + \dots \quad (3.1.65)$$

Agora é realizada uma avaliação da ordem de grandeza de cada termo da Equação (3.1.65):

$$\langle \mathbf{y}_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} \ll r_\sigma, \ell_\kappa \ll r_0 \quad (3.1.66)$$

$$\nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa = O\left(\frac{\langle R_\kappa \rangle^\kappa}{L_c}\right) \quad (3.1.67)$$

$$\nabla \nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa = O\left(\frac{\langle R_\kappa \rangle^\kappa}{L_c L_{c1}}\right) \quad (3.1.68)$$

$$\langle \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} = O(r_0^2) \quad (3.1.69)$$

Aplicando as ordens de grandeza dadas pelas Equações (3.1.66) a (3.1.69) tem-se:

$$\langle R_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} = \langle R_\kappa \rangle^\kappa|_x + O\left\{\frac{r_0}{L_c} \langle R_\kappa \rangle^\kappa\right\} + O\left\{\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \langle R_\kappa \rangle^\kappa\right\} + \dots \quad (3.1.70)$$

As condições restritivas de comprimento de escala são dadas por:

$$\left(\frac{r_0}{L_c}\right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{c1}}\right) \ll 1 \quad (3.1.71)$$

Pode-se negligenciar todos os termos da série da Equação (3.1.70), exceto o primeiro termo. Assim:

$$\langle R_\kappa \rangle_{\gamma\kappa} = \langle R_\kappa \rangle^\kappa|_x \quad (3.1.72)$$

Portanto, a Equação (3.1.62) é obtida.

Fazendo destas definições e restrições apresentadas pelas Equações (3.1.64) até (3.1.72) e como dentro do termo  $\langle R_\kappa \rangle_{\gamma\kappa}$  está a constante de reação “k” que depende da temperatura conforme a Lei de Arrhenius dada por:

$$k = k_0 e^{-E/RT_\kappa} \quad (3.1.73)$$

pode-se fazer uso do trabalho de Whitaker (1986) e assumir que a Equação (3.1.73) pode ser escrita em termos da temperatura média intrínseca na fase “κ” como:

$$\langle k \rangle^\kappa = k_0 e^{-E/R\langle T_\kappa \rangle^\kappa} \quad (3.1.74)$$

Assim, a Equação (3.1.61) pode ser escrita como:

$$\varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) \right] - (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \quad (3.1.75)$$

Assim, a Equação (3.1.76), que representa a desidroxilação da caulinita (KA):

$$\varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ D_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{KA,\kappa} dA \right) \right] - a_v |_{\gamma\kappa} \langle R_{KA} \rangle^\kappa \quad (3.1.76)$$

E a Equação (3.1.77) representa a decomposição da calcita (CA) fica:

$$\varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ D_\kappa \left( \varepsilon_\kappa \nabla \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{CA,\kappa} dA \right) \right] - a_v |_{\gamma\kappa} \langle R_{CA} \rangle^\kappa \quad (3.1.77)$$

O terceiro problema é a determinação do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\kappa$ , e dos desvios espaciais das concentrações,  $\tilde{C}_{KA,\kappa}$  e  $\tilde{C}_{CA,\kappa}$ , na integral da área presentes nas Equações (3.1.75), (3.1.76) e (3.1.77). Necessita-se encontrar uma equação diferencial para os desvios espaciais e como referência, será apresentado o procedimento para obtenção da equação diferencial do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\kappa$ , através do uso da Equação (3.1.23), para finalmente obter as formas fechadas das equações governantes para a microescala. Esta etapa é chamada de problema de fechamento.

### Problema de Fechamento na Microescala

A equação para o desvio espacial da temperatura é obtida através da subtração da equação diferencial para a temperatura pontual, Equação (3.1.1), da equação diferencial para a temperatura média intrínseca, Equação (3.1.75).

Para iniciar o problema de fechamento, divide-se a equação diferencial governante para a temperatura média intrínseca,  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , dada pela Equação (3.1.75), pela porosidade da microescala,  $\varepsilon_\kappa$ . Reorganizando-se os termos, tem-se:

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} &= \nabla \cdot (k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa) + \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \varepsilon_\kappa \cdot (k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa) + \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \\ &\cdot \left( k_\kappa \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) \\ &- \frac{1}{\varepsilon_\kappa} (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (3.1.76)$$

A equação diferencial governante do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\kappa$ , é obtida através da subtração da equação diferencial da temperatura média intrínseca, Equação (3.1.76), na equação diferencial governante da temperatura pontual, Equação (3.1.1), conforme é apresentado pela Equação (3.1.77).

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial (T_\kappa - \langle T_\kappa \rangle^\kappa)}{\partial t} &= \nabla \cdot [k_\kappa \nabla (T_\kappa - \langle T_\kappa \rangle^\kappa)] - \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \varepsilon_\kappa \\ &\cdot (k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa) - \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \cdot \left( k_\kappa \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) \\ &+ \frac{1}{\varepsilon_\kappa} (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (3.1.77)$$

Substituindo-se a Equação (3.1.23) na Equação (3.1.77) obtém-se a equação diferencial para o desvio espacial da temperatura, dada pela Equação (3.1.78).



$$\begin{aligned}
 \underbrace{(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \tilde{T}_\kappa}{\partial t}}_{\text{Termo de Acúmulo}} &= \underbrace{\nabla \cdot (k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa)}_{\text{Termo de condução}} - \underbrace{\frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \varepsilon_\kappa \cdot (k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa)}_{\text{Termo Fonte de Condução}} \\
 &\quad - \underbrace{\frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \cdot \left( k_\kappa \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right)}_{\text{Termo Não-Local}} \\
 &\quad + \underbrace{\frac{1}{\varepsilon_\kappa} (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa}_{\text{Termo Fonte de Reação}}
 \end{aligned} \tag{3.1.78}$$

O mesmo procedimento é utilizado para se obter as condições de contorno e inicial, substituindo-se a Equação (3.1.23) na primeira condição de contorno, Equação (3.1.2), obtendo-se a condição de contorno para  $\tilde{T}_\kappa$ , a qual é expressa pela Equação (3.1.79).

$$\text{CC1} \quad \tilde{T}_\kappa = J(\mathbf{r}, t) - \langle T_\kappa \rangle^\kappa = \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ na área } A_{\kappa e} \tag{3.1.79}$$

Da mesma forma, a Equação (3.1.23) pode ser inserida na segunda condição de contorno. Depois de ajustada, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 \text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa - \tilde{R}_\kappa \Delta H_R^\circ &= \underbrace{\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa}_{\text{Termo Fonte de Condução}} \quad , \text{ na área } A_{\gamma\kappa} \\
 &\quad + \underbrace{\langle R_\kappa \rangle^\kappa \Delta H_R^\circ}_{\text{Termo Fonte de Reação}}
 \end{aligned} \tag{3.1.80}$$

A Equação (3.1.23) também é inserida na condição inicial dada pela Equação (3.1.4) e pode ser escrita como:

$$\text{CI1} \quad \tilde{T}_\kappa = J(\mathbf{r}) - \langle T_\kappa \rangle^\kappa = \mathcal{N}(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } t = 0 \tag{3.1.81}$$

A primeira condição de contorno e a condição inicial dada pelas Equações (3.1.79) e (3.1.81), respectivamente, servem apenas para ressaltar o que não é conhecido no campo do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\kappa$ .

Verifica-se que as fontes geradoras do campo de  $\tilde{T}_\kappa$  no conjunto de Equações (3.1.78) a (3.1.81) são os termos fontes, ou seja, os termos não homogêneos,  $k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$ ,  $\langle R_\kappa \rangle^\kappa$ ,  $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ , o que torna a equação complexa. Então, faz-se necessário torná-la mais simples

através de uma análise da ordem de grandeza dos termos que a compõem.

Este processo de simplificação tem início pelo termo não-local da Equação (3.1.78) através de uma estimativa da sua ordem de grandeza:

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA = O\left(\frac{A_{\gamma\kappa}}{V_\sigma} \tilde{T}_\kappa\right) \quad (3.1.82)$$

Substituindo-se a Equação (3.1.57) na Equação (3.1.82) tem-se:

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA = O(a_v|_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa) \quad (3.1.83)$$

De acordo com a definição da Equação (3.1.83), pode-se escrever o termo não-local inserindo o conceito do divergente como um comprimento característico  $L$ , sendo que este pode assumir o menor valor de todos os comprimentos característicos ( $L, L_T, L_{T1}, L_\kappa$ ). Assim, o termo não-local fica:

$$\frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \cdot \left( k_\kappa \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) = O\left(\frac{\varepsilon_\kappa^{-1} k_\kappa a_v|_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa}{L}\right) \quad (3.1.84)$$

Segundo Whitaker (1999), para a maioria dos meios porosos, uma estimativa razoável da área interfacial por unidade de volume é dada por:

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{V_\sigma} = \frac{\ell_\kappa^2}{\ell_\kappa^3} = \frac{1}{\ell_\kappa} \quad (3.1.85)$$

Agora pode-se utilizar a estimativa da área superficial, dada pela Equação (3.1.85), para reescrever a Equação (3.1.84) na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \cdot \left( k_\kappa \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) &= O\left(\frac{\varepsilon_\kappa^{-1} k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa L}\right) \\ &= O\left(\frac{\varepsilon_\kappa^{-1} \ell_\kappa k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{L \ell_\kappa^2}\right) \end{aligned} \quad (3.1.86)$$

A estimativa da ordem de grandeza do gradiente do desvio espacial da temperatura pode ser definida como:

$$\nabla \tilde{T}_\kappa = 0 \left( \frac{\Delta \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa} \right) = 0 \left( \frac{\tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa} \right) \quad (3.1.87)$$

Portanto, a estimativa da ordem de grandeza do termo de condução da Equação (3.1.78) fica:

$$\nabla \cdot (k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa) = 0 \left( \frac{k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa^2} \right) \quad (3.1.88)$$

onde  $\nabla \tilde{T}_\kappa$  é o gradiente de  $\tilde{T}_\kappa$  que ocorre sobre a distância  $\ell_\kappa$ , visto que a variação do desvio espacial da temperatura é da ordem de grandeza do seu próprio desvio espacial.

Assim, pode-se realizar uma comparação da ordem de grandeza entre o termo de condução, Equação (3.1.88), e o termo não-local, Equação (3.1.86), obtendo-se assim:

$$\frac{\varepsilon_\kappa^{-1} \ell_\kappa k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{L \ell_\kappa^2} \ll \frac{k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa^2}, \text{ logo } \frac{\varepsilon_\kappa^{-1} \ell_\kappa}{L} \ll 1 \quad (3.1.89)$$

Verifica-se, então, que o termo não local é muito menor que o termo de condução, pois o comprimento  $\ell_\kappa$  é muito menor que  $L$  (comprimento característico associado ao divergente) e o valor da porosidade,  $\varepsilon_\kappa$  é da ordem de 1. Então, tem-se:

$$\frac{1}{\varepsilon_\kappa} \nabla \cdot \left( k_\kappa \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{T}_\kappa dA \right) \ll \nabla \cdot (k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa) \quad (3.1.90)$$

Desta forma, pode-se negligenciar o termo não local presente na Equação (3.1.78) com base na restrição de comprimento de escala:

$$\ell_\kappa \ll L \quad (3.1.91)$$

O termo transiente também pode ser simplificado, considerando que o problema de fechamento pode ser tratado como quasi-estacionário a partir de:

$$(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \tilde{T}_\kappa}{\partial t} \ll \nabla \cdot (k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa) \quad (3.1.92)$$

quando satisfeita a restrição de tempo de escala. Esta restrição de tempo de escala pode ser obtida através da ordem de grandeza do termo transiente:

$$(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \tilde{T}_\kappa}{\partial t} = 0 \left[ (\rho c_p)_\kappa \frac{\Delta \tilde{T}_\kappa}{t^*} \right] = 0 \left[ (\rho c_p)_\kappa \frac{\tilde{T}_\kappa}{t^*} \right] \quad (3.1.93)$$

Desta forma, pode-se fazer a análise dada pela Equação (3.1.92) com as ordens de grandeza do termo transiente, Equação (3.1.93), e do termo difusivo, Equação (3.1.88). Assim:

$$(\rho c_p)_\kappa \frac{\tilde{T}_\kappa}{t^*} \ll \frac{k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa^2} \rightarrow \frac{k_\kappa t^*}{(\rho c_p)_\kappa \ell_\kappa^2} \gg \frac{\tilde{T}_\kappa}{\tilde{T}_\kappa} \rightarrow \frac{k_\kappa t^*}{(\rho c_p)_\kappa \ell_\kappa^2} \gg 1 \quad (3.1.94)$$

A difusividade térmica pode ser escrita através da Equação (3.1.95):

$$\alpha_\kappa = \frac{k_\kappa}{(\rho c_p)_\kappa} \quad (3.1.95)$$

A restrição de tempo de escala pode ser escrita em função da difusividade térmica, substituindo-se a Equação (3.1.95) na Equação (3.1.94), obtendo-se:

$$\frac{\alpha_\kappa t^*}{\ell_\kappa^2} \gg 1 \quad (3.1.96)$$

onde  $t^*$  é o tempo característico do processo, ou seja, é o tempo suficiente para observar se há um comportamento transiente no processo em estudo.

Vale ressaltar que o processo de transferência de calor não é estacionário, mas sim apenas o problema de fechamento.

Isto faz com que o termo transiente e o termo não-local possam ser negligenciados da Equação (3.1.78) e a equação para o desvio espacial da temperatura da placa cerâmica na microescala para a fase “ $\kappa$ ” pode ser escrita como:

$$0 = \underbrace{\nabla \cdot (k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa)}_{\text{Termo de condução}} - \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \underbrace{(\nabla \varepsilon_\kappa) \cdot (k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa)}_{\text{Termo Fonte de Condução}} + \frac{1}{\varepsilon_\kappa} \underbrace{(a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa}_{\text{Termo Fonte de Reação}} \quad (3.1.97)$$

Uma análise na segunda condição de contorno dada pela Equação (3.1.80), permite considerar as restrições  $\tilde{R}_\kappa \ll \langle R_\kappa \rangle^\kappa$  e escrever a condição de contorno como:

$$\begin{aligned}
 \text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_{\kappa} \nabla \tilde{T}_{\kappa} &= \frac{\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\text{Termo Fonte de Condução}} + \frac{\langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} \Delta H_R^{\circ}}{\text{Termo Fonte de Reação}}, & \text{na área} \\
 & & A_{\gamma\kappa}
 \end{aligned} \quad (3.1.98)$$

Com a condição de estado quasi-estacionário satisfeita, a condição inicial do problema pode ser descartada. Portanto, o problema de fechamento com as simplificações efetuadas pode ser reescrito na forma:

$$\nabla \cdot (k_{\kappa} \nabla \tilde{T}_{\kappa}) = \frac{1}{\varepsilon_{\kappa}} (\nabla \varepsilon_{\kappa}) \cdot (k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}) - \frac{1}{\varepsilon_{\kappa}} (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}) \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} \quad (3.1.99)$$

$$\text{CC1} \quad \tilde{T}_{\kappa} = J(\mathbf{r}, t) - \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} = \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ na área} \quad (3.1.100)$$

$A_{\kappa e}$

$$\text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_{\kappa} \nabla \tilde{T}_{\kappa} = \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} \Delta H_R^{\circ} \quad , \text{ na área} \quad (3.1.101)$$

$A_{\gamma\kappa}$

Como é um problema de valor de contorno e existem termos como  $\langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$ ,  $\nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}$  e  $\langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa}$ , o problema fica impossível de resolver, já que existem 3 variáveis dependentes e uma equação. Sua resolução pode ser iniciada pela análise da influência destes termos através de uma estimativa da magnitude de contribuição por uma análise da ordem de grandeza dos termos presentes na Equação (3.1.99), que para o termo de condução tem-se a Equação (3.1.88) e para o termo fonte de condução pode-se escrever como:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\varepsilon_{\kappa}} (\nabla \varepsilon_{\kappa}) \cdot (k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}) &= O\left(\frac{1}{\varepsilon_{\kappa} L_{\varepsilon}} k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}\right) \\
 &= O\left(\frac{1}{L_{\varepsilon}} k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}\right)
 \end{aligned} \quad (3.1.102)$$

Para o termo fonte de reação tem-se:

$$\frac{1}{\varepsilon_{\kappa}} (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}) \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} = O\left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ} \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\varepsilon_{\kappa}}\right) \quad (3.1.103)$$

Escrevendo-se a Equação (3.1.99) em termos de ordem de grandeza através das substituições das Equações (3.1.88), (3.1.102) e (3.1.103), tem-se:

$$O\left(\frac{k_{\kappa} \tilde{T}_{\kappa}}{\ell_{\kappa}^2}\right) = O\left(\frac{1}{L_{\varepsilon}} k_{\kappa} \nabla \langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa}\right) - O\left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ} \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa}}{\varepsilon_{\kappa}}\right) \quad (3.1.104)$$

Reorganizando a Equação (3.1.104) para deixar o desvio espacial da temperatura  $\tilde{T}_\kappa$  em evidência em relação ao volume, obtém-se:

$$\tilde{T}_\kappa|_{volume} = O\left(\frac{\ell_\kappa^2}{L_\varepsilon} \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa, \frac{\ell_\kappa^2 a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa}{k_\kappa \varepsilon_\kappa}\right) \quad (3.1.105)$$

Reorganizando, chega-se a:

$$\tilde{T}_\kappa|_{volume} = O\left[\left(\frac{\ell_\kappa}{L_\varepsilon}\right) \ell_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa, (\ell_\kappa^2) \frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa}{k_\kappa \varepsilon_\kappa}\right] \quad (3.1.106)$$

Uma análise da ordem de grandeza dos termos da segunda condição de contorno, dada pela Equação (3.1.101), pode ser feita da seguinte forma:

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa = O\left(\frac{k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa}\right) \quad (3.1.107)$$

$$\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa = O(k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa) \quad (3.1.108)$$

$$\langle R_\kappa \rangle^\kappa \Delta H_R^\circ = O(\Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa) \quad (3.1.109)$$

Substituindo-se as Equações (3.1.107), (3.1.108) e (3.1.109) na Equação (3.1.101), pode-se escrever a segunda condição de contorno em termos de ordem de grandeza:

$$O\left(\frac{k_\kappa \tilde{T}_\kappa}{\ell_\kappa}\right) = O(k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa) + O(\Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa) \quad (3.1.110)$$

Reorganizando a Equação (3.1.110) para deixar o desvio espacial da temperatura  $\tilde{T}_\kappa$  em evidência em relação à área  $A_{\gamma\kappa}$ , tem-se:

$$\tilde{T}_\kappa|_{superfície} = O\left[\ell_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa, \left(\frac{\ell_\kappa}{k_\kappa}\right) \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa\right] \quad (3.1.111)$$

Comparando-se as Equações (3.1.106) e (3.1.111) pode-se ver que o termo fonte envolvendo  $\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$  na superfície é muito maior que a contribuição do termo fonte envolvendo este parâmetro no volume. Assim:

$$\ell_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \gg \left(\frac{\ell_\kappa}{L_\varepsilon}\right) \ell_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \quad (3.1.112)$$

Com esta análise da ordem de grandeza, o termo fonte de condução,  $\varepsilon_\kappa^{-1} (\nabla \varepsilon_\kappa) \cdot k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , pode ser negligenciado da Equação

(3.1.99). Agora, substituindo a estimativa da ordem de grandeza de  $\nabla\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , dada pela Equação (3.1.47) na Equação (3.1.111), tem-se:

$$\tilde{T}_\kappa|_{superfície} = 0 \left[ \left( \frac{\ell_\kappa}{L_T} \right) \langle T_\kappa \rangle^\kappa, \left( \frac{\ell_\kappa}{k_\kappa} \right) \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa \right] \quad (3.1.113)$$

Agora é possível fazer uma comparação entre  $\tilde{T}_\kappa$  e  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$  com o objetivo de satisfazer a condição utilizada anteriormente de que  $\tilde{T}_\kappa \ll \langle T_\kappa \rangle^\kappa$ , sendo necessário analisar os termos da Equação (3.1.113). Quando  $\ell_\kappa \ll L_T$  pode-se concluir que  $\tilde{T}_\kappa$  é muito menor que  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$ . O problema de fechamento para o desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\kappa$ , pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \tilde{T}_\kappa = - \left( \frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ}{k_\kappa \varepsilon_\kappa} \right) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \quad (3.1.114)$$

$$\text{CC1} \quad \tilde{T}_\kappa = \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ na área} \quad (3.1.115)$$

$A_{\kappa e}$

$$\text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa = \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa + \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa \quad , \text{ na área} \quad (3.1.116)$$

$A_{\gamma\kappa}$

Ainda não é possível determinar uma solução para este problema de valor de contorno, pois a função  $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$  não é conhecida. Portanto, trata-se de um problema local.

Portanto, o problema de fechamento para o desvio espacial da concentração da caulinita (KA),  $\tilde{C}_{KA,\kappa}$ , pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \tilde{C}_{KA,\kappa} = - \frac{a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\kappa D_\kappa} \langle R_{KA} \rangle^\kappa \quad (3.1.117)$$

$$\text{CC1} \quad \tilde{C}_{KA,\kappa} = \mathcal{H}_\kappa(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ na área} \quad (3.1.118)$$

$A_{\kappa e}$

$$\text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_\kappa \nabla \tilde{C}_{KA,\kappa} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_\kappa \nabla \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa + \langle R_{KA} \rangle^\kappa \quad , \text{ na área} \quad (3.1.119)$$

$A_{\gamma\kappa}$

O problema de fechamento para o desvio espacial da concentração de calcita (CA),  $\tilde{C}_{CA,\kappa}$ , pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \tilde{C}_{CA,\kappa} = - \frac{a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\kappa D_\kappa} \langle R_{CA} \rangle^\kappa \quad (3.1.120)$$

$$\text{CC3} \quad \tilde{C}_{CA,\kappa} = \mathcal{J}_\kappa(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ na área} \quad (3.1.121)$$

$A_{\kappa e}$

$$\text{CC4} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_{\kappa} \nabla \tilde{C}_{CA,\kappa} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_{\kappa} \nabla \langle C_{CA,\kappa} \rangle^{\kappa} \quad , \text{ na } \underset{A_{\gamma\kappa}}{\text{área}} \quad (3.1.122)$$

Mas ainda não é possível determinar uma solução para estes problemas de valor de contorno, pois as funções  $\mathcal{H}_{\kappa}(r, t)$  e  $\mathcal{J}_{\kappa}(r, t)$  não são conhecidas. Portanto, trata-se de um problema local.

### **Problema de Fechamento Local**

Os problemas de fechamentos, identificados pelas Equações (3.1.114) a (3.1.122), são problemas de valor de contorno linear com termos fontes aparecendo na equação governante e na condição de contorno. Segundo Silva (2004), este problema de fechamento é definido para todo o domínio macroscópico, sendo sua solução neste domínio muito complicada e com pouco valor prático.

Tomando como referência o problema da temperatura, o desvio espacial da temperatura da placa cerâmica na microescala na fase “ $\kappa$ ”,  $\tilde{T}_{\kappa}$ , é dominado pelo menor comprimento de escala,  $\ell_{\kappa}$ . A condição de contorno imposta na área  $A_{\kappa e}$ , Equação (3.1.115), influenciará a solução para  $\tilde{T}_{\kappa}$  somente em uma pequena região próxima das entradas e das saídas da região macroscópica, que é da ordem deste comprimento de escala. Ao ignorar esta fina camada próxima a  $A_{\kappa e}$ , pode-se propor a solução do problema de fechamento em uma região representativa no meio poroso e substituir a condição de contorno, dada pela Equação (3.1.115), por uma condição espacialmente periódica em  $\tilde{T}_{\kappa}$ . Tais aproximações têm sido amplamente empregadas e os resultados gerados estão em concordância com os experimentos realizados em meios porosos (QUINTARD e WHITAKER, 1993a; NOZAD, CARBONELL e WHITAKER, 1985a; RYAN, CARBONELL e WHITAKER, 1981).

As condições de contorno periódicas são usadas somente como substitutas para as condições originais que afetam o pequeno volume próximo às entradas do contorno do volume de controle. Esta abordagem não implica que a solução resultante seja válida somente para sistemas que tenham uma estrutura periódica (WOOD e WHITAKER, 2000).

Considerando que a região representativa é uma célula unitária em um modelo de meio poroso periódico espacialmente, o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade, pode ser expresso como:

$$\nabla^2 \tilde{T}_{\kappa} = - \left( \frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}}{k_{\kappa} \varepsilon_{\kappa}} \right) \langle R_{\kappa} \rangle^{\kappa} \quad (3.1.123)$$



$$\text{CC1} \quad \tilde{T}_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{T}_\kappa(\mathbf{r}), i = 1,2,3, \dots \quad , \text{ na área } A_{\kappa e} \quad (3.1.124)$$

$$\text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa = \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa + \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa \quad , \text{ na área } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1.125)$$

A Equação (3.1.124) é uma condição de periodicidade, a qual estabelece que o modelo é periódico espacialmente. As variáveis  $\ell_i$  representam os vetores “*lattice*” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (WHITAKER, 1999). Verifica-se a consistência da condição de periodicidade se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem constantes ou também periódicos espacialmente.

Desde que  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$  não pode ser constante, a menos que  $\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$  seja zero, há algumas aproximações a serem feitas antes que se possa impor a condição de periodicidade espacial sobre  $\tilde{T}_\kappa$ , para garantir a condição periódica espacialmente. A fim de identificar estas aproximações, é preciso expressar  $\langle T_\kappa \rangle^\kappa$  e  $\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa$  em termos de expansão em séries de Taylor sobre o centróide “*x*” da região representativa. Estas expansões são dadas por:

$$\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_{x+\mathbf{y}_\kappa} = \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x + \mathbf{y}_\kappa \cdot \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x + \dots \quad (3.1.126)$$

e

$$\langle R_\kappa \rangle^\kappa |_{x+\mathbf{y}_\kappa} = \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_x + \mathbf{y}_\kappa \cdot \nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_x + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\kappa \mathbf{y}_\kappa : \nabla \nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_x + \dots \quad (3.1.127)$$

onde “*x*” representa o centróide da região representativa e  $\mathbf{y}_\kappa$  corresponde ao vetor que localiza os outros pontos da fase “ $\kappa$ ” relativos ao centróide. Considerando-se as ordens de grandeza dos termos das Equações (3.1.126) e (3.1.127), tem-se:

$$\mathbf{y}_\kappa \cdot \nabla \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_x = 0 \left[ \left( \frac{r_0}{L_T} \right) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \right] \quad (3.1.128)$$

$$\mathbf{y}_\kappa \cdot \nabla \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x = 0 \left[ \left( \frac{r_0}{L_{T1}} \right) \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \right] \quad (3.1.129)$$

onde o vetor  $\mathbf{y}_\kappa$  é da ordem de magnitude do raio do volume de controle da microescala ( $r_0$ ), e  $L_T$  e  $L_{T1}$  são os comprimentos característicos associados com a primeira e segunda derivadas, sendo estes aproximadamente iguais e correspondentes ao diâmetro médio da região porosa.

Nota-se que impondo as restrições de comprimento de escala para a equação da energia,

$$\left(\frac{r_0}{L_T}\right) \ll 1, \left(\frac{r_0}{L_{T1}}\right) \ll 1, \left(\frac{r_0^2}{L_T L_{T1}}\right) \ll 1 \quad (3.1.130)$$

e análogo para as equações das espécies químicas,

$$\left(\frac{r_0}{L_c}\right) \ll 1, \left(\frac{r_0}{L_{c1}}\right) \ll 1, \left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}}\right) \ll 1 \quad (3.1.131)$$

é possível negligenciar todos os termos de derivadas das Equações (3.1.126) e (3.1.127) e, então, o problema de fechamento tem a forma:

$$\nabla^2 \tilde{T}_\kappa = - \left( \frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ}{k_\kappa \varepsilon_\kappa} \right) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \quad (3.1.132)$$

$$\text{CC1} \quad \tilde{T}_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{T}_\kappa(\mathbf{r}), i = 1, 2, 3, \dots, \quad \begin{array}{l} \text{, na área} \\ A_{\kappa c} \end{array} \quad (3.1.133)$$

$$\text{CC2} \quad -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \tilde{T}_\kappa = \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x + \Delta H_R^\circ \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_x, \quad \begin{array}{l} \text{, na área} \\ A_{\gamma\kappa} \end{array} \quad (3.1.134)$$

Para resolver as equações do problema de fechamento é proposta uma função característica. Esta função possui três variáveis de fechamento ( $\mathbf{b}$ ,  $s$ ,  $\Psi$ ), que deverão ser determinadas para obter-se a solução do desvio espacial da temperatura da placa cerâmica na fase “ $\kappa$ ”,  $\tilde{T}_\kappa$ . Então é possível tratar os termos fontes reativos do problema de fechamento como constantes e o termo fonte de condução como espacialmente periódico. Portanto, pelo princípio da superposição, propõe-se uma solução do problema de fechamento local dado pelas Equações (3.1.132), (3.1.133) e (3.1.134) na forma:

$$\tilde{T}_\kappa = \mathbf{b}_\kappa \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_x + s_\kappa \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_x + \Psi_\kappa \quad (3.1.135)$$

e a solução do problema de fechamento local para os desvios espaciais das concentrações da caulinita ( $i = \text{KA}$ ) e calcita ( $i = \text{CA}$ ) na forma:

$$\tilde{C}_{i,\kappa} = \mathbf{b}_\kappa \cdot \nabla \langle C_{i,\kappa} \rangle^\kappa |_x + s_\kappa \langle R_i \rangle^\kappa |_x + \Psi_\kappa \quad (3.1.136)$$

onde  $\mathbf{b}_\kappa$  é uma função vetor e  $s_\kappa$  e  $\Psi_\kappa$  são funções escalares. Pode-se pensar a função escalar  $\Psi_\kappa$  como uma função arbitrária e esta nos permite especificar  $\mathbf{b}_\kappa$  e  $s_\kappa$  da forma que se deseja, e escolhe-se determinar estas duas variáveis de fechamento de acordo com os seguintes problemas de valor de contorno para a equação da energia:

Problema I:

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa = 0 \quad (3.1.137)$$

$$\text{CC1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad , \text{ na } \underset{A_{\gamma\kappa}}{\text{área}} \quad (3.1.138)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.1.139)$$

Problema II:

$$\nabla^2 s_\kappa = - \frac{a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ}{k_\kappa \varepsilon_\kappa} \quad (3.1.140)$$

$$\text{CC1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_\kappa = \frac{\Delta H_R^\circ}{k_\kappa} \quad , \text{ na } \underset{A_{\gamma\kappa}}{\text{área}} \quad (3.1.141)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = s_\kappa(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.1.142)$$

Problema III:

$$\nabla^2 \Psi_\kappa = 0 \quad (3.1.143)$$

$$\text{CC1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \Psi_\kappa = 0 \quad , \text{ na } \underset{A_{\gamma\kappa}}{\text{área}} \quad (3.1.144)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \Psi_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = \Psi_\kappa(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.1.145)$$

Os problemas I e III são idênticos para as equações das espécies químicas, diferenciando apenas no problema II, que pode ser definido como:

Problema II:

$$\nabla^2 s_\kappa = - \frac{a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\kappa D_\kappa} \quad (3.1.146)$$

$$\text{CC1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_\kappa = - \frac{1}{D_\kappa} \quad , \text{ na } \underset{A_{\gamma\kappa}}{\text{área}} \quad (3.1.147)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = s_\kappa(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.1.148)$$

Os problemas I, II e III devem ser resolvidos através de um método computacional e para o problema de fechamento III também existe uma solução analítica. Verifica-se através da Equação (3.1.143) que uma solução válida para o problema é a variável  $\Psi_\kappa$  ser igual a uma constante. Visto que para a resolução do campo do desvio da

temperatura emprega-se um modelo de meio poroso periódico espacialmente, a contribuição de  $\Psi_\kappa$  para a forma fechada da equação governante para a microescala é nula.

### **Forma Fechada da Equação para a Microescala**

A solução do problema de fechamento para o desvio espacial da temperatura da placa cerâmica na fase “ $\kappa$ ”, dada pela Equação (3.1.135), pode ser substituída na equação diferencial governante em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.1.75). Assim, obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ k_\kappa \left[ \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (\mathbf{b}_\kappa \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_{\kappa} + s_\kappa \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_{\kappa} \right. \right. \\ \left. \left. + \Psi_\kappa) dA \right] \right\} - (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (3.1.149)$$

Usando-se a relação dada pela Equação (3.1.13), a Equação (3.1.149) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \left( k_\kappa \varepsilon_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{k_\kappa \varepsilon_\kappa}{\mathcal{V}_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa |_{\kappa} dA \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{k_\kappa \varepsilon_\kappa}{\mathcal{V}_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_\kappa \langle R_\kappa \rangle^\kappa |_{\kappa} dA \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{k_\kappa \varepsilon_\kappa}{\mathcal{V}_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \Psi_\kappa dA \right) \right] - (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (3.1.150)$$

Considerando que a contribuição de  $\Psi_\kappa$  para a forma fechada da equação governante para a microescala é nula e rearranjando a Equação (3.1.150), tem-se a forma fechada da equação de transporte para a fase “ $\kappa$ ”:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa(\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\kappa \left[ k_\kappa \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa + k_\kappa \left( \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa dA \right) \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \Big|_x \right] \right\} + \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\kappa \left[ k_\kappa \left( \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_\kappa dA \right) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \Big|_x \right] - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^0) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \right\} \quad (3.1.151) \end{aligned}$$

Nota-se que  $\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa = \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \Big|_x$  pois a expansão em série de Taylor foi realizada em uma vizinhança da origem do volume de controle (centróide “ $\mathbf{x}$ ”) e o termo  $\nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \Big|_x$  só foi considerado constante perante a região de integração, ou seja, na área  $A_{\gamma\kappa}$ .

Assim, pode-se escrever o tensor condutividade efetiva através da Equação (3.1.152):

$$\mathbf{K}_{eff,\kappa} \Big|_{\gamma\kappa} = k_\kappa \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa dA \right) \quad (3.1.152)$$

e pode-se escrever o tensor difusividade efetiva através da Equação (3.1.153):

$$\mathbf{D}_{eff,K\kappa} \Big|_{\gamma\kappa} = D_{\kappa,\gamma\kappa} \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa dA \right) \quad (3.1.153)$$

O vetor “ $\mathbf{u}_\kappa$ ”, associado com as reações químicas na equação da energia, é expresso pela Equação (3.1.154):

$$\mathbf{u}_\kappa = \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot k_\kappa s_\kappa dA \quad (3.1.154)$$

E o vetor “ $\mathbf{u}_i$ ”, onde  $i = \text{KA}$  e  $\text{CA}$ , associado com as reações de desidroxilação da caulinita e decomposição da calcita, é expresso pela Equação (3.1.155):

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_\kappa \mathcal{S}_\kappa dA \quad (3.1.155)$$

E, assim, a Equação (3.1.151) fica:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = & \nabla \cdot \left( \varepsilon_\kappa \mathbf{K}_{eff,\kappa} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \right) + \nabla \\ & \cdot \left( \varepsilon_\kappa \mathbf{u}_\kappa \langle R_\kappa \rangle^\kappa \right) - \left( a_v \Big|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \right) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (3.1.156)$$

O termo  $\nabla \cdot (\varepsilon_\kappa \mathbf{u}_\kappa \langle R_\kappa \rangle^\kappa)$  da Equação (3.1.156) pode ter um tratamento da mesma forma de um termo semelhante que aparece na teoria da difusão e reação heterogênea em um meio poroso do estudo de Ryan, Carbonell e Whitaker (1981), assim como os estudos sobre transferência de calor elaborados por Nozad, Carbonell e Whitaker (1985a) e Ochoa, Stroeve e Whitaker (1986). Trata-se de um termo de transporte convectivo causado pela reação heterogênea. É conveniente salientar que o termo de convecção é normalmente desprezado na microescala, pois dentro dos poros o processo de difusão é mais importante. Para células unitárias simétricas, Ryan (1983) demonstrou que “ $\mathbf{u}_\kappa$ ” é nulo.

Portanto, a equação na forma fechada do modelo que envolve o transporte de energia e reação no interior do pó atomizado escrita em termos da temperatura média intrínseca é dada pela Equação (3.1.157):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \langle T_\kappa \rangle^\kappa}{\partial t} = & \nabla \cdot \left( \varepsilon_\kappa \mathbf{K}_{eff,\kappa} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle T_\kappa \rangle^\kappa \right) \\ & - \left( a_v \Big|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \right) \langle R_\kappa \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (3.1.157)$$

A equação na forma fechada do modelo que envolve o transporte de massa e reação no interior do pó atomizado escrita em termos da concentração média intrínseca para caulinita (KA) é dada pela Equação (3.1.158) e para a calcita (CA) é dada pela Equação (3.1.159):

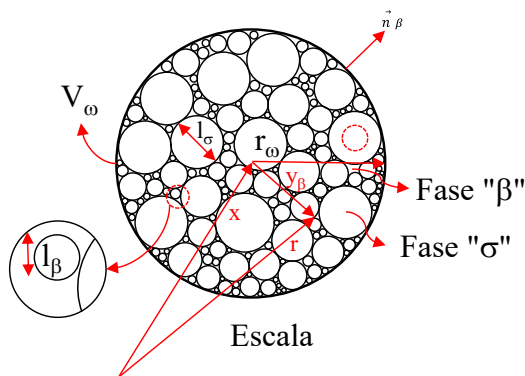
$$\varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\kappa \mathbf{D}_{eff,KA} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{KA,\kappa} \rangle^\kappa \right) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{KA} \rangle^\kappa \quad (3.1.158)$$

$$\varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\kappa \mathbf{D}_{eff,CA} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{CA,\kappa} \rangle^\kappa \right) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{CA} \rangle^\kappa \quad (3.1.159)$$

### 3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PLACA CERÂMICA NA ESCALA INTERMEDIÁRIA

Neste item é apresentada a modelagem matemática da escala intermediária da placa cerâmica para a transferência de calor e espécie química com a presença das reações químicas de desidroxilação dos argilominerais e de decomposição do carbonato de cálcio presentes na mistura das matérias-primas. O modelo matemático adotado neste trabalho na escala intermediária é formado por duas equações, ou seja, uma na fase fluida, constituída pelos gases desprendidos da microescala e estão ao redor do pó atomizado, denominada de fase “ $\beta$ ”, e outra para a região “ $\sigma$ ”, que é constituída pela fase sólida no interior do pó atomizado, conforme ilustrado na Figura 3.3. É possível visualizar no volume de controle ( $V_\omega$ ), ilustrado na Figura 3.3, o vetor posição “ $x$ ” que determina o centróide do  $V_\omega$ , o vetor “ $r$ ” que localiza qualquer ponto no espaço tridimensional ( $\mathbb{R}^3$ ) de  $V_\omega$ , o vetor “ $r_\omega$ ” que é o raio de  $V_\omega$ , o vetor posição “ $y_\beta$ ” que localiza os pontos na fase  $\beta$  em relação ao centróide do  $V_\omega$  e  $l_\beta$  e  $l_\sigma$  que representam os comprimentos característicos das fases. A interface  $A_{\beta\sigma}$  é a superfície das paredes do pó atomizado, onde ocorrem as transferências de massa e de energia entre as fases, e a interface  $A_{\beta e}$  são as superfícies das entradas e saídas da fase contínua. A Figura 3.3 ilustra a estrutura da escala intermediária.

Figura 3 3 – Volume de controle ( $V_\omega$ ) para o sistema  $\beta$ - $\sigma$  dentro da placa cerâmica.



A modelagem matemática da placa cerâmica para a escala intermediária será iniciada pela equação de conservação de energia e serão apresentadas as equações equivalentes para as equações de conservação das espécies químicas.

O processo de transferência de calor e massa na escala intermediária numa placa cerâmica ocorre entre a fase sólida (região “ $\sigma$ ”) e a fase fluida (fase “ $\beta$ ”). Após as reações de desidroxilação dos argilominerais e a decomposição dos carbonatos que ocorrem ativadas pela temperatura, estes gases deixam a placa cerâmica.

As equações que descrevem a região “ $\sigma$ ” são aquelas desenvolvidas para a microescala, dadas pelas Equações (3.1.157), (3.1.158) e (3.1.159). As equações para a temperatura média e concentrações médias na microescala, quando transformadas em uma equação para a escala intermediária torna-se pontual, devido à diferença de escala, sendo a nova notação apresentada pelas Equações (3.2.1), (3.2.2) e (3.2.3):

$$\langle T_{\kappa} \rangle^{\kappa} = T_{\sigma} \quad (3.2.1)$$

$$\langle C_{KA,\kappa} \rangle^{\kappa} = C_{KA,\sigma} \quad (3.2.2)$$

$$\langle C_{CA,\kappa} \rangle^{\kappa} = C_{CA,\sigma} \quad (3.2.3)$$

O mesmo procedimento descrito anteriormente é utilizado para a equação da escala intermediária, carregando as informações contidas na equação desenvolvida para a microescala.

As equações para a fase fluida (fase “ $\beta$ ”) são escritas a partir das equações de conservação da energia e das espécies químicas para os gases oriundos da desidroxilação dos argilominerais (vapor d’água) e da decomposição dos carbonatos ( $\text{CO}_2$ ). Nesta escala intermediária a convecção não será considerada nas equações governantes da fase fluida, uma vez que o problema nesta escala ainda é difusivo, mas durante a aplicação do Método da Média no Volume, irá aparecer a contribuição convectiva entre as fases, sendo considerada durante as simulações numéricas.

As equações governantes para a transferência de massa para as fases “ $\beta$ ” e “ $\sigma$ ” e suas condições iniciais e de contorno para a desidroxilação dos argilominerais (caulinita – KA) são apresentadas abaixo, enquanto as equações para a decomposição dos carbonatos (calcita – CA) serão apresentadas no final desta modelagem.



Fase “β”:

$$\frac{\partial C_{H_2O,\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\beta \nabla C_{H_2O,\beta}) \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.4)$$

$$\text{CC1:} \quad C_{H_2O,\beta} = C_{KA,\sigma} \quad , \text{ na } \begin{matrix} \text{área} \\ A_{\beta\sigma} \end{matrix} \quad (3.2.5)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla C_{H_2O,\beta} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla C_{KA,\sigma} \quad , \text{ na } \begin{matrix} \text{área} \\ A_{\beta\sigma} \end{matrix} \quad (3.2.6)$$

Região “σ”:

$$\varepsilon_\kappa \frac{\partial C_{KA,\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla C_{KA,\sigma}) - a_v |_{\gamma\kappa} R_{KA,\sigma} \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.7)$$

$$\text{CC3} \quad C_{H_2O,\beta} = F_\beta(r, t) \quad , \text{ na } \begin{matrix} \text{área} \\ A_{\beta e} \end{matrix} \quad (3.2.8)$$

$$\text{CC4} \quad C_{KA,\sigma} = G_\sigma(r, t) \quad , \text{ na } \begin{matrix} \text{área} \\ A_{\sigma e} \end{matrix} \quad (3.2.9)$$

$$\text{CI1} \quad C_{H_2O,\beta} = H_\beta(r) \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.2.10)$$

$$\text{CI2} \quad C_{KA,\sigma} = I_\sigma(r) \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.2.11)$$

onde  $\mathbf{D}_\sigma = \varepsilon_\kappa \mathbf{D}_{eff,KA} |_{\gamma\kappa}$ ,  $C_{H_2O,\beta}$  e  $C_{KA,\sigma}$  são as concentrações pontuais nas fases “β” e “σ”, respectivamente.

A condição de contorno dada pela Equação (3.2.5) informa que o fluxo na interface β-σ é função da diferença de concentração entre a fase “β” e a região “σ”. A condição de contorno (3.2.6) indica igualdade de fluxo de massa na interface β-σ, ou seja, o fluxo de água que sai da região “σ” é igual ao fluxo que entra na fase “β”. As outras condições de contorno e iniciais ainda não são conhecidas e serão discutidas mais a frente, sendo que  $A_{\beta e}$  e  $A_{\sigma e}$  representam a área de entrada e saída do volume de controle  $V_\omega$  para a fase “β” e região “σ”, respectivamente.

As equações governantes para as fases “β” e “σ” e suas condições iniciais e de contorno para a transferência de calor são apresentadas a seguir.

Fase “β”:

$$(\rho c_p)_\beta \frac{\partial T_\beta}{\partial t} = \nabla \cdot (k_\beta \nabla T_\beta) \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.12)$$

$$\text{CI1} \quad T_\beta = J_\beta(r_\beta) \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.2.13)$$

$$\text{CC1:} \quad T_\beta = T_\sigma \quad , \text{ na \u00e1rea } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.14)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma \quad , \text{ na \u00e1rea } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.15)$$

Regi\u00e3o “\u03c3”:

$$\varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial T_\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) R_\sigma \quad , \text{ na regi\u00e3o } \sigma \quad (3.2.16)$$

$$\text{CI2} \quad T_\sigma = M_\sigma(r_\sigma) \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.2.17)$$

$$\text{CC3} \quad T_\beta = N_\beta(r, t) \quad , \text{ na \u00e1rea } A_{\beta e} \quad (3.2.18)$$

$$\text{CC4} \quad T_\sigma = Q_\sigma(r, t) \quad , \text{ na \u00e1rea } A_{\sigma e} \quad (3.2.19)$$

onde  $\mathbf{k}_\sigma = \varepsilon_\kappa \mathbf{K}_{eff,\kappa}|_{\gamma\kappa}$ ,  $T_\beta$  e  $T_\sigma$  s\u00e3o as temperaturas pontuais nas fases “\u03b2” e “\u03c3”, respectivamente.

O M\u00e9todo da M\u00e9dia no Volume \u00e9 aplicado nas Equa\u00e7\u00f5es (3.2.12) e (3.2.16) atrav\u00e9s da integral no volume. Este m\u00e9todo ser\u00e1 aplicado primeiramente na Equa\u00e7\u00e3o (3.2.12):

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\beta} (\rho c_p)_\beta \frac{\partial T_\beta}{\partial t} d\mathcal{V} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\beta} \nabla \cdot (k_\beta \nabla T_\beta) d\mathcal{V} \quad (3.2.20)$$

onde  $\mathcal{V}_\omega$  representa o volume de controle na escala intermedi\u00e1ria e corresponde \u00e0 somat\u00f3ria do volume da fase “\u03b2” e da regi\u00e3o “\u03c3”:

$$\mathcal{V}_\omega = \mathcal{V}_\beta + \mathcal{V}_\sigma \quad (3.2.21)$$

Assumindo que as varia\u00e7\u00f5es de  $(\rho c_p)_\beta$  dentro do volume de controle podem ser negligenciadas e a fase s\u00f3lida considerada como r\u00edgida, pode-se escrever a Equa\u00e7\u00e3o (3.2.20) como:

$$(\rho c_p)_\beta \left\langle \frac{\partial T_\beta}{\partial t} \right\rangle = \langle \nabla \cdot (k_\beta \nabla T_\beta) \rangle \quad (3.2.22)$$

O termo transiente da Equa\u00e7\u00e3o (3.2.22) pode ser escrito de acordo com a Equa\u00e7\u00e3o (3.2.23), j\u00e1 que o volume  $\mathcal{V}_\beta$  n\u00e3o varia com o tempo.

$$(\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle}{\partial t} = (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle}{\partial t} \quad (3.2.23)$$

Agora pode-se aplicar a identidade dada pela Equação (3.2.24):

$$\langle T_\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle T_\beta \rangle^\beta \quad (3.2.24)$$

que está escrita em termos da temperatura média intrínseca, e substituí-la na Equação (3.2.23). Assim:

$$(\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle}{\partial t} = \varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} \quad (3.2.25)$$

Agora aplica-se o teorema da média espacial (HOWES e WHITAKER, 1985) no termo de condução de calor da Equação (3.2.22).

$$\langle \nabla \cdot (k_\beta \nabla T_\beta) \rangle = \nabla \cdot \langle k_\beta \nabla T_\beta \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA \quad (3.2.26)$$

O Teorema da Média Espacial pode ser aplicado novamente sobre o termo de condução de calor do lado direito da Equação (3.2.26), obtendo-se a Equação (3.2.27):

$$\langle k_\beta \nabla T_\beta \rangle = k_\beta \left( \nabla \langle T_\beta \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} T_\beta dA \right) \quad (3.2.27)$$

Substituindo-se a Equação (3.2.27) na Equação (3.2.26), tem-se:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (k_\beta \nabla T_\beta) \rangle = \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \nabla \langle T_\beta \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} T_\beta dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA \end{aligned} \quad (3.2.28)$$

A temperatura média intrínseca, dada pela Equação (3.2.24), pode ser inserida na Equação (3.2.28) no termo que contém a variação da temperatura média e este termo pode ser expandido, podendo-se escrever a Equação (3.2.29):

$$\begin{aligned}
\langle \nabla \cdot (k_\beta \nabla T_\beta) \rangle &= \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \langle T_\beta \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} T_\beta dA \right) \right] \\
&\quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.29}$$

Substituindo as Equações (3.2.29) e (3.2.25) na Equação (3.2.22), tem-se:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \langle T_\beta \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} T_\beta dA \right) \right] \\
&\quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.30}$$

A decomposição espacial definida por Gray (1975) pode ser aplicada na Equação (3.2.30), conforme a Equação (3.2.31):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \langle T_\beta \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle T_\beta \rangle^\beta dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\
&\quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.31}$$

O termo  $\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle T_\beta \rangle^\beta dA$  presente na Equação (3.2.31), por se tratar de um termo não-local, deve ser simplificado para uma representação local. Este procedimento é similar ao adotado na simplificação da microescala em relação ao primeiro problema, podendo ser utilizada a seguinte identidade:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dA = -\langle T_\beta \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2.32)$$

Além do uso desta identidade, as Equações (3.2.33) e (3.2.34), que representam as restrições, devem ser satisfeitas para terminar a simplificação do termo não-local:

$$l_\beta \ll r_1 \ll L_{B_1} \quad (3.2.33)$$

$$\left( \frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B_1}} \right) \ll 1 \quad (3.2.34)$$

onde  $r_1$  é o raio do volume de controle,  $L_{\varepsilon_\beta}$  é o comprimento característico da porosidade da fase “ $\beta$ ” e  $L_{B_1}$  é um comprimento característico macroscópico.

Desta forma, a Equação (3.2.31) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA \end{aligned} \quad (3.2.35)$$

Até este ponto da aplicação do método, a equação para a concentração média intrínseca para a desidroxilação da caulinita (KA), fica:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla & \\
& \cdot \left[ D_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{H_2O,\beta} dA \right) \right] \\
& + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla C_{H_2O,\beta} dA
\end{aligned} \tag{3.2.36}$$

Ainda nas Equações (3.2.35) e (3.2.36) existem duas simplificações a serem desenvolvidas:

1. o termo do fluxo interfacial escrito em termos de variável pontual;
2. a integral na área contendo o desvio da temperatura,  $\tilde{T}_\beta$ , e o desvio da concentração,  $\tilde{C}_{H_2O,\beta}$ .

O termo do fluxo interfacial, escrito em termos de variável pontual, pode ser reescrito aplicando a decomposição espacial dada por Gray (1975), conforme aplicado por Quintard e Whitaker (1993a), representado em termos da temperatura média intrínseca e do desvio espacial da temperatura. Ainda segundo Quintard e Whitaker (1993a), este termo de fluxo interfacial é normalmente expresso de acordo com a Equação (3.2.37).

$$m \cdot (\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta \delta_{\beta\sigma}) \approx -a_v h (\langle T_\beta \rangle^\beta - \langle T_\sigma \rangle^\sigma) \tag{3.2.37}$$

onde “ $m$ ” é uma função peso,  $\delta_{\beta\sigma}$  representa a distribuição Dirac associada com a área  $A_{\beta\sigma}$ ,  $a_v$  é a área interfacial por unidade de volume e “ $h$ ” é o coeficiente de película de transferência de calor.

Neste trabalho, o termo do fluxo interfacial escrito em termos da variável pontual, pode ser reescrito aplicando a decomposição espacial dada por Gray (1975), representando em termos da temperatura média intrínseca e do desvio espacial da temperatura. O termo interfacial é apresentado pela Equação (3.2.38):

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.38}$$

Conforme já descrito na microescala, o termo integral do gradiente da temperatura média intrínseca  $\nabla \langle T_\beta \rangle^\beta$  na área é um termo não-local. Portanto, a variável  $\nabla \langle T_\beta \rangle^\beta$  na integral é computada ao longo de todos os centróides definidos por um vetor posição “ $\mathbf{r}$ ”, o qual é o vetor resultante do somatório do vetor “ $\mathbf{x}$ ” (centróide) e um vetor “ $\mathbf{y}_\beta$ ”. Para removê-lo faz-se necessário realizar uma expansão em série de Taylor em torno do centróide  $\mathbf{e}$ , na sequência, é necessário realizar uma avaliação da ordem de grandeza dos termos que compõe a equação resultante, possibilitando-se, desta forma, negligenciar os termos de menor ordem.

Segundo Quintard e Whitaker (1993a) para sistemas desordenados:

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\beta \rangle \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \ll \nabla \varepsilon_\beta \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \tag{3.2.39}$$

Desta forma, a Equação (3.2.38) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla T_\beta dA \\
&= -\nabla \varepsilon_\beta \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.40}$$

Assim, a Equação (3.2.35) pode ser escrita na forma da Equação (3.2.41):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\ - \nabla \varepsilon_\beta \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA \end{aligned} \quad (3.2.41)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (3.2.41) pode ser desmembrado e expandido, possibilitando eliminar o segundo termo do lado direito da Equação (3.2.41), resultando em:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} = \varepsilon_\beta \nabla \cdot (k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) + \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA \end{aligned} \quad (3.2.42)$$

A equação para a concentração média intrínseca para a desidroxilação da caulinita (KA), fica:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \varepsilon_\beta \nabla \cdot (D_\beta \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \cdot \left[ D_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{H_2O,\beta} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \tilde{C}_{H_2O,\beta} dA \end{aligned} \quad (3.2.43)$$

Os termos que contêm a integral da área do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\beta$ , e o desvio espacial da concentração,  $\tilde{C}_{H_2O,\beta}$ , serão desenvolvidos mais adiante.

Agora o processo de suavização espacial será realizado na Equação (3.2.16) referente à Região “ $\sigma$ ” aplicando o Método da Média no Volume:



$$\begin{aligned}
\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\sigma} \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial T_\sigma}{\partial t} d\mathcal{V} \\
= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\sigma} \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) d\mathcal{V} \\
- \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\sigma} (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) R_\sigma d\mathcal{V}
\end{aligned} \quad (3.2.44)$$

Assumindo que as variações de  $(\rho c_p)_\kappa$  dentro do volume de controle podem ser negligenciadas e a fase sólida considerada como rígida, pode-se escrever a Equação (3.2.44) como:

$$(\rho c_p)_\kappa \langle \varepsilon_\kappa \frac{\partial T_\sigma}{\partial t} \rangle = \langle \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) \rangle - \langle (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) R_\sigma \rangle \quad (3.2.45)$$

Como o volume  $\mathcal{V}_\sigma$  e a porosidade  $\varepsilon_\kappa$  não variam com o tempo, o termo transiente da Equação (3.2.45) pode ser escrito como:

$$(\rho c_p)_\kappa \langle \varepsilon_\kappa \frac{\partial T_\sigma}{\partial t} \rangle = (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle}{\partial t} \quad (3.2.46)$$

No entanto, esta temperatura média não é a variável dependente preferencial, uma vez que não é uma boa representação da temperatura na região “ $\sigma$ ”. Assim, pode-se fazer uso da temperatura média intrínseca, pois melhor representa o sistema fisicamente, conforme a identidade dada pela Equação (3.2.47):

$$\langle T_\sigma \rangle = \varepsilon_\sigma \langle T_\sigma \rangle^\sigma \quad (3.2.47)$$

onde  $\varepsilon_\sigma$  é a porosidade da região “ $\sigma$ ”.

Substituindo-se a Equação (3.2.47) na Equação (3.2.46), o termo transiente pode ser escrito como:

$$(\rho c_p)_\kappa \langle \varepsilon_\kappa \frac{\partial T_\sigma}{\partial t} \rangle = (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} \quad (3.2.48)$$

No termo difusivo o teorema da média espacial dado por Howes e Whitaker (1985) pode ser aplicado e obtém-se a Equação (3.2.49):

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \quad (3.2.49)$$

O Teorema da Média Espacial pode ser novamente aplicado no primeiro termo do lado direito da Equação (3.2.49), obtendo-se a Equação (3.2.50):

$$\langle \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma \rangle = \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \nabla \langle T_\sigma \rangle + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} T_\sigma dA \right) \quad (3.2.50)$$

Substituindo-se a Equação (3.2.50) na Equação (3.2.49), tem-se:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) \rangle = \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \nabla \langle T_\sigma \rangle + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} T_\sigma dA \right) \right] \\ + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \end{aligned} \quad (3.2.51)$$

O termo que contém a temperatura média pode ser substituído pela identidade dada pela Equação (3.2.47) e, assim, pode-se expandir o termo, escrevendo a Equação (3.2.52):

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) \rangle = \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \langle T_\sigma \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} T_\sigma dA \right) \right] \\ + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \end{aligned} \quad (3.2.52)$$

Para continuar a obtenção da equação governante em termos da temperatura média intrínseca na fase sólida ( $\sigma$ ), tem-se que eliminar a temperatura pontual da integral da área. Este processo pode ser feito introduzindo a decomposição espacial definida por Gray (1975), conforme a Equação (3.2.53):

$$T_\sigma = \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \tilde{T}_\sigma \quad (3.2.53)$$

Esta decomposição espacial pode ser substituída na Equação (3.2.52). Assim, tem-se:

$$\begin{aligned}
 \langle \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) \rangle &= \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \langle T_\sigma \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle T_\sigma \rangle^\sigma dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\
 &\quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA
 \end{aligned} \tag{3.2.54}$$

De maneira análoga à obtenção da Equação (3.2.32) para a equação de transporte governante da fase “ $\beta$ ”, obtém-se agora para a equação de transporte governante da região “ $\sigma$ ” a seguinte identidade:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle T_\sigma \rangle^\sigma dA = -\langle T_\sigma \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma \tag{3.2.55}$$

Esta identidade só pode ser aplicada desde que as restrições dadas pelas Equações (3.2.56) e (3.2.57) sejam válidas:

$$l_\sigma \ll r_1 \ll L_{\Sigma_1} \tag{3.2.56}$$

$$\left( \frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\sigma} L_{\Sigma_1}} \right) \ll 1 \tag{3.2.57}$$

onde  $L_{\Sigma_1}$  é o comprimento característico condutivo/difusivo associado com a ordem de grandeza:

$$\nabla \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma = O \left( \frac{1}{L_{\Sigma_1}} \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right) \tag{3.2.58}$$

e  $L_{\varepsilon_\sigma}$  é derivado de

$$\nabla \varepsilon_\sigma = O \left( \frac{\varepsilon_\sigma}{L_{\varepsilon_\sigma}} \right) \tag{3.2.59}$$

Desta forma, a Equação (3.2.54) pode ser simplificada, escrevendo-se a Equação (3.2.60):

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma) \rangle &= \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \end{aligned} \quad (3.2.60)$$

Substituindo as Equações (3.2.48) e (3.2.60) na Equação (3.2.45), tem-se:

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \\ &- \langle (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) R_\sigma \rangle \end{aligned} \quad (3.2.61)$$

O termo de reação da Equação (3.2.61) é um valor médio e pode ser escrito em termos da concentração média intrínseca:

$$\langle (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) R_\sigma \rangle = (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma \quad (3.2.62)$$

Pode-se substituir a Equação (3.2.62) na Equação (3.2.61). Portanto:

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \\ &- (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2.63)$$

De maneira análoga à fase “β”, o fluxo interfacial apresentado na Equação (3.2.63) em termos do gradiente da temperatura pontual pode ser substituído pela identidade dada pela Equação (3.2.64):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla T_\sigma dA \\ = -\nabla \varepsilon_\sigma \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \end{aligned} \quad (3.2.64)$$

A Equação (3.2.64) pode ser substituída na Equação (3.2.63), obtendo-se:

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} \\ = \nabla \cdot [\mathbf{k}_\sigma \cdot (\varepsilon_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma)] + \nabla \\ \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] - \nabla \varepsilon_\sigma \cdot \mathbf{k}_\sigma \\ \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \\ - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2.65)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (3.2.65) pode ser expandido e, assim, pode-se eliminar os termos iguais, obtendo-se a Equação (3.2.66):

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} \\ = \varepsilon_\sigma \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) + \nabla \\ \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \\ - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2.66)$$

E para as equações de transferência das espécies químicas na Região “ $\sigma$ ”, tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \varepsilon_\sigma \nabla \cdot (\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\ & \cdot \left[ \mathbf{D}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{KA,\sigma} dA \right) \right] \\ & + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{KA,\sigma} dA \\ & - a_v |_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \langle R_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2.67)$$

Os termos que contêm a integral da área do desvio espacial da temperatura,  $\tilde{T}_\sigma$ , e o desvio espacial da concentração,  $\tilde{C}_{KA,\sigma}$  serão desenvolvidos mais a diante.

As Equações (3.2.42), (3.2.43), (3.2.66) e (3.2.67) representam o processo de transferência de calor e de massa na escala intermediária na placa cerâmica. Para finalizar a modelagem matemática na escala intermediária é necessário calcular  $\tilde{T}_\beta$ ,  $\tilde{T}_\sigma$ ,  $\tilde{C}_{KA,\sigma}$ ,  $\tilde{C}_{H_2O,\beta}$ ,  $\tilde{C}_{CA,\sigma}$  e  $\tilde{C}_{CO_2,\beta}$ . Para isto é realizado o desenvolvimento do problema de fechamento para a escala intermediária.

### **Problema de Fechamento na Escala Intermediária**

Para que as Equações (3.2.42), (3.2.43), (3.2.66) e (3.2.67) sejam escritas na sua forma final, ou seja, onde todos os termos sejam escritos em função da temperatura média intrínseca e concentração média intrínseca, é necessário desenvolver o problema de fechamento, obtendo-se uma equação de transporte para  $\tilde{T}_\beta$ ,  $\tilde{T}_\sigma$ ,  $\tilde{C}_{KA,\sigma}$ ,  $\tilde{C}_{H_2O,\beta}$ ,  $\tilde{C}_{CA,\sigma}$  e  $\tilde{C}_{CO_2,\beta}$ . e resolvendo-as sobre uma região local representativa

Estas equações de transporte para os desvios espaciais das temperaturas e concentrações da fase “ $\beta$ ” e região “ $\sigma$ ” são obtidas através da subtração da equação da variável média intrínseca na equação da variável pontual em cada fase e da utilização da decomposição espacial dada por Gray (1975).

Este processo de obtenção será iniciado pela equação governante da fase “ $\beta$ ” dado pelas Equações (3.2.12) e (3.2.42). Inicia-se este processo dividindo a Equação (3.2.42) pela porosidade da fase “ $\beta$ ” dada por  $\varepsilon_\beta$ .

$$\begin{aligned}
(\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot (k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \\
&\quad \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\
&\quad + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.68}$$

Subtraindo a Equação (3.2.68) da Equação (3.2.12), tem-se:

$$\begin{aligned}
(\rho c_p)_\beta \left( \frac{\partial T_\beta}{\partial t} - \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} \right) &= \nabla \cdot [k_\beta (\nabla T_\beta - \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta)] - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \\
&\quad \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\
&\quad - \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.69}$$

A decomposição espacial definida por Gray (1975) pode ser substituída na Equação (3.2.69). Assim, obtém-se:

$$\begin{aligned}
(\rho c_p)_\beta \frac{\partial \tilde{T}_\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot (k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta) - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \\
&\quad - \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.70}$$

Com o objetivo de tornar a Equação (3.2.70) mais simples, é realizada uma análise da ordem de grandeza dos termos que a compõe. O primeiro termo a ser analisado é o termo condutivo não-local dado pela Equação (3.2.71):

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] = 0 \left( \frac{\varepsilon_\beta^{-1} k_\beta a_v |_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta}{L} \right) \tag{3.2.71}$$

De acordo com Whitaker (1999), para a maioria dos meios porosos, uma análise razoável da ordem de grandeza da área interfacial por unidade de volume é dada pela Equação (3.2.72):

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{A_{\beta\sigma}}{\mathcal{V}_\omega} = O\left(\frac{l_\beta^2}{l_\beta^3}\right) = O(l_\beta^{-1}) \quad (3.2.72)$$

Desta forma, a estimativa da ordem de grandeza do termo não-local fica definida pela Equação (3.2.73):

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] = O\left(\frac{\varepsilon_\beta^{-1} k_\beta \tilde{T}_\beta}{l_\beta L}\right) \quad (3.2.73)$$

O termo condutivo também passa por uma avaliação da sua ordem de grandeza, seguindo o mesmo procedimento executado na microescala, conforme demonstrado pela Equação (3.2.74):

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta) = O\left(\frac{k_\beta \tilde{T}_\beta}{l_\beta^2}\right) \quad (3.2.74)$$

Uma comparação entre o termo condutivo e condutivo não-local pode ser feita conforme apresentado pela Equação (3.2.75), onde o termo condutivo não-local é muito menor do que o termo condutivo.

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{T}_\beta dA \right) \right] \ll \nabla \cdot (k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta) \quad (3.2.75)$$

Esta condição só é válida desde que a restrição imposta pela Equação (3.2.76) seja satisfeita e, desta forma, o termo não-local possa ser desprezado frente ao termo condutivo:

$$l_\beta \ll L \quad (3.2.76)$$

A hipótese de problema de estado quasi-estacionário pode ser aplicada se o termo condutivo for muito maior que o termo de acúmulo, ou seja, se a Equação (3.2.77) for satisfeita:

$$(\rho c_p)_\beta \frac{\partial \tilde{T}_\beta}{\partial t} \ll \nabla \cdot (k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta) \quad (3.2.77)$$

A Equação (3.2.77) pode ser escrita em termos da ordem de grandeza:



$$0 \left[ \frac{(\rho c_p)_\beta \tilde{T}_\beta}{t^*} \right] \ll 0 \left( \frac{k_\beta \tilde{T}_\beta}{l_\beta^2} \right) \quad (3.2.78)$$

Reorganizando a Equação (3.2.78) e usando o conceito da difusividade térmica dada por  $\alpha_\beta = k_\beta / (\rho c_p)_\beta$ , pode-se estabelecer a restrição de tempo de escala dada pela Equação (3.2.79):

$$\frac{\alpha_\beta t^*}{l_\beta^2} \gg 1 \quad (3.2.79)$$

Para a equação de transferência das espécies químicas, representada pela desidroxilação da caulinita na fase fluida, a restrição de tempo de escala:

$$\frac{D_\beta t^*}{l_\beta^2} \gg 1 \quad (3.2.80)$$

onde  $t^*$  é o tempo característico do processo, assim como na microescala, pois resolver o problema de fechamento considerando quasi-estacionário não implica que o problema real a ser resolvido seja quasi-estacionário.

Satisfeita a condição restritiva imposta pela Equação (3.2.79), pode-se simplificar os termos de menor ordem de grandeza, conforme as desigualdades dadas pelas Equações (3.2.75) e (3.2.77) na Equação (3.2.70), obtendo-se a Equação (3.2.81):

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA \quad (3.2.81)$$

A equação simplificada para o desvio espacial da concentração da fase fluida,  $\tilde{C}_{H_2O,\beta}$  é dada por:

$$\nabla \cdot (D_\beta \nabla \tilde{C}_{H_2O,\beta}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \tilde{C}_{H_2O,\beta} dA \quad (3.2.82)$$

Para obterem-se as equações governantes para o desvio espacial da temperatura na fase sólida,  $\tilde{T}_\sigma$ , e o desvio espacial da concentração na fase sólida da escala intermediária,  $\tilde{C}_{KA,\sigma}$  serão realizados os mesmos procedimentos utilizados para a fase fluida, ou seja, subtraindo-se a

equação diferencial da variável média intrínseca (Equação (3.2.66)) da equação diferencial da variável pontual, Equação (3.2.16).

Este processo é iniciado com a divisão da Equação (3.2.66) pela porosidade da fase sólida na escala intermediária,  $\varepsilon_\sigma$ , conforme mostrado pela Equação (3.2.83):

$$\begin{aligned}
 (\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) + \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \\
 &\quad \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\
 &\quad + \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \\
 &\quad - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\sigma \rangle^\sigma
 \end{aligned} \tag{3.2.83}$$

Subtraindo-se a Equação (3.2.83) da Equação (3.2.16), tem-se:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \left( \frac{\partial T_\sigma}{\partial t} - \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} \right) &= \nabla \cdot [\mathbf{k}_\sigma (\nabla T_\sigma - \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma)] - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \\
 &\quad \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \\
 &\quad - \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \\
 &\quad - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) R_\sigma + (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ) \langle R_\sigma \rangle^\sigma
 \end{aligned} \tag{3.2.84}$$

A Equação (3.2.54), dada pela decomposição espacial da temperatura pontual da fase sólida, pode ser substituída na Equação (3.2.84) para obter a Equação (3.2.85):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \tilde{T}_{\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{k}_{\sigma} \cdot \nabla \tilde{T}_{\sigma}) - \varepsilon_{\sigma}^{-1} \nabla \\
&\cdot \left[ \mathbf{k}_{\sigma} \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_{\sigma} dA \right) \right] \\
&- \varepsilon_{\sigma}^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_{\sigma} \cdot \nabla \tilde{T}_{\sigma} dA \\
&- (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}) R_{\sigma} + (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ}) \langle R_{\sigma} \rangle^{\sigma}
\end{aligned} \tag{3.2.85}$$

O termo de reação dado em termos da concentração pontual deve ser rescrito aplicando a decomposição espacial de Gray (1975):

$$R_{\sigma} = \langle R_{\sigma} \rangle^{\sigma} - \tilde{R}_{\sigma} \tag{3.2.86}$$

Considerando a restrição  $\langle C_{i,\sigma} \rangle^{\sigma} \gg \tilde{C}_{i,\sigma}$  para a Equação (3.2.86), tem-se:

$$R_{\sigma} = \langle R_{\sigma} \rangle^{\sigma} \tag{3.2.87}$$

Portanto, os termos de reação se anulam e a Equação (3.2.85) assume a forma dada pela Equação (3.2.88).

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\kappa}(\rho c_p)_{\kappa} \frac{\partial \tilde{T}_{\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{k}_{\sigma} \cdot \nabla \tilde{T}_{\sigma}) - \varepsilon_{\sigma}^{-1} \nabla \\
&\cdot \left[ \mathbf{k}_{\sigma} \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_{\sigma} dA \right) \right] \\
&- \varepsilon_{\sigma}^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_{\sigma} \cdot \nabla \tilde{T}_{\sigma} dA
\end{aligned} \tag{3.2.88}$$

Agora inicia-se uma avaliação da ordem de grandeza de alguns termos da Equação (3.2.88) para deixá-la mais simples. Este processo tem início pela análise do termo não-local, segundo termo do lado direito da Equação (3.2.88), dada pela Equação (3.2.89):

$$\varepsilon_{\sigma}^{-1} \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_{\sigma} \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_{\sigma} dA \right) \right] = 0 \left( \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1} \mathbf{k}_{\sigma} a_v|_{\sigma\beta} \tilde{T}_{\sigma}}{L} \right) \tag{3.2.89}$$

sabendo-se que a área superficial por unidade de volume é dada por:

$$a_v|_{\sigma\beta} = \frac{A_{\sigma\beta}}{\mathcal{V}_\omega} = 0 \left( \frac{l_\sigma^2}{l_\sigma^3} \right) = 0(l_\sigma^{-1}) \quad (3.2.90)$$

Desta forma a estimativa da ordem de grandeza do termo não-local fica definida pela Equação (3.2.89):

$$\varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] = 0 \left( \frac{\varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{k}_\sigma \tilde{T}_\sigma}{l_\sigma L} \right) \quad (3.2.91)$$

O termo condutivo tem como estimativa a ordem de grandeza dada pela Equação (3.2.92):

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma) = 0 \left( \frac{\mathbf{k}_\sigma \tilde{T}_\sigma}{l_\sigma^2} \right) \quad (3.2.92)$$

O termo condutivo não-local e o termo condutivo dados pelas Equação (3.2.91) e (3.2.92), respectivamente, podem ser comparados mostrando que o termo condutivo é muito maior que o termo condutivo não-local, conforme a desigualdade dada pela Equação (3.2.93):

$$\varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{T}_\sigma dA \right) \right] \ll \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma) \quad (3.2.93)$$

Esta desigualdade só é válida quando a restrição dada pela Equação (3.2.94) for válida:

$$l_\sigma \ll L \quad (3.2.94)$$

Desta forma, o termo condutivo não-local pode ser desprezado frente ao termo condutivo.

O termo transiente da Equação (3.2.88) também pode ser descartado aplicando a hipótese de processo em estado quasi-estacionário se o termo condutivo for muito maior que o termo de acúmulo, ou seja:

$$\varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \frac{\partial \tilde{T}_\sigma}{\partial t} \ll \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma) \quad (3.2.95)$$

As estimativas das ordens de grandeza dos termos da Equação (3.2.95) são dadas pela Equação (3.2.96):

$$0 \left[ \frac{\varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa \tilde{T}_\sigma}{t^*} \right] \ll 0 \left( \frac{\mathbf{k}_\sigma \tilde{T}_\sigma}{l_\sigma^2} \right) \quad (3.2.96)$$

Reorganizando os termos da Equação (3.2.96) e sabendo que  $(\rho c_p)_\sigma = \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa$ , pode-se escrever a difusividade térmica da fase sólida na escala intermediária:

$$\alpha_\sigma = \frac{k_\sigma}{(\rho c_p)_\sigma} \quad (3.2.97)$$

Desta forma, a restrição de tempo de escala para a equação da energia, é dada pela Equação (3.2.98) e, para que a hipótese de quasi-estacionário seja válida, esta condição deve ser satisfeita:

$$\frac{\alpha_\sigma t^*}{l_\sigma^2} \gg 1 \quad (3.2.98)$$

e para a equação da espécie química, pode-se aplicar a mesma condição dada pela Equação (3.2.95), desde que a restrição de tempo de escala seja satisfeita, conforme a Equação (3.2.99):

$$\frac{D_{eff,KA}|_{\gamma\kappa} t^*}{l_\sigma^2} \gg 1 \quad (3.2.99)$$

Assim, o problema de fechamento da Equação (3.2.88) é reescrita como:

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \quad (3.2.99)$$

Da mesma forma para a equação da espécie química,

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{KA,\sigma}) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{KA,\sigma} dA \quad (3.2.100)$$

Agora deve-se preparar as condições de contorno para as equações diferenciais dos desvios espaciais de temperatura e concentração das fases, pois são requeridas para completar o desenvolvimento do problema de fechamento das fases “ $\beta$ ” e “ $\sigma$ ”.

A decomposição espacial das temperaturas pontuais é aplicada nas condições de contorno dadas pelas Equações (3.2.14), (3.2.15), (3.2.18) e (3.2.19), já que as condições iniciais dadas pelas Equações (3.2.13) e (3.2.17) são desprezadas devido à hipótese de quasi-

estacionário. Desta forma, pode-se escrever as condições de contorno para a equação da energia como:

$$\text{CC1:} \quad \tilde{T}_\beta = \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \tilde{T}_\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.101)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta &= -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \\ \text{CC2:} \quad & -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.102) \\ & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \end{aligned}$$

$$\text{CC3} \quad \tilde{T}_\beta = N_\beta(r, t) - \langle T_\beta \rangle^\beta = n(r, t) \quad , \text{ na área } A_{\beta e} \quad (3.2.103)$$

$$\text{CC4} \quad \tilde{T}_\sigma = Q_\sigma(r, t) - \langle T_\sigma \rangle^\sigma = q(r, t) \quad , \text{ na área } A_{\sigma e} \quad (3.2.104)$$

Considerando as restrições  $\tilde{T}_\beta \ll \langle T_\beta \rangle^\beta$ ,  $\tilde{T}_\sigma \ll \langle T_\sigma \rangle^\sigma$ ,  $\tilde{C}_{H_2O, \beta} \ll \langle C_{H_2O, \beta} \rangle^\beta$  e  $\tilde{C}_{KA, \sigma} \ll \langle C_{KA, \sigma} \rangle^\sigma$  reescreve-se o problema de fechamento da equação da energia na forma:

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta dA \quad (3.2.105)$$

$$\text{CC1:} \quad \tilde{T}_\beta = \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \tilde{T}_\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.106)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \tilde{T}_\beta &= -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \\ \text{CC2:} \quad & \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.107) \\ & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \end{aligned}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \tilde{T}_\sigma dA \quad (3.2.108)$$

$$\text{CC3} \quad \tilde{T}_\beta = n(r, t) \quad , \text{ na área } A_{\beta e} \quad (3.2.109)$$

$$\text{CC4} \quad \tilde{T}_\sigma = q(r, t) \quad , \text{ na área } A_{\sigma e} \quad (3.2.110)$$

E para a equação da espécie química da mesma forma:

$$\nabla \cdot (D_\beta \nabla \tilde{C}_{H_2O, \beta}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \tilde{C}_{H_2O, \beta} dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.111)$$

$$\text{CC1:} \quad \langle C_{KA, \sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{KA, \sigma} = \langle C_{H_2O, \beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{H_2O, \beta} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.112)$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_{\beta} \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^{\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_{\beta} \nabla \tilde{C}_{H_2O,\beta} \\
 = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma} \quad , \text{ na área} \\
 \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^{\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma} \quad A_{\beta\sigma} \\
 \cdot \nabla \tilde{C}_{KA,\sigma}
 \end{aligned} \quad (3.2.113)$$

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (\mathbf{D}_{\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{KA,\sigma}) = \varepsilon_{\sigma}^{-1} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma} \quad , \text{ na região} \\
 \cdot \nabla \tilde{C}_{KA,\sigma} dA \quad \sigma
 \end{aligned} \quad (3.2.114)$$

$$\text{CC3} \quad \tilde{C}_{H_2O,\beta} = f(r, t) \quad , \text{ na área } A_{\beta e} \quad (3.2.115)$$

$$\text{CC4} \quad \tilde{C}_{KA,\sigma} = g(r, t) \quad , \text{ na área } A_{\sigma e} \quad (3.2.116)$$

### Problema de Fechamento Local

A determinação do desvio da temperatura e concentração das espécies químicas das fases “ $\beta$ ” e “ $\sigma$ ” em uma região representativa é necessária, sendo esta região representativa uma célula unitária em um modelo espacialmente periódico do meio poroso. Assumindo-se o modelo descrito, ocorre uma repetição no desvio espacial da temperatura e concentração em ambas as fases em um raio ( $\mathbf{r}$ ) e em um raio ( $\mathbf{r} + \mathbf{l}_i$ ). É importante reconhecer que as condições de contorno periódicas são usadas somente como substitutas para as condições originais que afetam apenas o pequeno volume próximo às entradas do contorno do volume de controle. Esta abordagem não implica que a solução resultante seja válida somente para sistemas que tenham uma estimativa periódica (WOOD e WHITAKER, 2000).

Assim, as condições de contorno, para a equação da energia, dadas pelas Equações (3.2.109) e (3.2.110), e para a equação das espécies químicas, dadas pelas Equações (3.2.115) e (3.2.116) podem ser substituídas pelas condições de periodicidade definidas por:

$$\text{CC3} \quad \tilde{T}_{\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \tilde{T}_{\beta}(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3 \quad (3.2.117)$$

$$\text{CC4} \quad \tilde{T}_{\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \tilde{T}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3 \quad (3.2.118)$$

$$\text{CC3} \quad \tilde{C}_{H_2O,\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \tilde{C}_{H_2O,\beta}(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3 \quad (3.2.119)$$

$$\text{CC4} \quad \tilde{C}_{KA,\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \tilde{C}_{KA,\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3 \quad (3.2.120)$$

onde que  $\mathbf{l}_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$  representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso espacialmente periódico (WHITAKER,

1999). A consistência das condições de periodicidade é verificada com as Equações (3.2.105) a (3.2.108), para a equação da energia, e com as Equações (3.2.111) a (3.2.114) se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem ou constantes ou também espacialmente periódicos. No entanto,  $\langle T_\beta \rangle^\beta$ ,  $\langle T_\sigma \rangle^\sigma$ ,  $\langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta$  e  $\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma$  são constantes se  $\nabla \langle T_\beta \rangle^\beta$ ,  $\nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma$ ,  $\nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta$  e  $\nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma$  forem zero, respectivamente. Então, há algumas aproximações a serem feitas para garantir a condição periódica espacialmente sobre  $\tilde{T}_\beta$ ,  $\tilde{T}_\sigma$ ,  $\tilde{C}_{H_2O,\beta}$  e  $\tilde{C}_{KA,\sigma}$ . Estas aproximações são feitas através da expansão em série de Taylor das variáveis  $\langle T_\beta \rangle^\beta$ ,  $\langle T_\sigma \rangle^\sigma$ ,  $\nabla \langle T_\beta \rangle^\beta$  e  $\nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma$  em uma vizinhança do centro “ $\mathbf{x}$ ” da região representativa, isto é:

$$\begin{aligned} \langle T_\beta \rangle^\beta &= \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} \\ &= \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.2.121)$$

$$\begin{aligned} \langle T_\sigma \rangle^\sigma &= \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\sigma} \\ &= \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\sigma \mathbf{y}_\sigma : \nabla \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.2.122)$$

$$\begin{aligned} \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta &= \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} \\ &= \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla \nabla \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.2.123)$$

$$\begin{aligned} \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma &= \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\sigma} \\ &= \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\sigma \mathbf{y}_\sigma : \nabla \nabla \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.2.124)$$

onde “ $\mathbf{x}$ ” representa o centróide do volume de controle,  $\mathbf{y}_\beta$  e  $\mathbf{y}_\sigma$  correspondem aos vetores localização dos diversos pontos na fase “ $\beta$ ” e região “ $\sigma$ ” relativos ao centróide. Consideram-se as ordens de grandeza dos termos nas Equações (3.2.121), (3.2.122), (3.2.123) e (3.2.124):

$$\mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta = 0 \left[ \left( \frac{r_1}{L_B} \right) \langle T_\beta \rangle^\beta \right] \quad (3.2.125)$$



$$\mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma = 0 \left[ \left( \frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right] \quad (3.2.126)$$

$$\mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta = 0 \left[ \left( \frac{r_1}{L_{B1}} \right) \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \right] \quad (3.2.127)$$

$$\mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma = 0 \left[ \left( \frac{r_1}{L_{\Sigma 1}} \right) \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right] \quad (3.2.128)$$

onde os vetores  $\mathbf{y}_\beta$  e  $\mathbf{y}_\sigma$  são da ordem de grandeza do raio do volume de controle da escala intermediária,  $r_1$ , e  $L_B$ ,  $L_\Sigma$ ,  $L_{B1}$  e  $L_{\Sigma 1}$  são os comprimentos característicos associados com a primeira e segunda derivada, sendo estes aproximadamente iguais e correspondentes ao diâmetro médio da região porosa.

Nota-se que impondo as restrições de comprimento de escala, dadas pelas Equações (3.2.129) e (3.2.130), é possível negligenciar todos os termos de derivadas das Equações (3.2.121) a (3.2.124).

$$\left( \frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1; \left( \frac{r_1}{L_{B1}} \right) \ll 1, \left( \frac{r_1^2}{L_{B1} L_B} \right) \ll 1 \quad (3.2.129)$$

$$\left( \frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1; \left( \frac{r_1}{L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1, \left( \frac{r_1^2}{L_{\Sigma 1} L_\Sigma} \right) \ll 1 \quad (3.2.130)$$

Portanto, o problema de fechamento pode tomar a forma das Equações (3.2.105), (3.2.106), (3.2.107), (3.2.108), (3.2.117) e (3.2.118), sendo aplicável também para as equações das espécies químicas.

Então, é possível tratar os termos fontes do problema de fechamento como constantes e os termos fontes condutivo e difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo princípio da superposição, propõe-se a solução do problema de fechamento local da equação da energia na forma,

$$\tilde{T}_\beta = \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma - s_\beta (\langle T_\beta \rangle^\beta - \langle T_\sigma \rangle^\sigma) + \Psi_\beta \quad (3.2.131)$$

$$\tilde{T}_\sigma = \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + \mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + s_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) + \Psi_\sigma \quad (3.2.132)$$

e para a equação das espécies químicas são dadas por:

$$\tilde{C}_{H_2O,\beta} = \mathbf{b}_{H_2O,\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{b}_{H_2O,\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma + s_{H_2O,\beta} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \Psi_{H_2O,\beta} \quad (3.2.133)$$

$$\tilde{C}_{KA,\sigma} = \mathbf{b}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma + s_{KA,\sigma} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \Psi_{KA,\sigma} \quad (3.2.134)$$

onde  $\mathbf{b}_{i,\beta\beta}$ ,  $\mathbf{b}_{i,\beta\sigma}$ ,  $\mathbf{b}_{i,\sigma\beta}$ ,  $\mathbf{b}_{i,\sigma\sigma}$ ,  $s_{i,\beta}$ ,  $s_{i,\sigma}$ ,  $\Psi_{i,\beta}$  e  $\Psi_{i,\sigma}$  são denominadas variáveis de fechamento para ambas as fases e  $\nabla\langle T_\beta \rangle^\beta$ ,  $\nabla\langle T_\sigma \rangle^\sigma$ ,  $(\langle T_\beta \rangle^\beta - \langle T_\sigma \rangle^\sigma)$ ,  $\nabla\langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta$ ,  $\nabla\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma$  e  $(\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)$  são considerados os termos fontes nos problemas de valor de contorno obtidos pela substituição das Equações (3.2.131) e (3.2.132) nas Equações (3.2.105), (3.2.106), (3.2.107) e (3.2.108), e das Equações (3.2.133) e (3.2.134) nas Equações (3.2.111), (3.2.112), (3.2.113) e (3.2.114) conforme mostrado a seguir:

### Problemas de Fechamento para a Equação da Energia:

#### Problema I:

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\beta}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\beta} dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.135)$$

$$\text{CC1:} \quad \mathbf{b}_{\beta\beta} = \mathbf{b}_{\sigma\beta} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.136)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} k_\beta = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.137)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta}) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} dA \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.138)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_{\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.139)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_{\sigma\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{\sigma\beta}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.140)$$

#### Problema II:

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\sigma}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\sigma} dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.141)$$

$$\text{CC1:} \quad \mathbf{b}_{\beta\sigma} = \mathbf{b}_{\sigma\sigma} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.142)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.143)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma}) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dA \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.144)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_{\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.145)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_{\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.146)$$

Problema III:

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla s_\beta) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.147)$$

$$\text{CC1:} \quad s_\beta = 1 + s_\sigma \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.148)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.149)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma dA \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.150)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\beta(\mathbf{r} + \ell_i) = s_\beta(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.151)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\sigma(\mathbf{r} + \ell_i) = s_\sigma(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.152)$$

Problema IV:

$$\nabla \cdot (k_\beta \nabla \Psi_\beta) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \Psi_\beta dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.153)$$

$$\text{CC1:} \quad \Psi_\beta = \Psi_\sigma \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.154)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \Psi_\beta = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \Psi_\sigma \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.155)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \Psi_\sigma) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \Psi_\sigma dA \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.156)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \Psi_\beta(\mathbf{r} + \ell_i) = \Psi_\beta(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.157)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \Psi_\sigma(\mathbf{r} + \ell_i) = \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.158)$$

**Problemas de Fechamento para as Equações das Espécies Químicas:**

**Problema I:**

$$\nabla \cdot (D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O, \beta\beta}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O, \beta\beta} dA, \quad \begin{array}{l} \text{na fase} \\ \beta \end{array} \quad (3.2.159)$$

$$\text{CC1:} \quad \mathbf{b}_{H_2O, \beta\beta} = \mathbf{b}_{KA, \sigma\beta}, \quad \begin{array}{l} \text{na área} \\ A_{\beta\sigma} \end{array} \quad (3.2.160)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O, \beta\beta} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA, \sigma\beta}, \quad \begin{array}{l} \text{na área} \\ A_{\beta\sigma} \end{array} \quad (3.2.161)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA, \sigma\beta}) \\ = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA, \sigma\beta} dA, \quad \begin{array}{l} \text{na região} \\ \sigma \end{array} \end{aligned} \quad (3.2.162)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_{H_2O, \beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{H_2O, \beta\beta}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2.163)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_{KA, \sigma\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{KA, \sigma\beta}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2.164)$$

**Problema II:**

$$\nabla \cdot (D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O, \beta\sigma}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O, \beta\sigma} dA, \quad \begin{array}{l} \text{na fase} \\ \beta \end{array} \quad (3.2.165)$$

$$\text{CC1:} \quad \mathbf{b}_{H_2O, \beta\sigma} = \mathbf{b}_{KA, \sigma\sigma}, \quad \begin{array}{l} \text{na área} \\ A_{\beta\sigma} \end{array} \quad (3.2.166)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O, \beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_\sigma + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA, \sigma\sigma}, \quad \begin{array}{l} \text{na área} \\ A_{\beta\sigma} \end{array} \quad (3.2.167)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma}) \\ = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma} dA \end{aligned} \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.168)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{H_2O,\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{H_2O,\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.169)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.170)$$

### Problema III:

$$\nabla \cdot (D_\beta \nabla S_{H_2O,\beta}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla S_{H_2O,\beta} dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.171)$$

$$\text{CC1: } S_{H_2O,\beta} = S_{KA,\sigma} + 1 \quad , \text{ na } \begin{matrix} \text{área} \\ A_{\beta\sigma} \end{matrix} \quad (3.2.172)$$

$$\text{CC2: } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla S_{H_2O,\beta} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla S_{KA,\sigma} \quad , \text{ na } \begin{matrix} \text{área} \\ A_{\beta\sigma} \end{matrix} \quad (3.2.173)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla S_{KA,\sigma}) = \varepsilon_\sigma^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla S_{KA,\sigma} dA \end{aligned} \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.174)$$

$$\text{Periodicidade: } S_{H_2O,\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = S_{H_2O,\beta}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.175)$$

$$\text{Periodicidade: } S_{KA,\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = S_{KA,\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.176)$$

### Problema IV:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (D_\beta \nabla \Psi_{H_2O,\beta}) = \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \Psi_{H_2O,\beta} dA \end{aligned} \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2.177)$$

$$\text{CC1:} \quad \Psi_{H_2O,\beta} = \Psi_{KA,\sigma} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.178)$$

$$\text{CC2:} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_{\beta} \nabla \Psi_{H_2O,\beta} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma} \cdot \nabla \Psi_{KA,\sigma} \quad , \text{ na área } A_{\beta\sigma} \quad (3.2.179)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\sigma} \cdot \nabla \Psi_{KA,\sigma}) = \varepsilon_{\sigma}^{-1} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{\sigma} \cdot \nabla \Psi_{KA,\sigma} dA \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2.180)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \Psi_{H_2O,\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \Psi_{H_2O,\beta}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.181)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \Psi_{KA,\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \Psi_{KA,\sigma}(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.2.182)$$

Nota-se uma igualdade dos problemas de fechamento entre as equações da energia e das espécies químicas, o que permite resolver os problemas de fechamento uma vez e aplicar os resultados para ambas às equações de transferência. As soluções representadas pelas Equações (3.2.131), (3.2.132), (3.2.133) e (3.2.134) podem ser usadas para desenvolver a forma fechada das equações de transferência médias volumétricas das fases “ $\beta$ ” e “ $\sigma$ ”.

### **Forma Fechada**

Para a fase “ $\beta$ ”, a substituição da Equação (3.2.131) na equação de transporte em termos da temperatura média intrínseca descrita pela Equação (3.2.42) leva à Equação (3.2.183):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} &= \varepsilon_\beta \nabla \cdot (k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) + \nabla \\
&\cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \right) \right] + \nabla \\
&\cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) dA \right) \right] + \nabla \\
&\cdot \left\{ k_\beta \left[ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} s_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \right] \right\} + \nabla \\
&\cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \Psi_\beta dA \right) \right] \tag{3.2.183} \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla (\mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla [s_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \Psi_\beta dA
\end{aligned}$$

Como  $\Psi_\beta$  é uma constante e não passará no filtro, logo pode-se negligenciar estes termos da Equação (3.2.183). Conforme já comentado, os termos que apresentam a temperatura média intrínseca na integral da área são avaliados no centróide do volume de controle, pois não variam na Área  $\sigma$ - $\beta$ .

O termo dado pela Equação (3.2.184), presente na Equação (3.2.183), segundo Quintard e Whitaker (1993a) e Ochoa-Tapia e Whitaker (1997), pode assumir a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla [s_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] dA \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta [\nabla s_\beta \cdot (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \\
&+ s_\beta \nabla (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] dA \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta s_\beta \nabla (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \quad (3.2.184) \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta s_\beta \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma dA \\
&- \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta s_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta dA
\end{aligned}$$

A Equação (3.2.184) pode ser substituída na Equação (3.2.183) e, reorganizando os termos da equação resultante, tem-se a Equação (3.2.185):



$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta(\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta k_\beta \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta + k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta\beta} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \right] + \nabla \cdot \left[ k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta\sigma} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right] + \nabla \cdot \left[ \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta s_\beta dA \right) (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \right] \\
& + \left[ \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\beta} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \right] \\
& + \left[ \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\sigma} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right] \\
& + \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta dA \right) (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)
\end{aligned} \tag{3.2.185}$$

De acordo com os agrupamentos indicados na Equação (3.2.185), pode-se escrever algumas novas variáveis, sendo a primeira dada pelo tensor condutividade efetiva na fase “ $\beta$ ” associado com  $\nabla \langle T_\beta \rangle^\beta$  dado pela Equação (3.2.186):

$$\mathbf{K}_{\beta\beta} = k_\beta \left( \varepsilon_\beta \mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta\beta} dA \right) \tag{3.2.186}$$

A próxima variável é o tensor condutividade efetiva na fase “ $\beta$ ” associado com  $\nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma$ , dado pela Equação (3.2.187):

$$\mathbf{K}_{\beta\sigma} = k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta\sigma} dA \right) \tag{3.2.187}$$

O coeficiente adicional de velocidade gerado pela diferença de temperatura entre a fase “ $\beta$ ” e região “ $\sigma$ ”,  $\mathbf{d}_\beta$ , é definido pela Equação (3.2.188):

$$\mathbf{d}_\beta = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta s_\beta dA \quad (3.2.188)$$

Os coeficientes adicionais de velocidade gerados pelo gradiente de temperatura na fase “ $\beta$ ”,  $\mathbf{u}_{\beta\beta}$  e  $\mathbf{u}_{\beta\sigma}$ , associados com  $\nabla\langle T_\beta \rangle^\beta$  e  $\nabla\langle T_\sigma \rangle^\sigma$ , são dados pelas Equações (3.2.189) e (3.2.190) respectivamente:

$$\mathbf{u}_{\beta\beta} = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\beta} dA \quad (3.2.189)$$

$$\mathbf{u}_{\beta\sigma} = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla \mathbf{b}_{\beta\sigma} dA \quad (3.2.190)$$

Pode-se escrever o coeficiente convectivo de transferência de calor,  $h$ , conforme a Equação (3.2.191):

$$\mathbf{a}_v|_{\beta\sigma} \mathbf{h} = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta dA \quad (3.2.191)$$

Portanto, pode-se escrever a equação para a fase fluida, fase “ $\beta$ ”, na escala intermediária, na forma fechada de acordo com a Equação (3.2.192):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) + \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) \\ & + \nabla \cdot [\mathbf{d}_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] + \mathbf{u}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \\ & + \mathbf{u}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \mathbf{a}_v|_{\beta\sigma} \mathbf{h} (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.2.192)$$

Para a região “ $\sigma$ ”, a substituição da Equação (3.2.132) na equação de transporte em termos da temperatura média intrínseca descrita pela Equação (3.2.66) leva à Equação (3.2.193):

$$\begin{aligned}
(\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} &= \varepsilon_\sigma \nabla \cdot (\mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) + \nabla \\
&\cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta dA \right) \right] + \nabla \\
&\cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma dA \right) \right] + \nabla \\
&\cdot \left\{ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left[ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot s_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \right] \right\} \\
&+ \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \Psi_\sigma dA \right) \right] \tag{3.2.193} \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\beta} \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla [s_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] dA \\
&+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \Psi_\sigma dA \\
&- (a_{v|\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma
\end{aligned}$$

A constante  $\Psi_\sigma$  não passará no filtro, da mesma forma que a constante  $\Psi_\beta$ . Portanto, todos os termos que a contém podem ser negligenciados da Equação (3.2.193). Os termos que apresentam a temperatura média intrínseca na integral da área são avaliados no centroide do volume de controle, pois não variam na Área  $\sigma$ - $\beta$ . O termo dado pela Equação (3.2.194), presente na Equação (3.2.193), segundo Quintard e Whitaker (1993a) e Ochoa-Tapia e Whitaker (1997), pode assumir a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla [s_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] dA \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \\
&\quad \cdot [\nabla s_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \\
&\quad + s_\sigma \nabla (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] dA \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) dA \\
&\quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot s_\sigma \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma dA \\
&\quad - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot s_\sigma \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta dA
\end{aligned} \tag{3.2.194}$$

A Equação (3.2.194) pode ser substituída na Equação (3.2.193). Reorganizando os termos da equação resultante e a partir da definição da difusividade térmica dada pelas relações  $(\rho c_p)_\sigma = \varepsilon_\kappa (\rho c_p)_\kappa$ ,  $\mathbf{k}_\sigma = \varepsilon_\kappa K_{eff,\kappa} \big|_{\gamma\kappa}$  e a Equação (3.2.97) em alguns termos para facilitar os agrupamentos, tem-se a Equação (3.2.195):

$$\begin{aligned}
(\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\sigma \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dA \right) \right. \\
&\quad \left. \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right] + \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma\beta} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \right] + \nabla \cdot \left[ \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} s_\sigma dA \right) (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \right] \\
&\quad + \left[ \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \right. \\
&\quad \left. - \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma s_\sigma dA \right) \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \right] \\
&\quad + \left[ \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dA \right) \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma s_\sigma dA \right) \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \right] \\
&\quad + \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma dA \right) (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) - (a_v|_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma
\end{aligned} \tag{3.2.195}$$

Com os agrupamentos indicados na Equação (3.2.195) pode-se escrever algumas novas variáveis, sendo a primeira dada pelo tensor condutividade térmica efetiva na região “ $\sigma$ ” associado com  $\nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma$  dado pela Equação (3.2.196):

$$\mathbf{K}_{\sigma\sigma} = \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dA \right) \quad (3.2.196)$$

A próxima variável é o tensor condutividade térmica efetiva na região “ $\sigma$ ” associado com  $\nabla\langle T_\beta \rangle^\beta$  dado pela Equação (3.2.197):

$$\mathbf{K}_{\sigma\beta} = \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma\beta} dA \right) \quad (3.2.197)$$

O coeficiente adicional de velocidade gerado pela diferença de temperatura entre a fase “ $\beta$ ” e a região “ $\sigma$ ”,  $\mathbf{d}_\sigma$ , é definido pela Equação (3.2.198):

$$\mathbf{d}_\sigma = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma s_\sigma dA \quad (3.2.198)$$

Os coeficientes adicionais de velocidade gerados pelo gradiente de temperatura na fase “ $\sigma$ ”,  $\mathbf{u}_{\sigma\beta}$  e  $\mathbf{u}_{\sigma\sigma}$ , associados com  $\nabla\langle T_\beta \rangle^\beta$  e  $\nabla\langle T_\sigma \rangle^\sigma$  são dados pelas Equações (3.2.199) e (3.2.200), respectivamente:

$$\mathbf{u}_{\sigma\beta} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} dA - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma s_\sigma dA \quad (3.2.199)$$

$$\mathbf{u}_{\sigma\sigma} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma s_\sigma dA \quad (3.2.200)$$

Pode-se escrever o coeficiente convectivo de transferência de calor,  $h$ , conforme a Equação (3.2.201):

$$\mathbf{a}_v|_{\sigma\beta} h = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \nabla s_\sigma dA \quad (3.2.201)$$

Desta forma, pode-se escrever a equação para a fase sólida, região “ $\sigma$ ”, na escala intermediária na forma fechada de acordo com a Equação (3.2.202):

$$\begin{aligned}
(\rho c_p)_\kappa \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle T_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) + \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) \\
&+ \nabla \cdot [\mathbf{d}_\sigma (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] + \mathbf{u}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \\
&+ \mathbf{u}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{h} (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \\
&- (\mathbf{a}_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^\circ \varepsilon_\sigma) \langle R_\sigma \rangle^\sigma
\end{aligned} \tag{3.2.202}$$

De maneira similar, os coeficientes para as equações das espécies químicas para a fase “ $\beta$ ” são dados por:

$$\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^* = D_\beta \varepsilon_\beta \left( 1 + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{H_2O,\beta\beta} dA \right) \tag{3.2.203}$$

$$\mathbf{D}_{H_2O,\beta\sigma}^* = D_\beta \varepsilon_\beta \left( \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{H_2O,\beta\sigma} dA \right) \tag{3.2.204}$$

$$\mathbf{d}_{H_2O,\beta} = D_\beta \varepsilon_\beta \left( \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} s_{H_2O,\beta} dA \right) \tag{3.2.205}$$

$$\mathbf{u}_{H_2O,\beta\beta} = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O,\beta\beta} dA \tag{3.2.206}$$

$$\mathbf{u}_{H_2O,\beta\sigma} = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \mathbf{b}_{H_2O,\beta\sigma} dA \tag{3.2.207}$$

$$\mathbf{a}_v |_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla s_{H_2O,\beta} dA \tag{3.2.208}$$

Os parâmetros dados pelas Equações (3.2.203) e (3.2.204) são os tensores difusividade efetiva. O coeficiente adicional de velocidade gerado pela diferença de concentração entre a fase “ $\beta$ ” e a região “ $\sigma$ ”,  $\mathbf{d}_{H_2O,\beta}$  é definido pela Equação (3.2.205). Já os coeficientes adicionais de velocidade gerados pelo gradiente de concentração na fase “ $\beta$ ”,  $\mathbf{u}_{H_2O,\beta\beta}$  e  $\mathbf{u}_{H_2O,\beta\sigma}$ , são dados pelas Equações (3.2.206) e (3.2.207). O coeficiente convectivo de transferência de massa,  $\mathbf{k}_t$ , é definido pela Equação (3.2.208). Assim, a forma fechada da Equação (3.2.43) pode ser dada pela Equação (3.2.209):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\
&\quad \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\
&\quad \cdot [\mathbf{d}_{H_2O,\beta} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)] \\
&\quad + \mathbf{u}_{H_2O,\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{H_2O,\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \\
&\quad + \mathbf{a}_v |_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)
\end{aligned} \tag{3.2.209}$$

Agora é adotado o mesmo procedimento para obter a forma fechada da Equação (3.2.67) para a região “ $\sigma$ ” e desta forma pode-se obter novos parâmetros:

$$\mathbf{D}_{KA,\sigma\sigma} = \varepsilon_\sigma \mathbf{D}_\sigma \cdot \left( \mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma} dA \right) \tag{3.2.210}$$

$$\mathbf{D}_{KA,\sigma\beta} = \varepsilon_\sigma \mathbf{D}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{KA,\sigma\beta} dA \right) \tag{3.2.211}$$

$$\mathbf{d}_{KA,\sigma} = \mathbf{D}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} s_{KA,\sigma} dA \right) \tag{3.2.212}$$

$$\mathbf{u}_{KA,\sigma\beta} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA,\sigma\beta} dA \tag{3.2.213}$$

$$\mathbf{u}_{KA,\sigma\sigma} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma} dA \tag{3.2.214}$$

$$\mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{k}_t = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla s_{KA,\sigma} dA \tag{3.2.215}$$

Os parâmetros dados pelas Equações (3.2.210) e (3.2.211) são os tensores difusividade efetiva. O coeficiente adicional de velocidade gerado pela diferença de concentração entre a fase “ $\beta$ ” e a região “ $\sigma$ ”,  $\mathbf{d}_{KA,\sigma}$  é definido pela Equação (3.2.212). Já os coeficientes adicionais de velocidade gerados pelo gradiente de concentração na fase “ $\beta$ ” e na região “ $\sigma$ ”,  $\mathbf{u}_{KA,\sigma\beta}$  e  $\mathbf{u}_{KA,\sigma\sigma}$ , são dados pelas Equações (3.2.213) e (3.2.214). O coeficiente convectivo de transferência de massa,  $\mathbf{k}_t$ , é definido pela Equação (3.2.215). Assim, a forma fechada da Equação (3.2.67) pode ser dada pela Equação (3.2.216).



$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\
& \cdot (\mathbf{D}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\
& \cdot [\mathbf{d}_{KA,\sigma} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)] \\
& + \mathbf{u}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \\
& + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{k}_T (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) \\
& - a_v |_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \langle R_{KA,\sigma} \rangle^\sigma
\end{aligned} \tag{3.2.216}$$

As Equações (3.2.209) e (3.2.216) na forma fechada representam o processo de desidroxilação dos argilominerais (caulinita – KA). Todo o desenvolvimento do problema de fechamento pode ser adotado para a decomposição dos carbonatos (calcita – CA), assim como a forma fechada das concentrações médias intrínsecas. As equações para a fase “ $\beta$ ” e região “ $\sigma$ ” para a decomposição dos carbonatos são dadas pelas Equações (3.2.217) e (3.2.218).

Fase “ $\beta$ ”:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CO_2,\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\
& \cdot (\mathbf{D}_{CO_2,\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\
& \cdot [\mathbf{d}_{CO_2,\beta} (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta)] \\
& + \mathbf{u}_{CO_2,\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{CO_2,\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma \\
& + \mathbf{a}_v |_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta)
\end{aligned} \tag{3.2.217}$$

Região “ $\sigma$ ”:

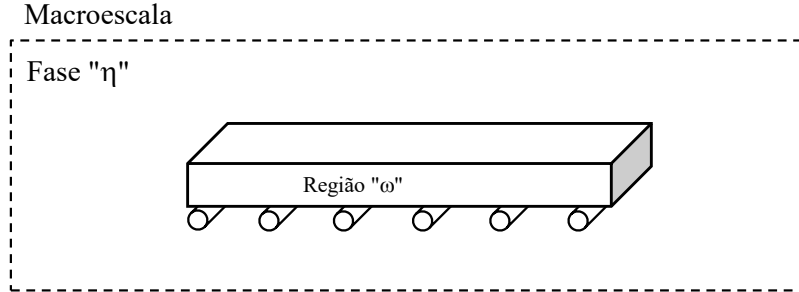
$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\
& \cdot (\mathbf{D}_{CA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\
& \cdot [\mathbf{d}_{CA,\sigma} (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta)] \\
& + \mathbf{u}_{CA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{CA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma \\
& + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{k}_T (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta) \\
& - a_v |_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \langle R_{CA,\sigma} \rangle^\sigma
\end{aligned} \tag{3.2.218}$$

### 3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PLACA CERÂMICA NA MACROESCALA

O objetivo desta seção é desenvolver um modelo que seja válido para a região formada por toda a placa cerâmica (Região “ $\omega$ ”) e para os

gases quentes da atmosfera do forno a rolo (Fase “ $\eta$ ”), conforme demonstrado pela Figura 3.4.

Figura 3.4 – Esquema representativo da macroescala.



Fonte: o autor (2017).

O desenvolvimento do modelo matemático nesta última escala é necessário para se obter a perda de massa da placa cerâmica ao longo da etapa de aquecimento da operação de queima, permitindo avaliar as influências das variáveis de processo que afetam esta perda de massa, além de determinar os coeficientes de transferência de massa e calor, já que as reações que ocorrem em seu interior são ativadas termicamente.

A seguir serão apresentadas as equações governantes para a transferência de massa e calor para a placa cerâmica e para os gases quentes da atmosfera do forno a rolo.

### 3.3.1 Modelagem Matemática da Equação de Conservação da Espécie Química para a Macroescala.

O desenvolvimento do modelo matemático nesta última escala é necessário para verificar a influência dos gases quentes (vapor d'água e dióxido de carbono) na transferência de massa do vapor d'água ( $H_2O$ ) e do dióxido de carbono ( $CO_2$ ) do interior da placa cerâmica até a atmosfera do forno. O estudo realizado por Garcia-Ten (2005) demonstrou que a quantidade de  $CO_2$  na atmosfera interfere na cinética de decomposição dos carbonatos presentes na massa. Portanto, é necessário quantificar a influência destes gases presentes na atmosfera nos coeficientes de transferência de massa e na difusividade do processo e, desta forma, verificar uma possibilidade de otimizar a operação de queima de placas cerâmicas para revestimentos.

As equações para as concentrações médias na escala intermediária, quando transformadas em equações para a macroescala, tornam-se concentrações pontuais devido à diferença de escala, sendo as novas notações apresentadas pelas Equações (3.3.1), (3.3.2), (3.3.3) e (3.3.4):

$$\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma = C_{KA,\sigma}^\omega \quad (3.3.1)$$

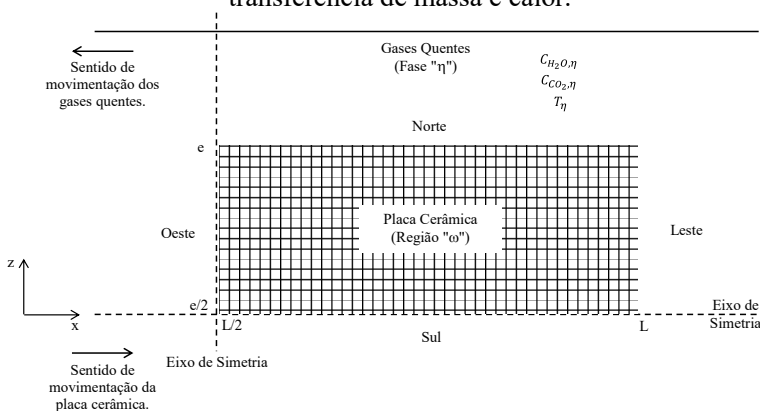
$$\langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta = C_{H_2O,\beta}^\omega \quad (3.3.2)$$

$$\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma = C_{CA,\sigma}^\omega \quad (3.3.3)$$

$$\langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta = C_{CO_2,\beta}^\omega \quad (3.3.4)$$

O esquema simplificado da região que forma a macroescala é apresentado na Figura 3.5, onde a região quadriculada é o domínio de cálculo, ou seja, a placa cerâmica. Devido a simetria do problema apenas um quarto da placa cerâmica é considerado, onde  $L/2$  indica o centro do comprimento e  $e/2$  indica o centro da espessura da placa cerâmica, enquanto  $L$  e  $e$  indicam as superfícies da placa cerâmica.

Figura 3.5 – Representação detalhada da macroescala nos processos de transferência de massa e calor.



Fonte: o autor (2017).

À medida que a placa cerâmica avança no interior do forno, as concentrações de vapor d'água e dióxido de carbono são constantes até o final das reações de desidroxilação dos argilominerais (caulinita – KA), quando ocorre uma redução na concentração de vapor d'água. Da mesma forma, ocorre uma redução na concentração de dióxido de carbono quando as reações de decomposição dos carbonatos são

encerradas. Após esta etapa pode-se considerar que as concentrações de vapor d'água e dióxido de carbono presentes na fase gasosa são constantes até o final da zona de queima e, portanto, estas concentrações são conhecidas, em virtude da movimentação gasosa nesta região decorrente da combustão do gás natural.

As condições de contorno para as concentrações das espécies químicas na fase “β” e região “σ” nas faces sul ( $z = e/2$ ) e oeste ( $x = L/2$ ) são de gradiente de concentração nulo. Já as condições de contorno para as faces norte ( $z = e$ ) e leste ( $x = L$ ) são adotadas as condições de igualdade entre os fluxos difusivo e convectivo.

A velocidade do termo convectivo das Equações (3.3.5) e (3.3.6) é a velocidade relativa dos gases quentes no interior do forno com relação à velocidade da placa cerâmica.

Desta forma, as equações governantes na macroescala, juntamente com suas respectivas condições de contorno, são apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial C_{H_2O,\eta}}{\partial t} + (\mathbf{v}_\eta \cdot \nabla C_{H_2O,\eta}) = \nabla \cdot (D_{H_2O,\eta} \nabla C_{H_2O,\eta}) \quad (3.3.5)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2,\eta}}{\partial t} + (\mathbf{v}_\eta \cdot \nabla C_{CO_2,\eta}) = \nabla \cdot (D_{CO_2,\eta} \nabla C_{CO_2,\eta}) \quad (3.3.6)$$

$$CI1 \quad C_{H_2O,\eta} = C_{H_2O,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.7)$$

$$CI2 \quad C_{CO_2,\eta} = C_{CO_2,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.8)$$

Desidroxilação dos argilominerais (Caulinita – KA):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\ & \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\ & \cdot [\mathbf{d}_{H_2O,\beta} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)] \\ & + \mathbf{u}_{H_2O,\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{H_2O,\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \\ & + \mathbf{a}_v |_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

$$CI3 \quad C_{H_2O,\beta}^\omega = C_{H_2O,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.10)$$

$$CC1 \quad \begin{aligned} & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^* \cdot \nabla C_{H_2O,\beta}^\omega) \\ & = k_{m\beta} (C_{H_2O,\beta}^\omega - C_{H_2O,\eta}) \end{aligned} \quad , \text{ em } z = e \text{ e } x = L \quad (3.3.11)$$

$$CC2 \quad \nabla C_{H_2O,\beta}^\omega = 0 \quad , \text{ em } z = e/2 \text{ e } \quad (3.3.12)$$

$$x = L/2$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\ & \cdot (\mathbf{D}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\ & \cdot [\mathbf{d}_{KA,\sigma} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)] \\ & + \mathbf{u}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \\ & + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{k}_T (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) \\ & - \mathbf{a}_v |_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \langle R_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

$$\text{CI4} \quad C_{KA,\sigma}^\omega = C_{KA,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.14)$$

$$\begin{aligned} \text{CC3} \quad \nabla \cdot (\mathbf{D}_{eff,KA} |_{\sigma} \cdot \nabla C_{KA,\sigma}^\omega) & \quad , \text{ em } z = e \text{ e} \\ & = k_{m\sigma} (C_{KA,\sigma}^\omega - C_{H_2O,\eta}) \quad x = L \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

$$\text{CC4} \quad \nabla C_{KA,\sigma}^\omega = 0 \quad , \text{ em } z = e/2 \text{ e} \quad x = L/2 \quad (3.3.16)$$

Decomposição dos Carbonatos (Calcita – CA):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CO_2,\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\ & \cdot (\mathbf{D}_{CO_2,\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\ & \cdot [\mathbf{d}_{CO_2,\beta} (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta)] \\ & + \mathbf{u}_{CO_2,\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{CO_2,\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma \\ & + \mathbf{a}_v |_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

$$\text{CI5} \quad C_{CO_2,\beta}^\omega = C_{CO_2,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.18)$$

$$\begin{aligned} \text{CC5} \quad \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CO_2,\beta\beta}^* \cdot \nabla C_{CO_2,\beta}^\omega) & \quad , \text{ em } z = e \text{ e} \\ & = k_{m\beta} (C_{CO_2,\beta}^\omega - C_{CO_2,\eta}) \quad x = L \end{aligned} \quad (3.3.19)$$

$$\text{CC6} \quad \nabla C_{CO_2,\beta}^\omega = 0 \quad , \text{ em } z = e/2 \text{ e} \quad x = L/2 \quad (3.3.20)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\sigma} \frac{\partial \langle C_{CA,\sigma} \rangle^{\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^{\sigma}) + \nabla \\ & \cdot (\mathbf{D}_{CA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^{\beta}) + \nabla \\ & \cdot [\mathbf{d}_{CA,\sigma} (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^{\beta})] \\ & + \mathbf{u}_{CA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^{\beta} + \mathbf{u}_{CA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA,\sigma} \rangle^{\sigma} \\ & + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{k}_T (\langle C_{CA,\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{CO_2,\beta} \rangle^{\beta}) \\ & - a_v |_{\gamma\kappa} \varepsilon_{\sigma} \langle R_{CA,\sigma} \rangle^{\sigma} \end{aligned} \quad (3.3.21)$$

$$CI6 \quad C_{CA,\sigma}^{\omega} = C_{CA,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.22)$$

$$CC7 \quad \begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CA,\sigma\sigma} \cdot \nabla C_{CA,\sigma}^{\omega}) \\ = k_{m\sigma} (C_{CA,\sigma}^{\omega} \\ - C_{CO_2,\eta}) \end{aligned} \quad , \text{ em } z = e \text{ e } \\ x = L \quad (3.3.23)$$

$$CC8 \quad \nabla C_{CA,\sigma}^{\omega} = 0 \quad , \text{ em } z = e/2 \text{ e } \\ x = L/2 \quad (3.3.24)$$

### 3.3.2 Modelagem Matemática da Equação de Conservação da Energia para a Macroescala

O objetivo desta seção é desenvolver um modelo que seja válido para a região formada por toda a placa cerâmica (Região “ $\omega$ ”) e para os gases quentes da atmosfera do forno à rolo (Fase “ $\eta$ ”), conforme demonstrado pela Figura 3.4, relacionado com a transferência de calor entre os sistemas.

O desenvolvimento do modelo matemático nesta última escala é necessário pois o aquecimento da placa cerâmica se dá pela transferência de calor a partir dos gases quentes (Fase “ $\eta$ ”) por convecção e radiação até a superfície e por condução para o interior da mesma.

As equações para as temperaturas médias na escala intermediária, quando transformadas em equações para a macroescala, tornam-se temperaturas pontuais devido à diferença de escala, sendo as novas notações apresentadas pelas Equações (3.3.25) e (3.3.26).

$$\langle T_{\beta} \rangle^{\beta} = T_{\beta}^{\omega} \quad (3.3.25)$$

$$\langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} = T_{\sigma}^{\omega} \quad (3.3.26)$$

O esquema simplificado da região que forma a macroescala é apresentado na Figura 3.5, onde a região quadriculada é o domínio de cálculo, ou seja, a placa cerâmica. Devido à simetria do problema,

apenas um quarto da placa cerâmica é considerado, onde  $L/2$  indica o centro do comprimento e  $e/2$  indica o centro da espessura da placa cerâmica, enquanto  $L$  e  $e$  indicam as superfícies da placa cerâmica.

À medida que a placa cerâmica avança no interior do forno, a temperatura da fase fluida (Fase “ $\eta$ ”) vai aumentando dentro da zona de aquecimento até atingir a temperatura máxima na zona de queima, permanecendo nesta condição por alguns minutos, a fim de consolidar todas as transformações físicas finais.

As condições de contorno para o processo de aquecimento da placa cerâmica na fase “ $\beta$ ” e região “ $\sigma$ ” nas faces sul ( $z = e/2$ ) e oeste ( $x = L/2$ ) são de gradiente de temperatura nulo. Para as condições de contorno para as faces norte ( $z = e$ ) e leste ( $x = L$ ) são adotadas as condições de igualdade de temperatura entre a fase “ $\beta$ ” e a fase “ $\eta$ ” e a igualdade de fluxos difusivo e convectivo entre a fase “ $\beta$ ” e a região “ $\sigma$ ”, referente a região “ $\omega$ ”.

Desta forma, as equações governantes na macroescala, juntamente com as respectivas condições de contorno e iniciais, são apresentadas a seguir:

Fase “ $\eta$ ”:

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_\eta \frac{\partial T_\eta}{\partial t} + (\rho c_p)_\eta \nabla \cdot (v_\eta T_\eta) + h_r(T_\eta - T_\sigma^\omega) \\ = \nabla \cdot (k_\eta \cdot \nabla T_\eta) \end{aligned} \quad (3.3.27)$$

$$\text{CI1} \quad T_\eta = T_{\eta,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.28)$$

Região “ $\omega$ ”:

Fase “ $\beta$ ”:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) + \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) \\ + \nabla \cdot [\mathbf{d}_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] + \mathbf{u}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \\ + \mathbf{u}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \mathbf{a}_v|_{\beta\sigma} \mathbf{h} (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.3.29)$$

$$\text{CI2} \quad T_\beta^\omega = T_{\beta,0}^\omega \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.30)$$

$$\text{CC1} \quad \begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta\beta} \cdot \nabla T_\beta^\omega) = h_c (T_\beta^\omega - T_\eta) \quad , \text{ em } z = e \text{ e} \\ + h_r (T_\beta^\omega - T_\eta) \quad x = L \end{aligned} \quad (3.3.31)$$

$$\text{CC2} \quad \begin{aligned} \nabla T_\beta^\omega = 0 \quad , \text{ em } z = e/2 \text{ e} \\ x = L/2 \end{aligned} \quad (3.3.32)$$

Região “σ”:

$$\begin{aligned}
 (\rho c_p)_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\sigma} \frac{\partial \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma}) + \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_{\beta} \rangle^{\beta}) \\
 &+ \nabla \cdot [\mathbf{d}_{\sigma} (\langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle T_{\beta} \rangle^{\beta})] + \mathbf{u}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_{\beta} \rangle^{\beta} \\
 &+ \mathbf{u}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{h} (\langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle T_{\beta} \rangle^{\beta}) \\
 &- (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ} \varepsilon_{\sigma}) \langle R_{\sigma} \rangle^{\sigma}
 \end{aligned} \tag{3.2.33}$$

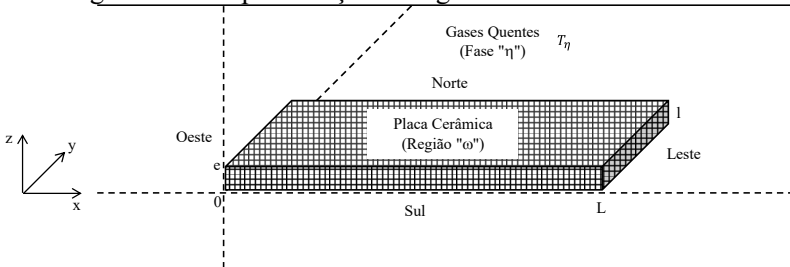
$$\text{CI3} \quad T_{\beta}^{\omega} = T_{\beta,0}^{\omega}, \quad \text{em } t = 0 \tag{3.3.34}$$

$$\begin{aligned}
 \text{CC3} \quad \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla T_{\sigma}^{\omega}) &= h_c (T_{\sigma}^{\omega} - T_{\eta}) \quad \text{em } z = e \text{ e} \\
 &+ h_r (T_{\sigma}^{\omega} - T_{\eta}) \quad x = L
 \end{aligned} \tag{3.3.35}$$

$$\text{CC4} \quad \nabla T_{\sigma}^{\omega} = 0, \quad \text{em } z = e/2 \text{ e} \\
 x = L/2 \tag{3.3.36}$$

Nesta escala de comprimento, o estudo se concentrou na queima das placas cerâmicas em um forno intermitente em escala laboratorial. Este é um forno com aquecimento por resistências elétricas e, portanto, não existe fluxo de gases quentes no seu interior. Assim, a modelagem matemática ficou concentrada na região “ω” da macroescala, conforme representado pela Figura 3.6 e a modelagem matemática demonstrada anteriormente pode ser aplicada em um trabalho posterior.

Figura 3.6 – Representação da região “ω” da macroescala.



Fonte: o autor (2017).

Todas as equações referentes à região “ω” e suas condições de contorno ficam definidas conforme as Equações (3.3.37) a (3.3.60) para as transferências de massa e calor.



Equações governantes para a transferência de massa:

Desidroxilação dos argilominerais (Caulinita – KA):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\ & \cdot (\mathbf{D}_{H_2O,\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\ & \cdot [\mathbf{d}_{H_2O,\beta} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)] \\ & + \mathbf{u}_{H_2O,\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{H_2O,\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \\ & + \mathbf{a}_v |_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.3.37)$$

$$\text{CI3} \quad C_{H_2O,\beta}^\omega = C_{H_2O,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.38)$$

$$\text{CC1} \quad C_{H_2O,\beta}^\omega = C_{H_2O,0} \quad , \text{ em } z = e, x = L \quad (3.3.39)$$

$$e y = l$$

$$\text{CC2} \quad C_{H_2O,\beta}^\omega = C_{H_2O,0} \quad , \text{ em } z = 0, x = 0 \quad (3.3.40)$$

$$e y = 0$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\ & \cdot (\mathbf{D}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) + \nabla \\ & \cdot [\mathbf{d}_{KA,\sigma} (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta)] \\ & + \mathbf{u}_{KA,\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{KA,\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \\ & + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{k}_T (\langle C_{KA,\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{H_2O,\beta} \rangle^\beta) \\ & - \mathbf{a}_v |_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \langle R_{KA,\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.3.41)$$

$$\text{CI4} \quad C_{KA,\sigma}^\omega = C_{KA,0} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.42)$$

$$\text{CC3} \quad C_{KA,\sigma}^\omega = C_{KA,0} \quad , \text{ em } z = e, x = L \quad (3.3.43)$$

$$e y = l$$

$$\text{CC4} \quad C_{KA,\sigma}^\omega = C_{KA,0} \quad , \text{ em } z = 0, x = 0 \quad (3.3.44)$$

$$e y = 0$$

Decomposição dos Carbonatos (Calcita – CA):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CO_2, \beta \beta}^* \cdot \nabla \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta) + \nabla \\
&\cdot (\mathbf{D}_{CO_2, \beta \sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\
&\cdot [\mathbf{d}_{CO_2, \beta} (\langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta)] \\
&+ \mathbf{u}_{CO_2, \beta \beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{CO_2, \beta \sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma \\
&+ \mathbf{a}_v |_{\beta \sigma} \mathbf{k}_t (\langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta)
\end{aligned} \tag{3.3.45}$$

$$CI5 \quad C_{CO_2, \beta}^\omega = C_{CO_2, 0} \quad , \text{ em } t = 0 \tag{3.3.46}$$

$$CC5 \quad C_{CO_2, \beta}^\omega = C_{CO_2, 0} \quad , \text{ em } z = e, x = L \text{ e } y = l \tag{3.3.47}$$

$$CC6 \quad C_{CO_2, \beta}^\omega = C_{CO_2, 0} \quad , \text{ em } z = 0, x = 0 \text{ e } y = 0 \tag{3.3.48}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\kappa \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{CA, \sigma \sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \\
&\cdot (\mathbf{D}_{CA, \sigma \beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta) + \nabla \\
&\cdot [\mathbf{d}_{CA, \sigma} (\langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta)] \\
&+ \mathbf{u}_{CA, \sigma \beta} \cdot \nabla \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta + \mathbf{u}_{CA, \sigma \sigma} \cdot \nabla \langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma \\
&+ \mathbf{a}_v |_{\sigma \beta} \mathbf{k}_T (\langle C_{CA, \sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{CO_2, \beta} \rangle^\beta) \\
&- \mathbf{a}_v |_{\gamma \kappa} \varepsilon_\sigma \langle R_{CA, \sigma} \rangle^\sigma
\end{aligned} \tag{3.3.49}$$

$$CI6 \quad C_{CA, \sigma}^\omega = C_{CA, 0} \quad , \text{ em } t = 0 \tag{3.3.50}$$

$$CC7 \quad C_{CA, \sigma}^\omega = C_{CA, 0} \quad , \text{ em } z = e, x = L \text{ e } y = l \tag{3.3.51}$$

$$CC8 \quad C_{CA, \sigma}^\omega = C_{CA, 0} \quad , \text{ em } z = 0, x = 0 \text{ e } y = 0 \tag{3.3.52}$$

Equações governantes para a transferência de calor:

Fase “ $\beta$ ”:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta (\rho c_p)_\beta \frac{\partial \langle T_\beta \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta \beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta) + \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\beta \sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma) \\
&+ \nabla \cdot [\mathbf{d}_\beta (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)] + \mathbf{u}_{\beta \beta} \cdot \nabla \langle T_\beta \rangle^\beta \\
&+ \mathbf{u}_{\beta \sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma + \mathbf{a}_v |_{\beta \sigma} \mathbf{h} (\langle T_\sigma \rangle^\sigma - \langle T_\beta \rangle^\beta)
\end{aligned} \tag{3.3.53}$$

$$CI2 \quad T_\beta^\omega = T_{\beta, 0}^\omega \quad , \text{ em } t = 0 \tag{3.3.54}$$

$$\text{CC1} \quad T_{\beta}^{\omega} = T_{\eta} \quad , \text{ em } z = e, x = L \text{ e } y = l \quad (3.3.55)$$

$$\text{CC2} \quad T_{\beta}^{\omega} = T_{\eta} \quad , \text{ em } z = 0, x = 0 \text{ e } y = 0 \quad (3.3.56)$$

Região “ $\sigma$ ”:

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\sigma} \frac{\partial \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma}) + \nabla \cdot (\mathbf{K}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_{\beta} \rangle^{\beta}) \\ &+ \nabla \cdot [\mathbf{d}_{\sigma} (\langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle T_{\beta} \rangle^{\beta})] + \mathbf{u}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle T_{\beta} \rangle^{\beta} \\ &+ \mathbf{u}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{a}_v |_{\sigma\beta} \mathbf{h} (\langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle T_{\beta} \rangle^{\beta}) \\ &- (a_v |_{\gamma\kappa} \Delta H_R^{\circ} \varepsilon_{\sigma}) \langle R_{\sigma} \rangle^{\sigma} \end{aligned} \quad (3.2.57)$$

$$\text{CI3} \quad T_{\sigma}^{\omega} = T_{\sigma,0}^{\omega} \quad , \text{ em } t = 0 \quad (3.3.58)$$

$$\text{CC3} \quad T_{\sigma}^{\omega} = T_{\eta} \quad , \text{ em } z = e, x = L \text{ e } y = l \quad (3.3.59)$$

$$\text{CC4} \quad T_{\sigma}^{\omega} = T_{\eta} \quad , \text{ em } z = 0, x = 0 \text{ e } y = 0 \quad (3.3.60)$$

A equação do transporte de energia da fase fluida da macroescala não foi resolvida e, assim, adotou-se que a temperatura nas superfícies da placa cerâmica é a mesma da fase fluida da macroescala,  $T_{\eta}$ , representada pela Equação (3.3.61):

$$T_{\eta} = \beta_0 \cdot t + T_{\eta,0} \quad (3.3.61)$$

onde  $\beta_0$  é a taxa de aquecimento em  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t$  é o tempo de aquecimento em minutos e  $T_{\eta,0}$  é a temperatura inicial da fase fluida da macroescala em K.



## **CAPÍTULO IV**

### **AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO**

---

Neste capítulo são descritos os equipamentos e materiais utilizados para a realização deste trabalho de pesquisa, bem como os procedimentos experimentais adotados, além dos métodos para determinação das cinéticas de decomposição dos materiais cerâmicos, do grau de porosidade das diferentes escalas do problema e do tamanho das partículas que formam o material cerâmico estudado.

Os experimentos laboratoriais foram realizados no Laboratório de Cerâmica, no Laboratório de Valorização de Resíduos Industriais – LABVALORA, no Laboratório de Cerâmica Técnica – CERTEC e no Laboratório de Caracterização de Materiais – CECAM. Todos estes laboratórios fazem parte do IPARQUE e gerenciados pelo IDT da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, no Laboratório de Cerâmica do Instituto Maximiliano Gaidzinski – IMG e encaminhadas amostras para o Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM do SENAI.

#### **4.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL**

O material cerâmico selecionado para o estudo foi um pó atomizado utilizado para a fabricação de revestimentos cerâmicos destinados a colocação em parede. Industrialmente, este produto é conhecido como “monoporosa”, ou seja, um produto com elevada absorção de água (maior do que 10%, segundo a NBR 13818) após a sua queima. Esta característica se dá pelo elevado percentual de carbonato de cálcio adicionado na composição deste produto, produzindo uma elevada porosidade e conferindo as propriedades desejadas ao mesmo.

Para caracterizar este pó foram realizados os ensaios para determinar sua umidade, distribuição granulométrica, distribuição do tamanho de partículas, área superficial específica e volume total de poros. Também foi realizada uma análise termogravimétrica, a fim de conhecer as reações químicas que estão ocorrendo na transformação da amostra quando aquecida.

#### 4.1.1 Determinação do percentual de umidade

A determinação do percentual de umidade foi realizada no Laboratório de Cerâmica do Instituto Maximiliano Gaidzinski utilizando uma balança digital de resolução 0,01g da marca Ohaus com capacidade de 3200g e uma estufa laboratorial da marca Fanen modelo 315 SE com temperatura de  $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Foram pesadas 10 amostras com massa úmida média de  $(6,89 \pm 0,03)\text{g}$  e inseridas na estufa laboratorial para secagem completa, ou seja, até atingirem peso constante. A massa seca média das amostras foi de  $(6,53 \pm 0,02)\text{g}$ .

O percentual de umidade foi calculado utilizando a Equação (4.1):

$$U = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde:  $U(\%)$ : percentual de umidade;  
 $m_u(\text{g})$ : massa úmida;  
 $m_s(\text{g})$ : massa seca;

O percentual de umidade médio das amostras foi de  $(5,31 \pm 0,11)\%$ .

#### 4.1.2 Determinação da distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica do pó atomizado foi determinada no Laboratório de Cerâmica do Instituto Maximiliano Gaidzinski utilizando uma balança digital de resolução de 0,01 g da marca Ohaus com capacidade de 3200 g, uma estufa laboratorial da marca Fanen modelo 315 SE com temperatura de  $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ , um agitador de peneiras da marca Servitech modelo CT-025 e um jogo de peneiras da marca “*a bronzinox*” com as aberturas iguais a 500  $\mu\text{m}$ , 425  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 212  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$  e um prato ( $<125 \mu\text{m}$ ).

Foram pesadas 5 amostras de 100 g de pó atomizado e inseridos na estufa laboratorial para secagem completa. Assim que as amostras atingiram peso constante, foram levadas para o agitador de peneiras onde ficaram por 15 min em agitação com frequência controlada. Após o término da agitação, foram pesadas as amostras de material que ficaram retiradas em cada malha das peneiras.

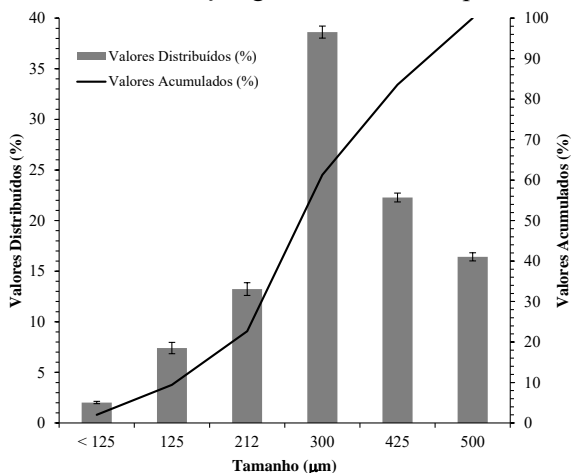
O percentual de material retido em cada malha foi utilizado para obter a distribuição granulométrica do pó atomizado e calculado de acordo com a Equação (4.2):

$$MR_{malha} = \left( \frac{m_{r,malha}}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde:  $MR_{malha}(\%)$ : percentual de material retido em cada malha;  
 $m_{r,malha}(g)$ : massa de material retido em cada malha;  
 $m_i(g)$ : massa total de material.

A distribuição granulométrica do pó atomizado apresentada pela Figura 4.1 mostra uma predominância de tamanhos de grãos maiores que 300  $\mu\text{m}$  representado por um percentual de 61,29%. Esta configuração de distribuição promove ao material cerâmico um bom empacotamento das partículas, conferindo propriedades mecânicas adequadas para resistir ao processamento deste material na linha de produção. Assim, para a determinação das propriedades de transporte da escala intermediária foi adotado o tamanho de partícula de 300  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do pó atomizado



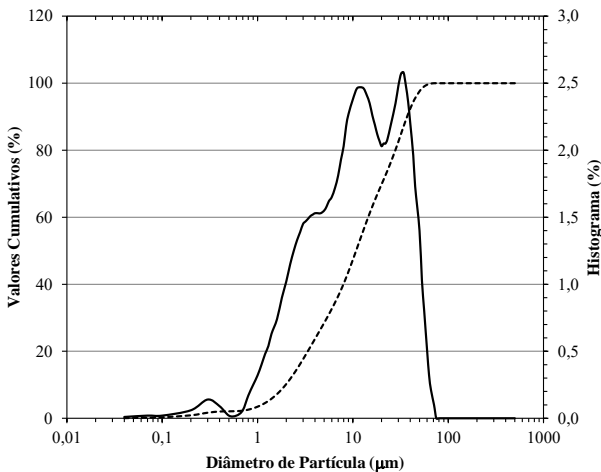
Fonte: o autor (2017).

### 4.1.3 Determinação da distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais – CECAM em um granulômetro a laser da marca Cilas 1064 com faixa analítica de 0,04  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . Foi encaminhada ao laboratório uma amostra de 10 mL de barbotina para análise da distribuição do tamanho de partícula. A barbotina é uma mistura processada de água, dispersante e diversas matérias-primas cerâmicas que dará origem ao pó atomizado após a etapa de atomização no processo produtivo.

A distribuição do tamanho de partículas apresentada pela Figura 4.2 mostra a existência de uma distribuição bimodal bem característica. Nesta distribuição tem-se um diâmetro médio de partícula da ordem de 15,56  $\mu\text{m}$ , um diâmetro a 10% equivalente a 1,97  $\mu\text{m}$ , um diâmetro a 50%, equivalente a 10,80  $\mu\text{m}$ , e a 90% um diâmetro de 37,04  $\mu\text{m}$ . Fica evidente que a amostra possui tamanhos de partículas muito finas devido à grande quantidade de argila (46,7%) que é utilizada na composição da massa cerâmica e também devido ao processo de moagem. O diâmetro médio foi utilizado para avaliar os problemas de fechamento da microescala e determinar os valores dos tensores.

Figura 4.2 – Distribuição do tamanho de partículas de uma amostra de barbotina



Fonte: o autor (2017).



#### **4.1.4 Determinação da área superficial específica e volume total de poros**

A área superficial específica e o volume total de poros de uma amostra de pó atomizado foram determinados no Laboratório de Valorização de Resíduos Industriais – LABVALORA da UNESC. A área superficial específica e o volume total de poros foram determinados pela técnica de BET com o equipamento Surface Area & Pore Size Analyzer da marca Quantachrome Instruments modelo NOVA 1200e.

O valor obtido para a área superficial específica da amostra de pó atomizado foi de 16,495 m<sup>2</sup>/g e para o volume total de poros foi de 5,553.10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g para poros com tamanho menor que 722,7 Å de raio. Uma amostra pré-compactada com uma pressão específica de 2,94 MPa apresentou uma área superficial específica de 16,150 m<sup>2</sup>/g e um volume total de poros de 4,208.10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g para poros com tamanho menor que 656,0 Å de raio. O valor apresentado para a área superficial específica não apresentou alteração significativa, mas para o volume total de poros apresentou uma redução de 24,22% do seu valor original em virtude da aproximação dos grãos de pó atomizado devido a pré-compactação sofrida pela amostra.

Para avaliar o efeito do grau de compactação nestas propriedades, a amostra foi compactada com uma pressão específica de 24,52 MPa. A área superficial específica da amostra foi de 14,977 m<sup>2</sup>/g, apresentando uma redução de 9,20% do seu valor original, demonstrando que a compactação aproximou ainda mais os grãos de pó atomizado, diminuindo a área superficial específica exposta dos grãos. O volume total de poros obtido foi de 5,069.10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g para poros menores do que 692,6 Å de raio, maior do que o apresentado pela amostra compactada a uma pressão específica menor. Este aumento deve-se ao fato de que os grãos de pó atomizado são ociosos e quando submetidos a pressões maiores, estes se quebram expondo os espaços vazios e aumentando o volume de poros das amostras.

#### **4.1.5 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica**

As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI por espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica.

As amostras ensaiadas foram o pó atomizado e as matérias-primas que fazem parte da composição da amostra estudada. Os resultados da análise química estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise química das matérias-primas e do pó atomizado (composição)

<b>Matérias-Primas</b>						
<b>Óxidos</b>	<b>Anortozito</b>	<b>Argila</b>	<b>Calcário</b>	<b>Caulim</b>	<b>Quartzito</b>	<b>Composição</b>
SiO <sub>2</sub>	55,0	66,6	5,2	71,5	83,8	60,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,4	19,7	1,3	17,9	10,3	16,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	3,7	1,0	1,7	1,0	2,3
CaO	7,7	0,1	50,1	0,1	0,1	8,0
K <sub>2</sub> O	1,0	2,5	0,3	3,2	1,2	1,9
MgO	0,2	0,7	1,5	0,2	0,1	0,6
Na <sub>2</sub> O	3,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4
Accessórios	0,4	0,9	0,2	0,3	0,5	0,6
Perda ao Fogo	3,3	5,8	40,3	5,0	2,9	10,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Fonte: o autor (2017). Os valores estão em percentual.

O mineral caulinita está presente em argilas e caulins, mas nos materiais contidos neste trabalho verifica-se que as matérias-primas utilizadas possuem quantidades deste mineral, mas apresentam contaminações com outros minerais, como ilitas e micas em virtude do percentual de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na argila (3,7%) e no caulim (1,7%) utilizado neste produto.

Outro mineral importante para este trabalho é a presença de calcita (CaCO<sub>3</sub>) fornecido ao produto cerâmico através do calcário presente na composição. O calcário presente neste trabalho também possui uma pequena contaminação com quartzo (SiO<sub>2</sub>), já que a quantidade de CO<sub>2</sub> liberado pelo mineral seria teoricamente de 43,97%, segundo informação contida no Barthelmy (2017), enquanto que o apresentado pelo calcário presente nesta mistura apresentou uma perda ao fogo de 40,3%.

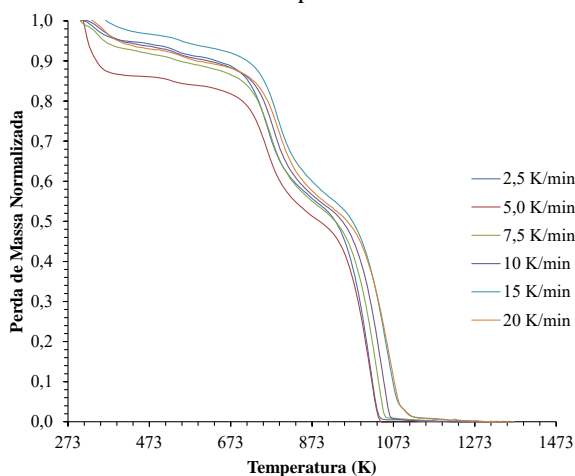
Mesmo com a presença de contaminações, para a modelagem matemática do processo de desgaseificação do material cerâmico foi considerado que este é composto basicamente de caulinita e calcita.

#### 4.1.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Valorização de Resíduos Industriais (LABVALORA) da UNESC

utilizando o analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter da marca NETZSCH. Para verificar a influência da velocidade de aquecimento da amostra (60 mg) sobre as reações químicas foram efetuadas análises com taxas de aquecimento iguais a  $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $7,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  com atmosfera de ar sintético. A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar os parâmetros cinéticos das etapas de desidroxilação dos argilominerais e decomposição dos carbonatos.

Figura 4.3 – Análises termogravimétricas do pó atomizado com variação da taxa de aquecimento

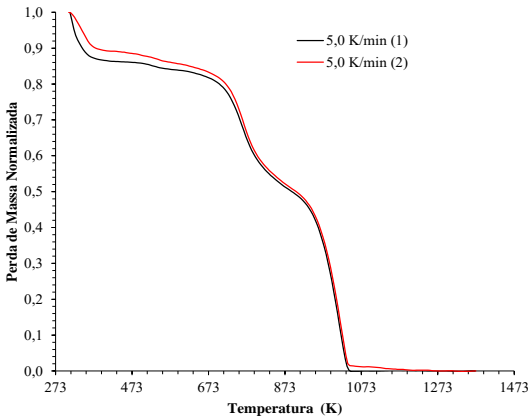


Fonte: o autor (2017).

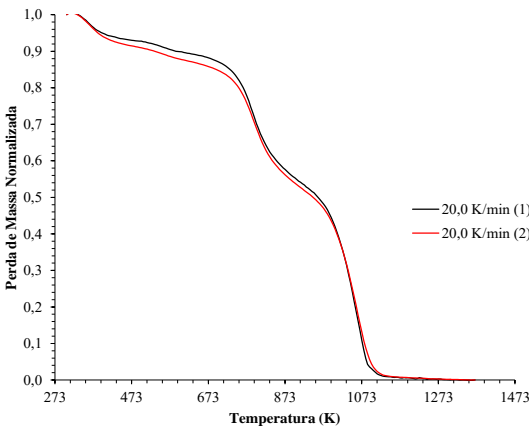
A Figura 4.3 apresenta os resultados das desgaseificações presentes nas amostras de pó atomizado que foram submetidas a análise termogravimétrica. Evidencia-se em todas as condições de velocidade de aquecimento a existência de quatro etapas de desgaseificação. A partir da temperatura inicial da análise até aproximadamente 425 K, ocorre a etapa de desidração, ou seja, a remoção da água adsorvida, seguida de reações intermediárias até 695 K. A combustão da matéria-orgânica é uma destas reações intermediárias e sua presença se dá devido ao fato das matérias-primas, que compõe o pó atomizado utilizado neste trabalho, serem todas naturais, ou seja, não passaram por nenhum processo de beneficiamento. Após esta etapa tem-se início a desidroxilação dos argilominerais até a temperatura de 910 K,

finalizando com a decomposição dos carbonatos até 1145 K. Estas temperaturas são referentes para uma velocidade de aquecimento de 20 K·min<sup>-1</sup>. A perda de massa total para as diferentes taxas de aquecimento apresentou um valor médio de 9,3%. Este comportamento da perda de massa apresentado pela Figura 4.3 é o mesmo observado nos trabalhos de Garcia-Ten (2005) e Escardino *et al.* (2013), já que os estudos são voltados para massas destinadas à fabricação de revestimentos cerâmicos porosos.

Figura 4.4 – Reprodutibilidade das análises termogravimétricas normalizadas: (a) taxa de aquecimento de 5,0 K/min e (b) taxa de aquecimento de 20,0 K/min.



(a)



(b)

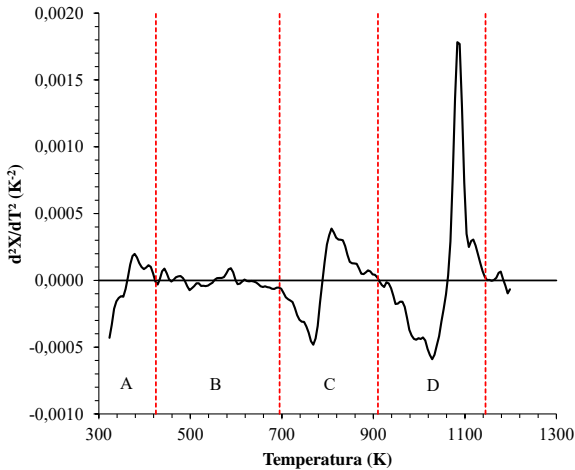
Fonte: o autor (2017).

Para verificar a reprodutibilidade dos resultados apresentados pela análise termogravimétrica, foram escolhidas as taxas de aquecimento de  $5,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $20,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  para uma nova análise e os resultados estão apresentados nas Figura 4.4.a e 4.4.b. As variações apresentadas entre os dois ensaios podem ser consideradas oscilações normais para o experimento e não causam influências significativas na análise dos parâmetros cinéticos e dos mecanismos de reação. Isto pode ser comprovado através de uma análise estatística, pois para a taxa de aquecimento de  $5,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  os parâmetros  $R^2$ , valor-p e fator F apresentaram os valores iguais a 0,9993, zero e 303619, respectivamente. Este valores mostram que não há diferença entre os experimentos. A mesma condição é observada para a taxa de aquecimento de  $20,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , apresentando os valores iguais a 0,9996, zero e 529715. No estudo de Antal *et al.* (2017) é apresentado o resultado das análises termogravimétricas para corpos cerâmicos a base dos argilominerais illita e caulinita, mostrando as etapas da desidratação em um intervalo constante em que ocorrem as reações intermediárias e depois a etapa de desidroxilação. Fica evidente neste estudo que a mistura utilizada é composta majoritariamente por materiais mais ricos em caulinita. Pelo estudo de Arab, Araújo e Pejon (2015) também evidencia-se o comportamento da perda de massa de uma mistura de matérias-primas influenciando em seu comportamento mas, à medida que aumenta a quantidade de caulinita, o comportamento das etapas de desidratação e desidroxilação tem a mesma tendência do material utilizado neste estudo.

Com as análises termogravimétricas em função da taxa de aquecimento foram determinadas as temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação apresentada para as amostras através da derivada segunda da variação da conversão em função da temperatura. Estas temperaturas foram utilizadas para auxiliar na determinação dos parâmetros cinéticos para cada etapa. Estas etapas de desgaseificações foram identificadas como (A) desidratação, (B) reações intermediárias, (C) desidroxilação dos argilominerais e (D) decomposição dos carbonatos, conforme apresentado na Figura 4.5 para uma taxa de aquecimento de  $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A Tabela 4.2 apresenta as temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação em função da taxa de aquecimento e são compatíveis com os estudos realizados por Garcia-Ten (2005) e Escardino *et al.* (2013) comparando as etapas de desidratação, reações intermediárias, desidroxilação dos argilominerais e a decomposição dos carbonatos.

Figura 4.5 – Representação da determinação das temperaturas limites das etapas de desgaseificação para uma taxa de aquecimento de  $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: o autor (2017).

Tabela 4.2 – Temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação.

Taxa de Aquecimento ( $\text{K min}^{-1}$ )	Temperatura (K)			
	A	B	C	D
2,5	420	650	890	1070
5,0	400	635	880	1065
7,5	415	675	890	1075
10,0	425	685	908	1090
15,0	425	705	920	1155
20,0	425	695	910	1145

Fonte: o autor (2017).

## 4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Com a caracterização do pó atomizado realizada e para dar continuidade aos experimentos laboratoriais, foram preparados 110 corpos-de-prova de dimensões 80 mm de comprimento por 20 mm de largura com massa de 7 g. A massa de pó atomizado para cada corpo-de-prova foi medida em uma balança laboratorial digital com capacidade de 3200 g, resolução de 0,01 g e marca Ohaus. Os corpos-de-prova foram

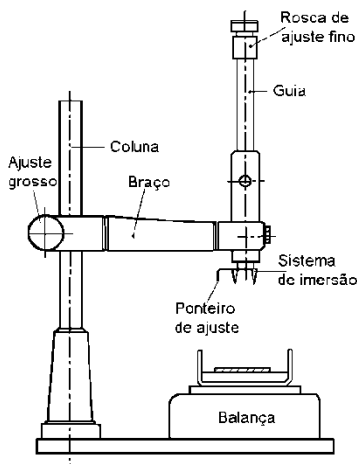
confeccionados em uma prensa hidráulica laboratorial utilizando uma pressão específica de 4,903 MPa até a desareação. Em seguida, foi aplicada uma segunda pressão específica de 24,517 MPa. Os corpos-de-prova foram pesados em uma balança laboratorial digital com capacidade de 3200 g, resolução de 0,01g e marca Ohaus.

Os corpos-de-prova foram inseridos em uma estufa laboratorial da marca Fanen modelo 315 SE e com temperatura de  $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$  até secagem completa. Após a secagem, a massa das amostras foi novamente medida.

#### 4.2.1 Determinação da massa específica aparente

A massa específica aparente de cada corpo-de-prova foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes com mercúrio metálico no Laboratório de Cerâmica do Instituto Maximiliano Gaidzinski. O sistema é composto de um suporte com hastes metálicas responsáveis pela imersão dos corpos-de-prova no mercúrio, um recipiente contendo mercúrio metálico e uma balança laboratorial digital com capacidade de 3200 g, resolução de 0,01 g e marca Ohaus, conforme a Figura 4.6.

Figura 4.6 – Sistema para determinação da massa específica aparente.



Fonte: Amorós *et al.* (1992).

O sistema foi inicialmente calibrado através do ajuste grosso e fino, deslocando verticalmente o sistema de imersão até que o ponteiro de ajuste toque suavemente a superfície do mercúrio. Após, a balança foi zerada. Em seguida, o sistema de imersão foi elevado e inserida a amostra sobre o mercúrio, abaixando o sistema de imersão sobre o corpo-de-prova. No ajuste fino, o ponteiro de ajuste tocou suavemente a superfície do mercúrio e assim registrou-se o valor do empuxo apresentado pela balança. Para este experimento foi medida a temperatura do mercúrio, pois a densidade do mercúrio é influenciada de maneira significativa pela temperatura.

Após as medidas dos empuxos, a massa específica aparente de cada corpo-de-prova foi calculada segundo a Equação (4.3).

$$\rho_{ap} = \left( \frac{m_{amostra}}{m_{empuxo}} \right) \cdot \rho_{Hg} \quad (4.3)$$

onde:  $\rho_{ap}$ : massa específica aparente da amostra ( $\text{g/cm}^3$ );  
 $m_{amostra}$ : Massa seca do corpo-de-prova (g);  
 $m_{empuxo}$ : Massa do empuxo (g);  
 $\rho_{Hg}$ : massa específica do mercúrio metálico ( $\text{g/cm}^3$ ).

Após a determinação da massa específica aparente, os corpos-de-prova foram recolocados na estufa para evitar a reidratação.

Os corpos-de-prova apresentaram uma massa específica aparente a seco média de  $(1,839 \pm 0,002) \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.2 Determinação da massa específica real e da porosidade

Os corpos-de-prova foram queimados em um forno mufla laboratorial da marca MAITEC/INTI modelo FQR 1300/3 com taxa de aquecimento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  nas temperaturas de 473,15 K; 573,15 K; 673,15 K; 773,15 K; 873,15 K; 973,15 K; 1073,15 K; 1173,15 K e 1273,15 K. Para cada condição de temperatura foram queimados 10 corpos-de-prova. Os corpos-de-prova foram colocados sobre uma placa refratária com altos e baixos relevos a fim de garantir uma maior uniformidade da temperatura em torno da amostra. Estas queimas ocorreram no Laboratório de Valorização de Resíduos Industriais (LABVALORA) da UNESC.

Após as queimas, a massa específica aparente de todos os corpos-de-prova foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes em mercúrio metálico, conforme o ensaio descrito no item 4.2.1.



As amostras foram trituradas em um almofariz, peneiradas em malha 125  $\mu\text{m}$  e embaladas em diferentes sacos plásticos. Estas amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cerâmica Técnica (CERTEC) da UNESC para determinação da massa específica real em um picnômetro de hélio da marca Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e.

Com os resultados da massa específica aparente e da massa específica real foi possível calcular a porosidade das amostras de acordo com a Equação (4.4):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (4.4)$$

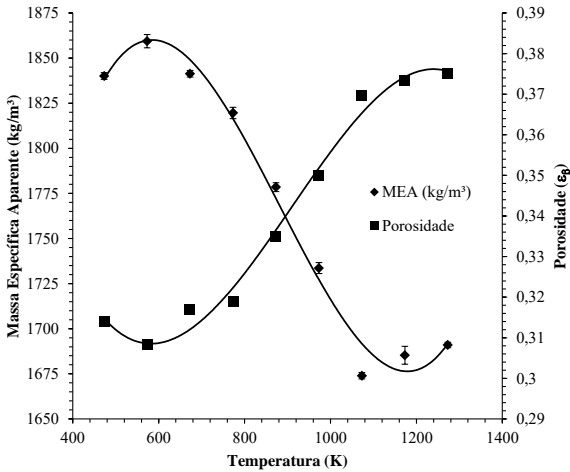
onde:  $\varepsilon$ : porosidade da amostra;

$\rho_{ap}$ : massa específica aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\rho_{real}$ : massa específica real ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

A Figura 4.7 apresenta os resultados para a massa específica aparente e da porosidade das amostras em função da temperatura de queima. A porosidade é referente a escala intermediária da modelagem matemática das equações de conservação da espécie química e de conservação da energia. O comportamento da massa específica aparente e da porosidade das amostras queimadas deve-se em virtude da desidratação e de reações intermediárias dos argilominerais que ocorrem desde a temperatura de 393,15 K até 693,15 K. Estas reações liberam basicamente  $\text{CO}_2$  e vapor de água, aumentando a porosidade e, em decorrência, a massa específica aparente tem seu valor reduzido. Após estas reações, tem-se início em 693,15 K a desidroxilação, ou seja, a perda das hidroxilas presentes na estrutura cristalina dos argilominerais até 898,15 K, liberando uma grande quantidade de vapor de água, promovendo um aumento na porosidade das amostras e diminuindo a massa específica aparente. A partir da temperatura de 898,15 K tem-se início as reações de decomposição dos carbonatos, com uma grande liberação de  $\text{CO}_2$ , encerrando a desgaseificação em 1128,15 K. Nesta etapa ocorre um significativo aumento da porosidade das amostras e redução da massa específica aparente, seguido de uma redução do tamanho linear das placas cerâmicas. Após esta temperatura, o material cerâmico continua a sua transformação com a “fusão” de alguns materiais, o que promove uma redução dos espaços vazios e consequente aumento da massa específica aparente.

Figura 4.7 – Influência da temperatura de queima na massa específica aparente e da porosidade das amostras prensadas



Fonte: o autor (2017).

Ainda de acordo com a Figura 4.7, pode-se perceber que a porosidade está variando ao longo do aumento da temperatura de queima das amostras, mas entre as temperaturas de 473,15 K a 773,15 K a porosidade tem pouca variação e apresenta um valor médio de  $0,315 \pm 0,002$ . Entre as temperaturas de 873,15 K a 1173,15 K a porosidade tem uma variação um pouco mais expressiva e apresentou um valor médio de  $0,357 \pm 0,009$ . Estes dois valores de porosidade foram utilizados para análise dos problemas de fechamento e cálculo dos tensores das equações governantes da escala intermediária para as etapas de desidroxilação dos argilominerais e da decomposição dos carbonatos.

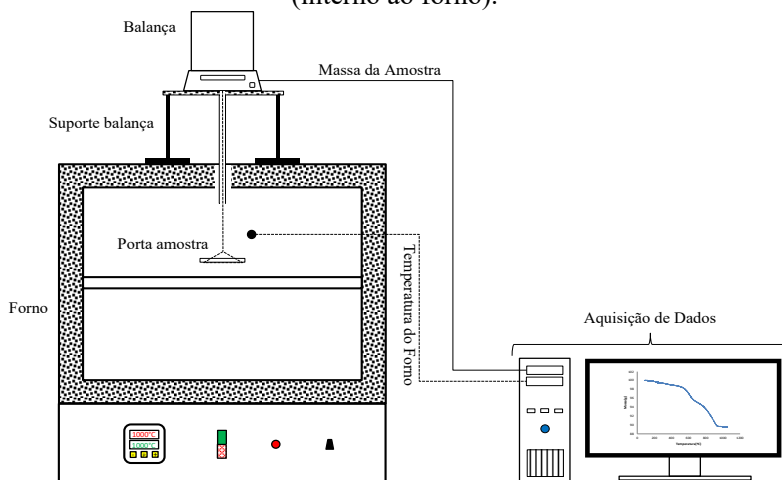
### 4.3 DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA DOS CORPOS-DE-PROVA

Para a avaliação da influência da taxa de aquecimento nas etapas de desgaseificação do material cerâmico, foi necessária a montagem de um aparato experimental para realizar a leitura e a coleta dos dados durante a queima dos corpos-de-prova. Este aparato consiste de um forno de queima rápida MAITEC/INTI modelo FQR 1300/3 para simulação do ciclo de queima, sendo acoplada uma balança analítica da marca BEL modelo M214Ai com resolução de 0,0001g sobre o mesmo

e ambos eram conectados a um computador através de cabos conversores de comunicação serial para USB. Preso a balança analítica, na parte inferior, foi fixada uma haste metálica com um porta amostra para deixar o corpo-de-prova suspenso dentro do forno. Dessa forma, os dados da massa dos corpos-de-prova e da temperatura do forno eram transferidos sequencialmente para o computador a cada segundo pelo software ScadaBR e, posteriormente, os dados foram analisados no software Microsoft Excel. A coleta dos dados de temperatura era realizada por meio de um controlador de temperatura, marca Novus, modelo (N1100) ao qual era adaptada uma fonte de alimentação de energia e um conversor digital de comunicação serial para USB, modelo USB-i485.

As taxas de aquecimento utilizadas para a queima dos corpos-de-prova foram de  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  com temperatura máxima de  $1273,15 \text{ K}$ . A Figura 4.8 mostra o dispositivo que foi construído para o desenvolvimento deste estudo.

Figura 4.8 – Conjunto montado para análise térmica gravimétrica. Sistema composto por um forno elétrico, uma balança analítica (0,0001 g), um sistema de aquisição de dados e um dispositivo porta amostra (interno ao forno).

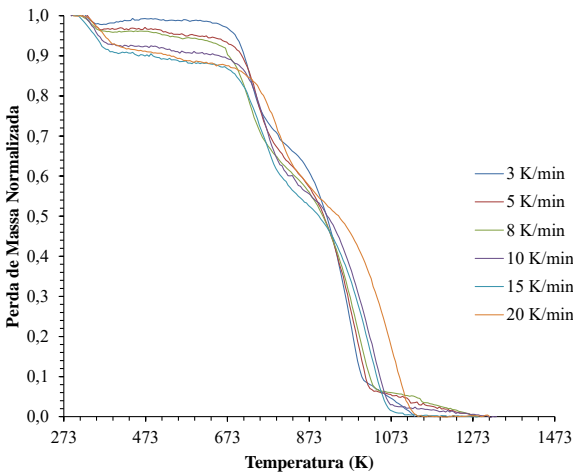


Fonte: o autor (2017).

A compilação das análises termogravimétricas realizadas com o conjunto montado para este estudo está apresentada pela Figura 4.9.

Percebe-se que a taxa de aquecimento influencia significativamente na desgaseificação das amostras analisadas no conjunto, já que a massa média das amostras é da ordem de 105 vezes maior daquelas que foram obtidas pela análise termogravimétrica das amostras de pó atomizado dada pela Figura 4.3. Além da massa da amostra, estão relacionados a este fenômeno o tamanho da câmara de queima, o sistema de aquecimento e os mecanismos de transferência de calor. A velocidade de aquecimento influencia significativamente na transferência de calor, pois como o sistema é com aquecimento através de resistências elétricas, tem-se o tempo necessário para o aumento de temperatura das resistências, o aquecimento do ar, o efeito da radiação das paredes e resistências e, por fim, a transferência de calor por condução para o interior do corpo-de-prova. Estes gradientes de temperatura não são observados de maneira significativa na outra metodologia de determinação da perda de massa. Mesmo com estas influências na determinação da perda de massa dos corpos-de-prova, estes apresentaram uma perda de massa total para as diferentes taxas de aquecimento de 9,3%.

Figura 4.9 – Análise termogravimétrica normalizada dos corpos-de-prova através do forno de queima rápida

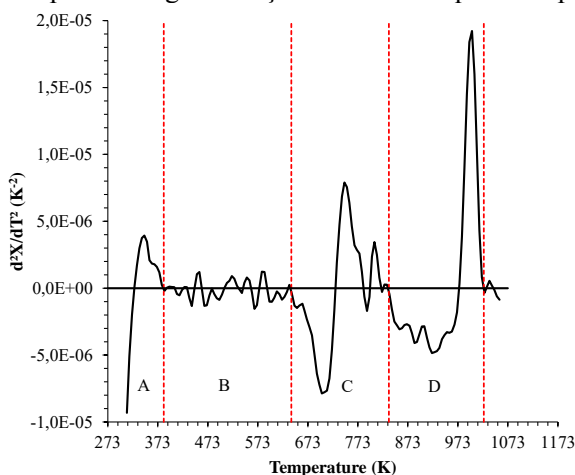


Fonte: o autor (2017).

Com as análises termogravimétricas em função da taxa de aquecimento, foram determinadas as temperaturas limites para cada

etapa de desgaseificação apresentada para as amostras, conforme a Figura 4.10, através da análise da derivada segunda da variação da conversão em função da temperatura. Estas temperaturas foram utilizadas para auxiliar na determinação dos parâmetros cinéticos para cada etapa. Estas etapas de desgaseificações foram identificadas como (A) desidratação, (B) reações intermediárias, (C) desidroxilação dos argilominerais e (D) decomposição dos carbonatos, seguindo o mesmo raciocínio das amostras de pó atomizado.

Figura 4.10 – Representação da determinação das temperaturas limites das etapas de desgaseificação no forno de queima rápida



Fonte: o autor (2017).

A Tabela 4.3 apresenta as temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação em função da taxa de aquecimento. As etapas da desgaseificação dos corpos-de-prova, evidenciadas pela análise termogravimétrica através do conjunto elaborado para este estudo tem o mesmo comportamento apresentado pelos trabalhos de Garcia-Ten (2005), Escardino *et al.* (2013), Arab, Araújo e Pejon (2015) e Antal *et al.* (2017).

Tabela 4.3 – Temperaturas limites para cada etapa de desgaseificação no forno de queima rápida.

Taxa de Aquecimento (K min <sup>-1</sup> )	Temperatura (K)			
	A	B	C	D
3,0	385	640	835	1025
5,0	378	673	828	1055
8,0	405	680	828	1073
10,0	395	690	865	1075
15,0	415	660	865	1095
20,0	440	660	888	1162

Fonte: o autor (2017).

## 4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS DESGASEIFICAÇÕES DO MATERIAL CERÂMICO

### 4.4.1 Energia de Ativação

A determinação dos parâmetros cinéticos se faz necessário para avaliar o tipo de mecanismo que está ocorrendo nas desgaseificações do material cerâmico. Diversos métodos de análise de dados termogravimétricos foram desenvolvidos para a avaliação de parâmetros cinéticos, tais como a energia de ativação e o fator pré-exponencial para reações de decomposição em estado sólido, conforme descrição realizada no Capítulo 2 deste trabalho sobre os fenômenos químicos que ocorrem na queima dos materiais cerâmicos, mais especificamente no subcapítulo 2.2.2.

Os dados termogravimétricos utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos foram os obtidos na caracterização do pó atomizado.

Com a Tabela 4.2 foram encontrados os limites de cada etapa de desgaseificação e calculada a conversão em cada uma delas. Inicialmente foi determinada a energia de ativação das etapas de desidroxilação dos argilominerais e decomposição dos carbonatos utilizando o método da isoconversão para um sistema não isotérmico conforme descrito por Güler e Sarier (1990), Brown (2001) e Ptáček *et al.* (2011).

A determinação da energia de ativação para as etapas de desidroxilação dos argilominerais e a decomposição dos carbonatos foi através da linearização da forma integral da variação do grau de conversão em função da temperatura (Equação (4.5)):

$$g(X) = \frac{k_0}{\beta_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \quad (4.5)$$

onde  $g(X)$  é a equação do mecanismo de reação em estado sólido,  $k_0$  é o fator pré-exponencial, onde sua unidade depende do mecanismo da reação em estado sólido,  $\beta_0$  é a taxa de aquecimento ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $E_A$  é a energia de ativação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T_0$  é a temperatura inicial de cada etapa de desgaseificação (K) e  $T$  é a temperatura final de cada etapa de desgaseificação (K).

A forma linearizada da Equação (4.5) assume a forma da Equação de Kissinger (Ptáček *et al.*, 2011; Romero, Martín-Márquez e Rincón, 2006; Prodanović, Zivković e Radosavljević, 1997), dada pela Equação (4.6):

$$\ln\left(\frac{\beta_0}{RT^2}\right) = \text{Constante} - \frac{E_A}{RT} \quad (4.6)$$

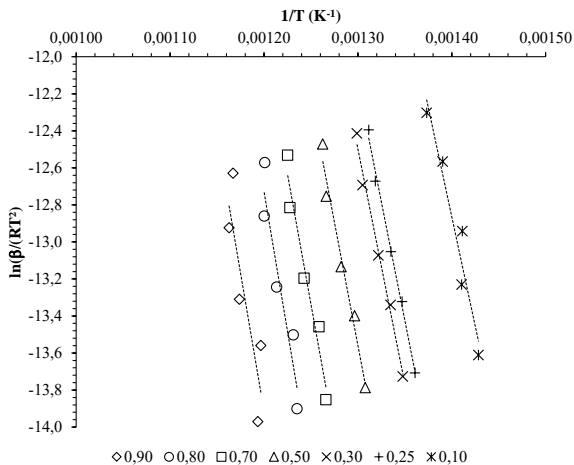
Assim, foram construídas as relações  $\ln\left(\frac{\beta_0}{RT^2}\right)$  versus  $1/T$  para que através do valor do coeficiente angular fosse determinada a energia de ativação, uma vez que o mecanismo de reação química não era conhecido, conforme apresentado pelas Figuras 4.11.a e 4.11.b.

A Tabela 4.4 apresenta o valor da energia de ativação para as etapas de desgaseificação analisadas. A energia de ativação para a etapa da desidroxilação dos argilominerais, mais especificamente para o mineral caulinita, tem um valor médio de  $224682 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  com erro padrão de  $7570 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sendo compatível com os valores apresentados por Boy e Böhme (1977) ( $215,6 \pm 0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Cabrera e Eddleston (1983) ( $214,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Saikia *et al.* (2002) ( $140 - 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dependendo do grau de cristalinidade, tamanho da partícula, vapor de água, entre outros) e Ptáček *et al.* (2010a) ( $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Este valor médio de energia de ativação foi utilizado para calcular os valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento estudada.

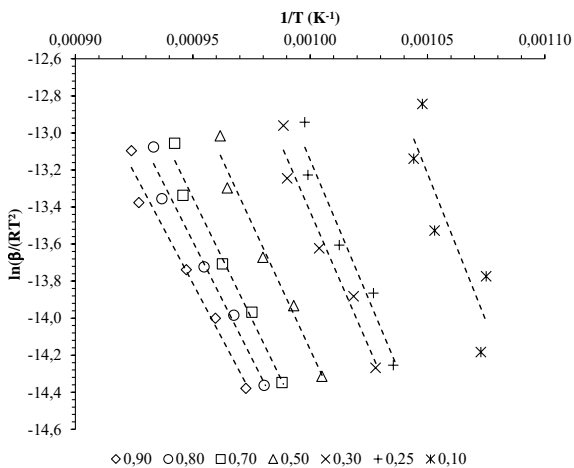
A decomposição dos carbonatos, representada pela calcita, apresentou um valor médio para a energia de ativação de  $230175 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , com erro padrão de  $9070 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , compatível com os trabalhos realizados por Gallagher e Johnson (1973), Criado *et al.* (1995) ( $191 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), L'vov (2002), mas ficando acima dos valores apresentados por Garcia-Ten *et al.* (2010a) devido as condições de processamento. Ainda assim, o valor médio da energia de ativação para a decomposição

dos carbonatos (calcita) foi utilizado para obtenção do fator pré-exponencial desta etapa da desgaseificação.

Figura 4.11 – Energia de ativação ( $E_A$ ) de cada etapa da desgaseificação do material cerâmico: a) desidroxilação dos argilominerais (caulinita); b) decomposição dos carbonatos (calcita).



(a)



(b)

Fonte: o autor (2017).



Tabela 4.4 – Valores da energia de ativação para as etapas de desgaseificação do material cerâmico para sistemas não isotérmicos.

Desidroxilação dos Argilominerais		Decomposição dos Carbonatos	
Conversão(X)	Energia de Ativação (J/mol)	Conversão(X)	Energia de Ativação (J/mol)
0,10	196613	0,10	265209
0,25	212911	0,25	250746
0,30	210950	0,30	243013
0,50	220657	0,50	228145
0,70	233473	0,70	216656
0,80	250945	0,80	208918
0,90	247227	0,90	198541
<b>Média</b>	<b>224682</b>	<b>Média</b>	<b>230175</b>
<b>Erro Padrão</b>	<b>7570</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>9070</b>

Fonte: o autor (2017).

A análise dos parâmetros cinéticos também foi realizada para as condições obtidas com as queimas dos corpos-de-prova realizadas no conjunto montado para este trabalho. Os dados apresentados pela Tabela 4.5 mostram os resultados da técnica utilizada para a determinação da energia de ativação das etapas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e da decomposição dos carbonatos (calcita). A energia de ativação para a desidroxilação dos argilominerais foi de  $116592 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  apresentando um erro padrão de  $3751 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e para a decomposição dos carbonatos foi de  $116617 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , apresentando um erro padrão de  $4445 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conforme Tabela 4.5, e demonstram ser menores do que os obtidos pela análise termogravimétrica do pó atomizado. Estes resultados apontam para uma influência da quantidade de massa da amostra que foi analisada, o grau de compactação dos grãos de pó atomizado, o tamanho da câmara de queima e a taxa de aquecimento. As influências da quantidade de massa e do grau de compactação foram estudadas por Machado *et al.* (2014), evidenciando uma variação na perda de massa das amostras estudadas. Mesmo assim, o valor médio da energia de ativação da desidroxilação dos argilominerais foi próximo daquele encontrado por Saikia *et al.* (2002) ( $140 - 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dependendo do grau de cristalinidade, tamanho da partícula, vapor de água, entre outros). O valor da energia de ativação para a decomposição dos carbonatos (calcita) ficou próximo do valor encontrado por Garcia-Ten *et al.* (2010a) que foi de  $119689 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sob condições muito parecidas de processamento. Para diferentes taxas de aquecimento foi obtido um valor médio de energia de ativação de  $144600 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  por

Rajeswara Rao (1996) e por Escardino, García-Ten e Feliu (2008) que foi de  $175000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tabela 4.5 – Valores da energia de ativação para as etapas de desgaseificação do material cerâmico para sistemas não isotérmicos.

Desidroxilação dos Argilominerais		Decomposição dos Carbonatos	
Conversão(X)	Energia de Ativação (J/mol)	Conversão(X)	Energia de Ativação (J/mol)
0,10	111587	0,10	127852
0,25	132447	0,25	126594
0,30	128397	0,30	124804
0,50	114115	0,50	120697
0,70	109796	0,70	111561
0,80	105827	0,80	109155
0,90	113974	0,90	95658
<b>Média</b>	<b>116592</b>	<b>Média</b>	<b>116617</b>
<b>Erro Padrão</b>	<b>3751</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>4445</b>

Fonte: o autor (2017).

#### 4.4.2 Mecanismos de Reação em Estado Sólido e Fator Pré-Exponencial

Para finalizar a análise da cinética das etapas da desgaseificação do material cerâmico durante o aquecimento na operação de queima, tem-se a necessidade de determinar o mecanismo de reação e o fator pré-exponencial. Inúmeros mecanismos de reação em estado sólido são descritos por Dollimore, Tong e Alexander (1996), Saikia *et al.* (2002), Khawam e Flanagan (2008) e Ptáček *et al.* (2010a) e estes devem ser testados, a fim de saber qual destes mecanismos está atuando em cada etapa.

Existem duas maneiras de determinar estes dois parâmetros, o mecanismo e o fator pré-exponencial, para sistemas não-isotérmicos. O primeiro deles é através do método diferencial representado pela Equação 4.7:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{k_0}{\beta_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot f(X) \quad (4.7)$$

onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial a ser determinado,  $\beta_0$  é a taxa de aquecimento ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $E_A$  é a energia de ativação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a

temperatura do sistema (K) e  $f(X)$  é a função que representa o mecanismo de reação que está ocorrendo no sistema e que depende da conversão (X).

Os dados experimentais permitiram calcular a derivada da conversão em relação a temperatura e com a Equação (4.7) foi possível calcular o valor desta derivada utilizando a energia de ativação média obtida anteriormente para as etapas de desgaseificação. O valor do fator pré-exponencial foi calculado utilizando um método numérico através de uma planilha eletrônica, seguindo o critério de parada dado pela Equação (4.12).

O segundo método é a forma integral da Equação (4.7), chamado de método integral e representado pela Equação (4.8):

$$g(X) = \frac{k_0}{\beta_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \quad (4.8)$$

onde a função  $g(X)$  é a integral da função  $f(X)$  dada pela Equação (4.9):

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} \quad (4.9)$$

Neste trabalho foi utilizado o método integral para definir o mecanismo de reação mais adequado e determinar o valor do fator pré-exponencial do mesmo. Como a energia de ativação já foi determinada anteriormente, estes valores serão utilizados para calcular numericamente e definir estes parâmetros.

Para acelerar o processo de determinação, buscou-se na literatura informações sobre os mecanismos mais comuns para cada etapa de desgaseificação do material cerâmico.

O método consistiu em substituir a função  $g(X)$  na Equação (4.9). Em seguida, a conversão (X) foi isolada dos demais termos, sendo possível obter o valor da conversão. A etapa de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) apresentou mecanismo baseado na ordem da reação elementar. Seu comportamento foi compatível com o mecanismo de segunda ordem dado pela Equação (4.10) e sendo confirmado pela literatura através dos trabalhos de Boy e Böhme (1977), Cabrera e

Eddleston (1983), Killingley e Day (1990), Levy e Hurst (1993) e Ptáček *et al.* (2010a).

$$g(X) = \left[ \frac{1}{(1-X)} \right] - 1 \quad (4.10)$$

O cálculo da conversão (X) foi realizado de acordo com a Equação (4.11):

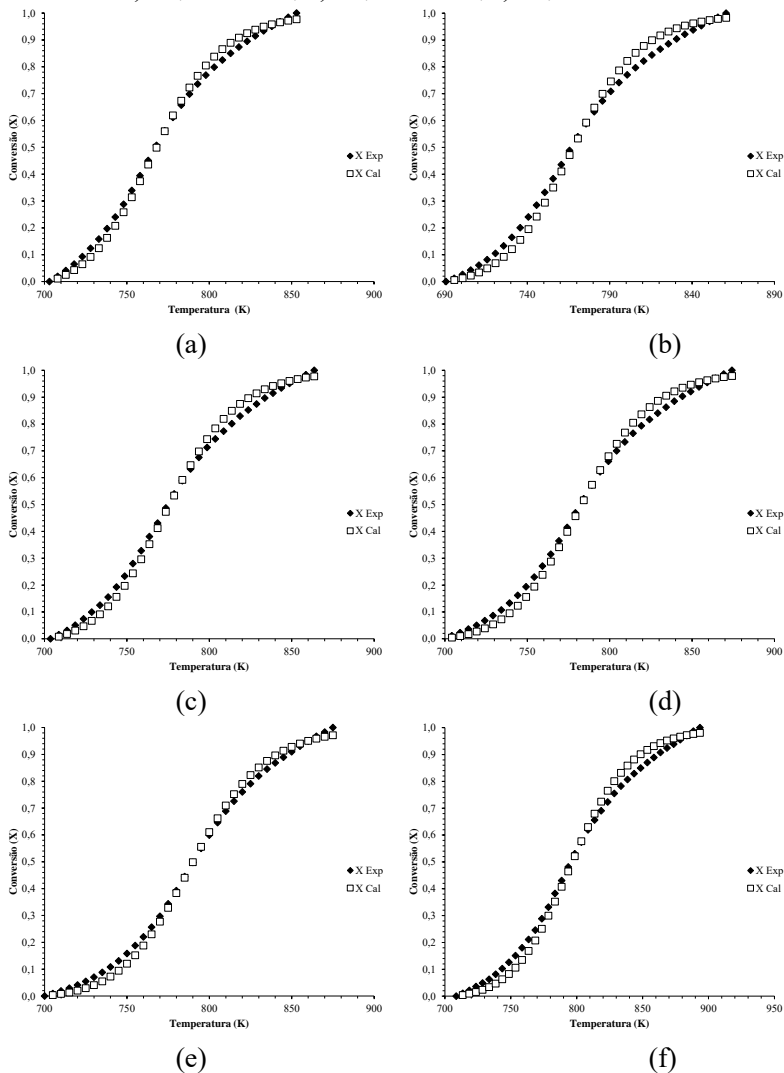
$$X = 1 - \left\{ \frac{1}{\left[ 1 + \frac{k_0}{\beta_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \right]} \right\} \quad (4.11)$$

Para calcular o valor do fator pré-exponencial de cada etapa de desgaseificação e cada condição experimental de taxa de aquecimento, foi utilizado um método numérico através de uma planilha eletrônica. Como critério de parada foi calculado o erro (ER) entre a conversão experimental e a conversão calculada através da Equação (4.12) até que este erro fosse minimizado:

$$ER = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{Exp,i} - X_{Cal,i})^2}{n-1}} \quad (4.12)$$

A Figura 4.12 apresenta a comparação entre a conversão experimental e a conversão calculada a partir da Equação (4.11) utilizando o valor da energia de ativação de 224682 J·mol<sup>-1</sup>. O comportamento da conversão calculada foi compatível com o valor experimental, mostrando que o mecanismo de reação selecionado consegue abranger o comportamento da desidroxilação dos argilominerais (caulinita). A Tabela 4.6 apresenta os valores dos fatores pré-exponenciais para cada taxa de aquecimento estudada e a análise estatística comprovando a compatibilidade entre a conversão experimental e a conversão calculada pelo mecanismo de reação.

Figura 4.12 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de desidroxilação dos argilominerais contidos no pó atomizado em função da taxa de aquecimento: a) 2,5 K·min<sup>-1</sup>; b) 5,0 K·min<sup>-1</sup>; c) 7,5 K·min<sup>-1</sup>; d) 10,0 K·min<sup>-1</sup>; e) 15,0 K·min<sup>-1</sup>; f) 20,0 K·min<sup>-1</sup>.



Fonte: o autor (2017).

Tabela 4.6 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento na etapa de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) para o pó atomizado.

<b>Energia de Ativação (J·mol<sup>-1</sup>):</b>		<b>224682</b>		
<b>Taxa de Aquecimento (K·min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fator pré-exponencial k<sub>0</sub> (m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>valor-p</b>	<b>Fator F</b>
2,5	2,36422.10 <sup>14</sup>	0,9972	2,49·10 <sup>-37</sup>	10036
5,0	4,66827.10 <sup>14</sup>	0,9959	8,48·10 <sup>-40</sup>	7799
7,5	4,83896.10 <sup>14</sup>	0,9966	1,06·10 <sup>-38</sup>	8940
10,0	4,58908.10 <sup>14</sup>	0,9973	7,00·10 <sup>-44</sup>	12040
15,0	4,92374.10 <sup>14</sup>	0,9978	1,80·10 <sup>-45</sup>	15039
20,0	4,89102.10 <sup>14</sup>	0,9964	2,67·10 <sup>-44</sup>	9607

Fonte: o autor (2017).

A decomposição dos carbonatos e o mecanismo de reação também está baseado na ordem da reação. O comportamento da conversão calculada foi compatível com a conversão experimental utilizando um mecanismo de primeira ordem, como pode ser visto pela Figura 4.13 para todas as taxas de aquecimento utilizadas neste estudo. A Equação (4.13) representa o mecanismo de primeira ordem. Este mecanismo é compatível com o trabalho de Price *et al.* (1985):

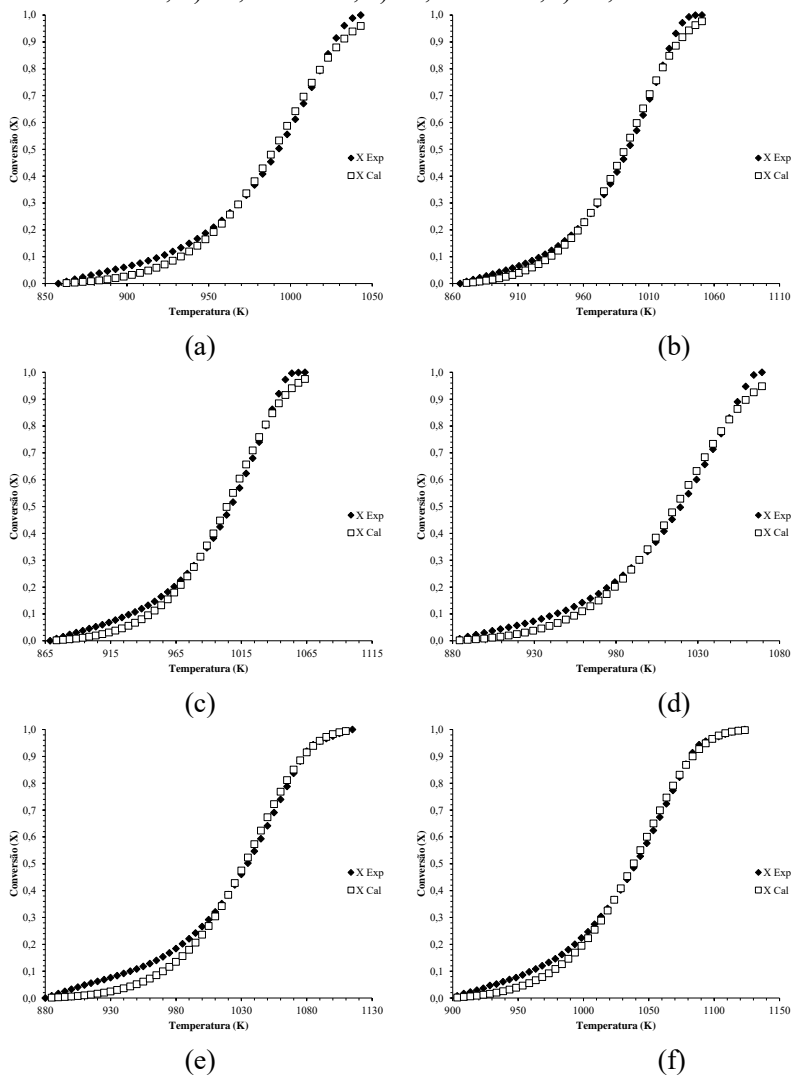
$$g(X) = \ln \left[ \frac{1}{(1 - X)} \right] \quad (4.13)$$

O cálculo da conversão (X) foi realizado de acordo com a Equação (4.14):

$$X = 1 - \left[ \frac{1}{\frac{k_0}{\beta_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) dT} \right] \quad (4.14)$$

A Figura 4.13 apresenta a comparação entre a conversão experimental e a conversão calculada a partir da Equação (4.14) utilizando o valor da energia de ativação de 230175 J·mol<sup>-1</sup>. O comportamento da conversão calculada foi compatível com o valor experimental, mostrando que o mecanismo de reação selecionado consegue abranger o comportamento da decomposição dos carbonatos. A Tabela 4.7 apresenta os valores dos fatores pré-exponenciais para cada taxa de aquecimento estudada e a análise estatística comprovando a compatibilidade entre a conversão experimental e a conversão calculada pelo mecanismo de reação.

Figura 4.13 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) contidos no pó atomizado em função da taxa de aquecimento: a) 2,5 K·min<sup>-1</sup>; b) 5,0 K·min<sup>-1</sup>; c) 7,5 K·min<sup>-1</sup>; d) 10,0 K·min<sup>-1</sup>; e) 15,0 K·min<sup>-1</sup>; f) 20,0 K·min<sup>-1</sup>.



Fonte: o autor (2017).

Tabela 4.7 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento na etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) para o pó atomizado.

Energia de Ativação (J·mol <sup>-1</sup> )		230175		
Taxa de Aquecimento (K·min <sup>-1</sup> )	Fator pré-exponencial, k <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	valor-p	Fator F
2,5	7,385111.10 <sup>10</sup>	0,9946	2,50·10 <sup>-41</sup>	6486
5,0	1,404076.10 <sup>11</sup>	0,9959	2,33·10 <sup>-43</sup>	8484
7,5	1,463598.10 <sup>11</sup>	0,9941	7,11·10 <sup>-43</sup>	6254
10,0	1,352981.10 <sup>11</sup>	0,9937	3,40·10 <sup>-41</sup>	5663
15,0	1,280944.10 <sup>11</sup>	0,9971	6,70·10 <sup>-59</sup>	15714
20,0	1,462549.10 <sup>11</sup>	0,9981	2,62·10 <sup>-60</sup>	22979

Fonte: o autor (2017).

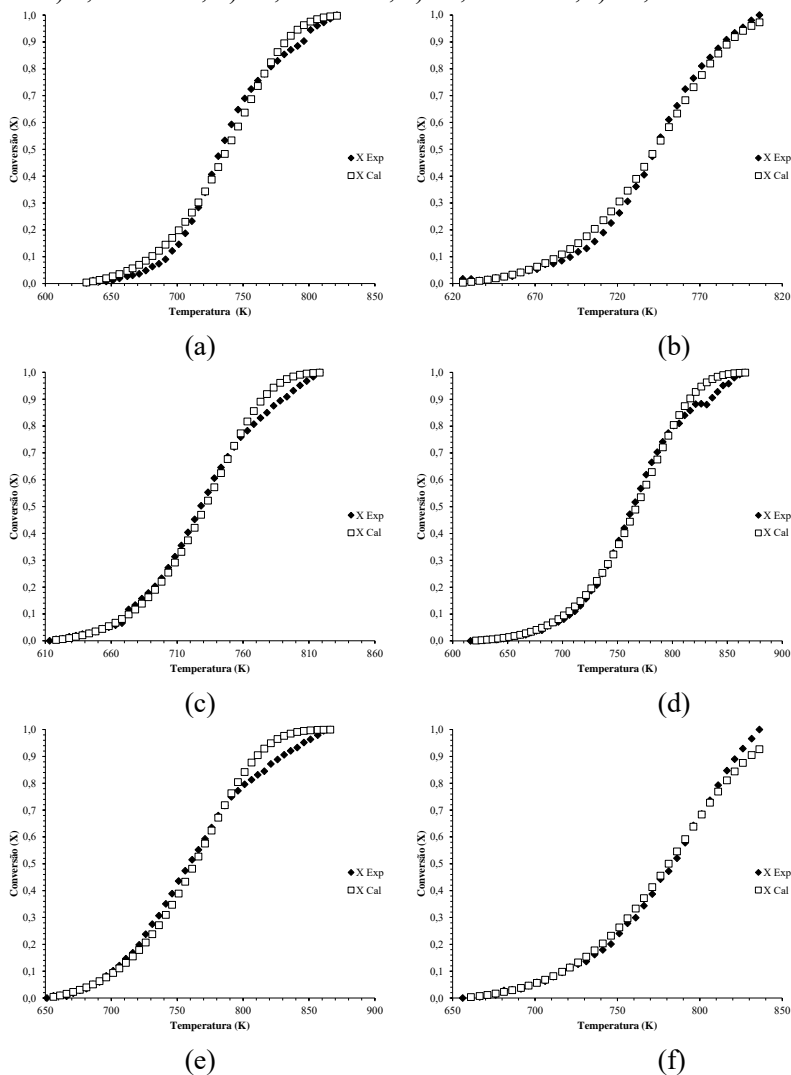
A análise dos parâmetros cinéticos também foi realizada para as condições obtidas com as queimas dos corpos-de-prova realizadas no conjunto montado para este trabalho. Durante esta análise foi verificado que os mecanismos de reação, para as etapas de desidroxilação dos argilominerais e decomposição dos carbonatos, que melhor representaram estas cinéticas foram alterados para um mecanismo de ordem de reação e um mecanismo de contração, respectivamente. A Figura 4.14 apresenta o comportamento da conversão calculada da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) pelo mecanismo de primeira ordem para diferentes taxas de aquecimento, conforme a Equação (4.15).

$$g(X) = -\ln(1 - X) \quad (4.15)$$

Nota-se que mesmo com diferenças no processamento e tamanho da amostra o método para determinação da energia de ativação, fator pré-exponencial e mecanismo de reação é bastante robusto.



Figura 4.14 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) contidos nos corpos-de-prova em função da taxa de aquecimento. a) 3,0 K·min<sup>-1</sup>; b) 5,0 K·min<sup>-1</sup>; c) 8,0 K·min<sup>-1</sup>; d) 10,0 K·min<sup>-1</sup>; e) 15,0 K·min<sup>-1</sup>; f) 20,0 K·min<sup>-1</sup>.



Fonte: o autor (2017).

A Tabela 4.8 apresenta os valores dos fatores pré-exponenciais obtidos com o valor médio da energia de ativação da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) de  $116592 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  e a análise estatística comprovando a compatibilidade entre a conversão experimental e a conversão calculada pelo mecanismo de reação.

Tabela 4.8 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento nas etapas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) para os corpos-de-prova.

Energia de Ativação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		116592		
Taxa de Aquecimento ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Fator pré-exponencial, $k_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	valor-p	Fator F
3,0	$1,081071\cdot 10^7$	0,9921	$1,61\cdot 10^{-41}$	4749
5,0	$1,550118\cdot 10^7$	0,9962	$5,78\cdot 10^{-44}$	9190
8,0	$3,459706\cdot 10^7$	0,9955	$2,22\cdot 10^{-47}$	8623
10,0	$1,577194\cdot 10^7$	0,9959	$6,72\cdot 10^{-59}$	11591
15,0	$2,707795\cdot 10^7$	0,9937	$8,70\cdot 10^{-47}$	6497
20,0	$2,257460\cdot 10^7$	0,9959	$3,65\cdot 10^{-42}$	8246

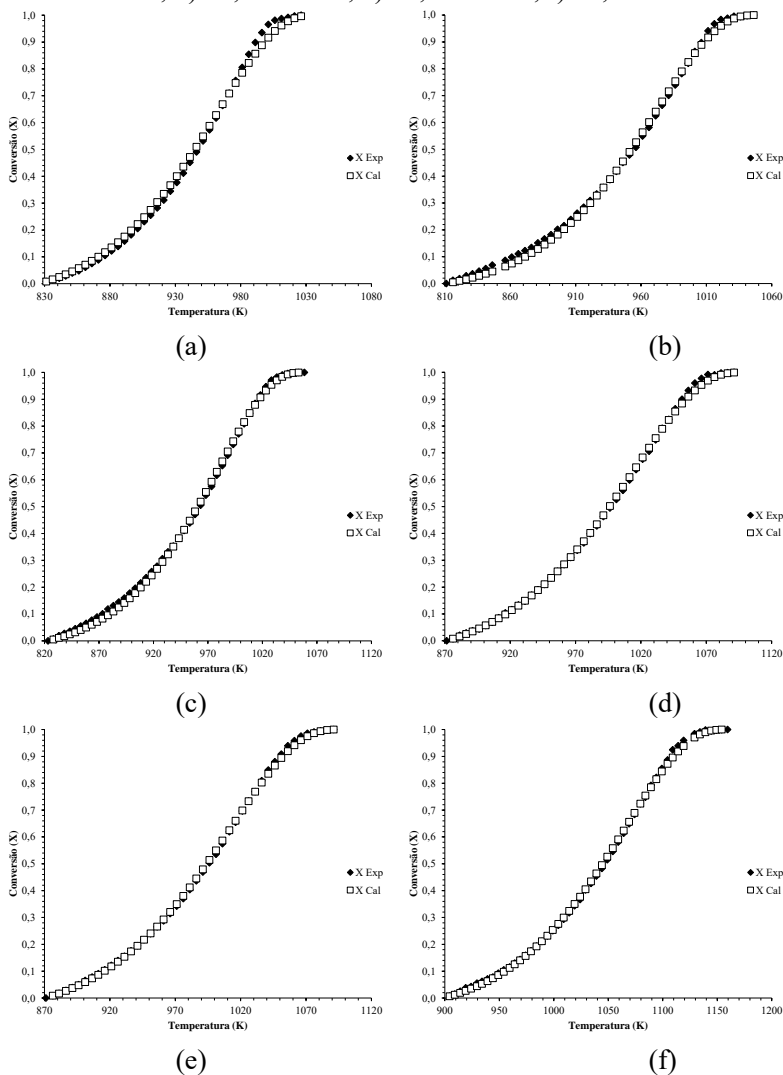
Fonte: o autor (2017).

A Figura 4.15 apresenta o comportamento da conversão calculada da decomposição dos carbonatos (calcita) pelo mecanismo de contração volumétrica para diferentes taxas de aquecimento, conforme a Equação (4.16):

$$g(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4.16)$$

A mesma análise feita para a desidroxilação dos argilominerais (caulinita) pode ser observada para a decomposição dos carbonatos (calcita), onde o processamento e o tamanho da amostra para obtenção dos dados experimentais de conversão e temperatura mostraram alteração na cinética da reação de decomposição.

Figura 4.15 – Determinação do fator pré-exponencial para a etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) contidos nos corpos-de-prova em função da taxa de aquecimento. a) 3,0 K·min<sup>-1</sup>; b) 5,0 K·min<sup>-1</sup>; c) 8,0 K·min<sup>-1</sup>; d) 10,0 K·min<sup>-1</sup>; e) 15,0 K·min<sup>-1</sup>; f) 20,0 K·min<sup>-1</sup>.



Fonte: o autor (2017).

A Tabela 4.9 apresenta os valores dos fatores pré-exponenciais obtidos com o valor médio da energia de ativação da decomposição dos carbonatos (calcita) de  $116617 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  e a análise estatística comprovando a compatibilidade entre a conversão experimental e a conversão calculada pelo mecanismo de reação.

Tabela 4.9 – Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento na etapa de decomposição dos carbonatos (calcita) para os corpos-de-prova.

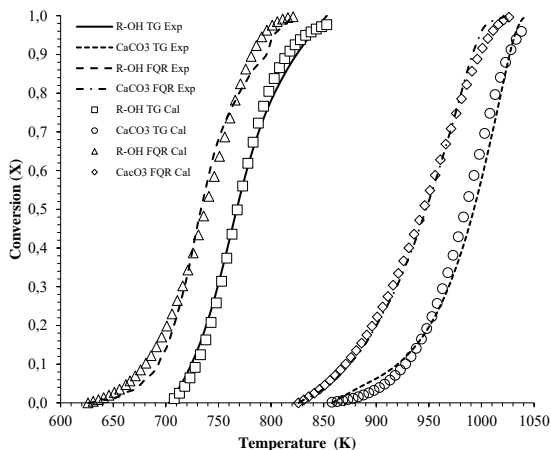
Energia de Ativação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		116617		
Taxa de Aquecimento ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Fator pré-exponencial, $k_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	valor-p	Fator F
3,0	$3,372885\cdot 10^4$	0,9981	$1,16\cdot 10^{-54}$	20427
5,0	$4,726047\cdot 10^4$	0,9987	$4,24\cdot 10^{-65}$	33652
8,0	$6,632991\cdot 10^4$	0,9991	$1,42\cdot 10^{-70}$	52000
10,0	$4,816481\cdot 10^4$	0,9994	$9,98\cdot 10^{-69}$	65717
15,0	$7,470202\cdot 10^4$	0,9995	$2,78\cdot 10^{-71}$	86984
20,0	$4,457699\cdot 10^4$	0,9996	$2,17\cdot 10^{-85}$	127957

Fonte: o autor (2017).

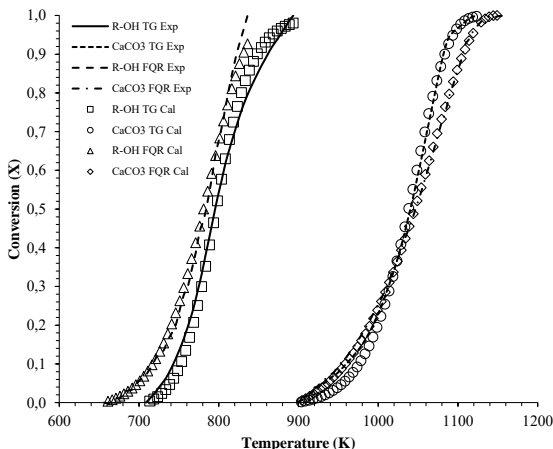
Os resultados apresentados pelas Tabelas 4.8 e 4.9 evidenciam uma alteração significativa no processo de desgaseificação de revestimentos cerâmicos se comparados aos dados obtidos pela análise termogravimétrica tradicional. Isto mostra, que o mecanismo de reação é fortemente influenciado pelas características de processamento do material e da taxa de aquecimento. As informações obtidas pelas técnicas tradicionais da análise termogravimétrica pode não corresponder com as etapas que o revestimento cerâmico passa industrialmente. Desta forma, esta técnica utilizada neste trabalho pode auxiliar a indústria a compreender a fenomenologia da desgaseificação dos revestimentos cerâmicos.

Uma comparação entre os procedimentos para determinação dos parâmetros cinéticos permite verificar uma alteração significativa de mecanismos de reação em estado sólido. As Figuras 4.16.a e b comparam as etapas de desgaseificação do material cerâmico entre as técnicas de perda de massa e nota-se que estas desgaseificações são antecipadas durante a queima dos corpos-de-prova no forno de queima rápida para taxa de aquecimento de  $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , enquanto que para uma taxa de aquecimento de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  as desgaseificações ocorrem em intervalos muito próximos.

Figura 4.16 – Influência da geometria do material cerâmico no grau de conversão das etapas de desgaseificação para diferentes taxas de aquecimento: a) 2,5 K·min<sup>-1</sup> e 3,0 K·min<sup>-1</sup>; b) 20,0 K·min<sup>-1</sup>.



(a)



(b)

Fonte: o autor (2017).

Os resultados apresentados serão utilizados no capítulo 6 para validar as simulações numéricas. Os mecanismos de reação e os parâmetros cinéticos serão utilizados nos termos de reação química dos modelos matemáticos obtidos no capítulo 3 deste estudo. Os valores experimentais da conversão da desidroxilação dos argilominerais e da

decomposição dos carbonatos serão utilizado para validar os modelos matemáticos.

## CAPÍTULO V

### METODOLOGIA NUMÉRICA E RESULTADOS

---

Neste capítulo estão apresentadas as resoluções numéricas dos problemas de valor de contorno da microescala e da escala intermediária chamados de problemas de fechamento. Estes problemas de fechamento são provenientes da modelagem matemática pelo método da média no volume para as equações governantes da espécie química e da energia nas diferentes escalas do problema estudado para um modelo de duas equações. O objetivo é encontrar os valores dos tensores de transporte que permitam resolver numericamente as equações na escala de projeto. Estes problemas de fechamento foram encontrados durante a modelagem matemática e descritos no Capítulo 3 deste estudo.

Os problemas de valor de contorno e as equações governantes deste estudo foram resolvidos utilizando o software CFX na versão 16.0 comercializado pela ANSYS Inc. Este software é um solver comercial utilizado para resolver problemas de fluidodinâmica, mas problemas puramente difusivos também são possível de solução, já que as principais equações de transporte, modelos de turbulência, modelos para contabilizar reações químicas, modelos de radiação, transporte de partículas, modelos para escoamento multifásico, modelos para meios porosos e muitos outros estão implementados na sua programação.

#### 5.1 METODOLOGIA NUMÉRICA

O software CFX utiliza a formulação numérica do método dos volumes finitos baseado em elementos, onde os volumes de controle são construídos a partir dos nós da malha (MALISKA, 2004). Estes volumes serão utilizados para conservar as variáveis do problema, como a quantidade de movimento, a massa, a energia e qualquer outro tipo de variável desejada. Segundo Hurtado (2011), mediante um procedimento de montagem semelhante ao empregado no método dos elementos finitos, obtém-se as equações de balanço referidas aos volumes de controle.

As variáveis são armazenadas nos nós encontrados nos centroides dos volumes de controle no método dos volumes finitos, mas no CFX as variáveis são armazenadas nos vértices da malha de elementos, a partir dos quais são gerados os volumes de controle onde serão realizadas as conversações das variáveis estudadas.

A implementação do modelo deste estudo no software CFX segue o mesmo raciocínio utilizado por Faria (2016), onde foram obtidas variáveis de fechamento, duas equações para o transporte das espécies químicas e duas equações para o transporte de energia na escala de projeto que foram implementadas no solver para obtenção da sua solução.

O software CFX permite apenas atribuir equações de transporte para variáveis escalares, mas para variáveis vetoriais é possível implementar as suas componentes e assim calcular as variáveis vetoriais. O solver disponibiliza quatro tipos de equações para o transporte para variáveis adicionais escalares, sendo elas a equação de transporte completa (Equação 5.1), a equação difusiva (Equação 5.2), a equação de Poisson (Equação 5.3) e equação algébrica, onde é possível implementar uma equação desejada para representar o transporte da variável, desde que esta equação seja uma equação algébrica (FARIA, 2016).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{U}\phi) - \nabla \cdot (\mathbf{\Gamma} \cdot \nabla\phi) = S \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) - \nabla \cdot (\mathbf{\Gamma} \cdot \nabla\phi) = S \quad (5.2)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{\Gamma} \cdot \nabla\phi) = S \quad (5.3)$$

onde  $\phi$  representa uma variável adicional genérica,  $\mathbf{\Gamma}$  a difusividade cinemática desta variável e  $S$  é o termo fonte.

Através destas equações genéricas contidas no solver, as equações dos problemas de fechamento e das equações de transporte obtidas pelo método da média no volume foram adequadas para serem implementadas no software. Neste estudo, os problemas de fechamento foram adequados para a equação de Poisson (Equação (5.3)) e as equações de transporte da espécie química e da energia foram adequadas para a equação difusiva (Equação (5.2)), já que os problemas envolvendo estas equações são todos difusivos com reação química.

Para a solução na escala de projeto das equações de transporte foi utilizado uma modelagem de meios porosos implementada no CFX. Esta modelagem possui duas possibilidades, onde a primeira é a Formulação de Velocidade Superficial, pois os efeitos da porosidade são contabilizados apenas pelos termos de perda e todos os demais termos das equações de transporte não são alterados. A segunda é o modelo poroso completo que envolve um ou mais fluidos e opcionalmente sólidos. Neste, a porosidade modifica todos os termos das equações de transporte, suporta a modelagem na região sólida e outros modelos para



a interação entre a parcela fluido e sólida do domínio. Esta última opção é que será utilizada para a solução da escala de projeto.

Neste modelo de meios porosos, a transferência das variáveis entre as fases, como em problemas com troca térmica e transferência de massa entre fluido e meio poroso, é determinada como sendo um termo fonte que contabiliza a diferença entre as variáveis em cada fase, conforme as Equações (5.4), (5.5) e (5.6):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\varphi) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}\varphi) - \nabla \cdot (\Gamma_e\mathbf{K} \cdot \nabla\varphi) = S^\varphi + T_{fs} \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s\rho_s\varphi_s) + \nabla \cdot (\rho_s\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{U}_s\varphi_s) - \nabla \cdot (\Gamma_e\mathbf{K}_s \cdot \nabla\varphi_s) = S^\varphi + T_{sf} \quad (5.5)$$

$$T_{fs} = -T_{sf} = \tau A_v(\varphi_s - \varphi_f) \quad (5.6)$$

onde  $\tau$  é o coeficiente global de transferência da variável adicional entre as fases sólida e fluida e  $A_v$ , dado pela Equação (5.7), e  $A_\alpha$  é a fração de área do fluido no sólido, sendo que para problemas monofásicos este valor é 1.

$$A_v = A_\alpha \left( \frac{A}{V} \right) \quad (5.7)$$

## 5.2 SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DE FECHAMENTO DA MICROESCALA

A solução das equações de transporte das espécies químicas e da energia na escala de projeto depende das soluções dos problemas de fechamento de todas as escalas do problema em questão. Assim, tem-se início a solução dos problemas de fechamento da microescala, em que esta corresponde aos grãos das matérias-primas contidas dentro de uma partícula de pó atomizado. O problema estudado é a desgaseificação de um material cerâmico e este problema tem um comportamento difusivo com reação química, pois a desgaseificação ocorre em todas as direções do material cerâmico.

Nesta etapa do estudo tem-se a necessidade de encontrar a solução das variáveis de fechamento “ $\mathbf{b}_k$ ”, “ $s_k$ ” e “ $\psi_k$ ” que fazem parte da solução proposta pelo método da superposição, dadas pelas Equações (3.1.135) e (3.1.136), proveniente das equações da energia e da espécie química. Suas soluções serão inseridas nas equações governantes da concentração média intrínseca e na temperatura média intrínseca. De acordo com o descrito e verificado na modelagem matemática, os problemas de fechamento para o escalar “ $s_k$ ” e a constante “ $\psi_k$ ” não

necessitam ser resolvidos para ambas equações governantes (espécie química e energia).

Segundo as modelagens matemáticas das equações governantes da espécie química e da energia, por se tratarem de problemas puramente difusivos, os problemas de valor de contorno e suas condições de contorno são idênticos, conforme as Equações (3.1.137), (3.1.138) e (3.1.139).

Problema I:

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa = 0 \quad (3.1.137)$$

$$\text{CC1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad , \text{ na área } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1.138)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r}) \quad , i = 1,2,3 \quad (3.1.139)$$

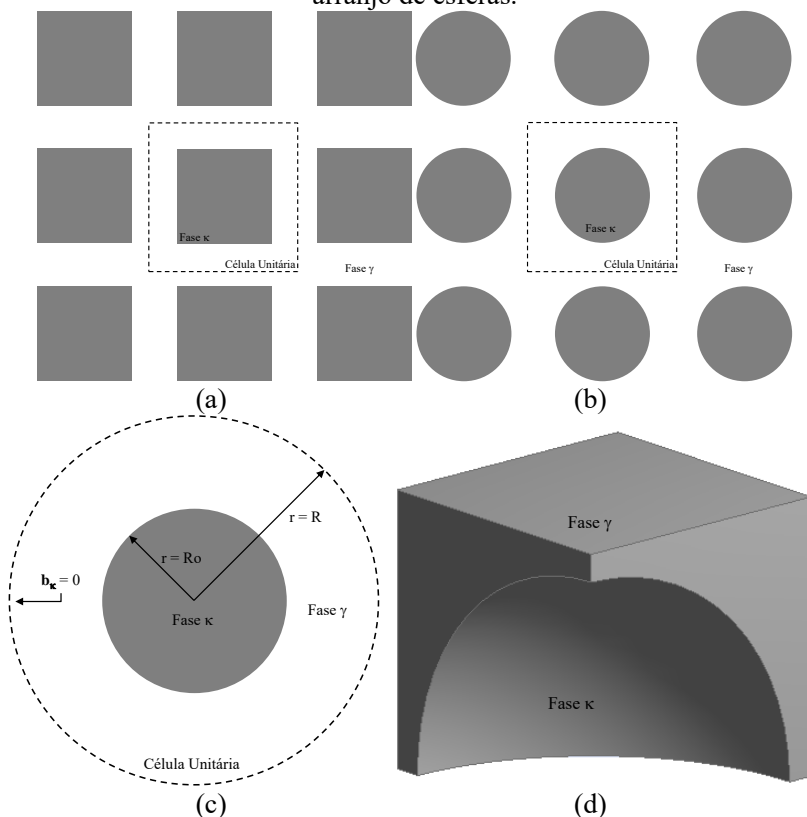
A solução do campo da variável de fechamento “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” para a microescala permite o cálculo dos tensores de difusividade efetiva e da condutividade efetiva da partícula de pó atomizado de acordo com as Equações (3.1.152) e (3.1.153):

$$\mathbf{K}_{eff,\kappa}|_{\gamma\kappa} = k_\kappa \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa dA \right) \quad (3.1.152)$$

$$\mathbf{D}_{eff,KA}|_{\gamma\kappa} = D_{\kappa,\gamma\kappa} \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa dA \right) \quad (3.1.153)$$

As Equações (3.1.137), (3.1.138) e (3.1.139) devem ser resolvidas na fase  $\gamma$  e a geometria para resolver o problema de fechamento deve se adaptar o máximo possível à região porosa em estudo (WHITAKER, (1999)), mas os valores teóricos preditos para os coeficientes efetivos seriam muito próximos aos obtidos por modelos periódicos. Desta forma, optou-se por avaliar o comportamento do campo da variável de fechamento “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” para três tipos de geometrias 2D, sendo elas um arranjo de quadrados, um arranjo de cilindros e uma célula de Chang, e uma geometria 3D através de um arranjo de esferas. As geometrias 2D foram estudadas por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981), Chang (1982) e por Ochoa, Stroeve e Whitaker (1994). Estes arranjos estão mostrados pela Figura 5.1.

Figura 5.1 – Geometrias da região porosa na microescala: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) célula unitária de Chang; d) arranjo de esferas.

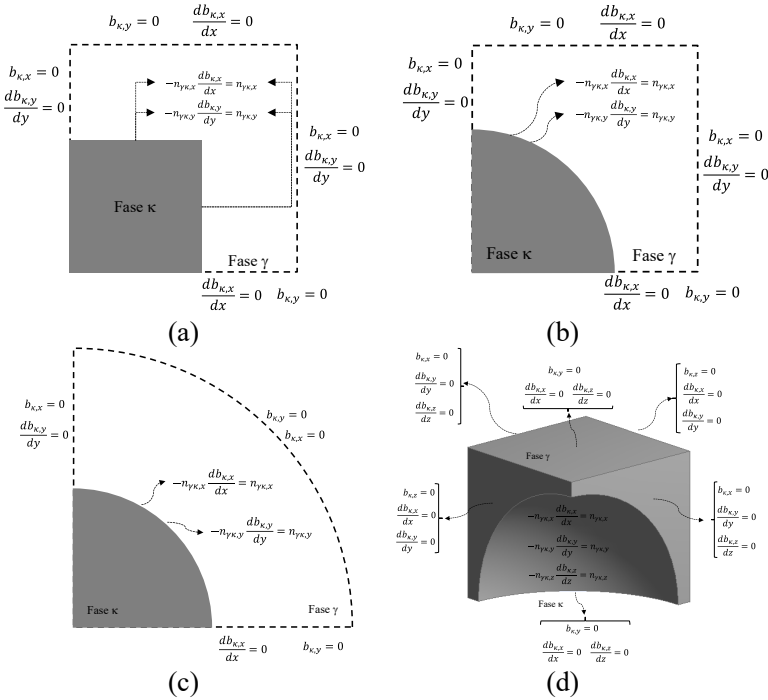


Fonte: o autor (2017).

O fato deste tipo de problema ser simétrico e isotrópico permite que o domínio computacional possa ser reduzido para apenas  $\frac{1}{4}$  da célula unitária. Isto possibilita, por exemplo, calcular o campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” apenas para uma única direção no espaço  $x, y, z$ .

Para resolver este problema de fechamento e determinar o campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ”, define-se as condições de contorno para cada tipo de geometria estudada. Estas condições de contorno estão apresentadas pela Figura 5.2.

Figura 5.2 – Condições de contorno para solução do problema de fechamento da variável “ $b_{\kappa}$ ” nas diferentes células unitárias: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) célula unitária de Chang; d) arranjo de esferas.



Fonte: o autor (2017).

Para encontrar a solução numérica para a célula unitária de Chang, substituiu-se a condição de periodicidade pela condição de “ $b_{\gamma,x}$ ” e “ $b_{\gamma,y}$ ” prescrito e igual a zero, conforme descrito por Chang (1982). Desta forma, torna-se possível comparar a solução analítica do Problema I de Chang (1982) descritas pelas Equações (5.8) e (5.9) das componentes x e y da variável vetorial “ $b_{\gamma}$ ”.

$$b_{\gamma,x} = -\left(\frac{1 - \varepsilon_{\gamma}}{2 - \varepsilon_{\gamma}}\right) \left(r - \frac{1}{r}\right) \cos(\theta) \tag{5.8}$$

$$b_{\gamma,y} = -\left(\frac{1 - \varepsilon_{\gamma}}{2 - \varepsilon_{\gamma}}\right) \left(r - \frac{1}{r}\right) \sin(\theta) \tag{5.9}$$

As Equações (3.1.136) e (3.1.249) foram implementadas e resolvidas no software CFX 16.0 para os arranjos apresentados na Figura 5.1 e validados comparando-os com os resultados obtidos por Chang (1982) e Ochoa, Stroeve e Whitaker (1994). Para cada célula unitária, a porosidade ( $\varepsilon_\gamma$ ) foi devidamente calculada seguindo a Equação (5.10):

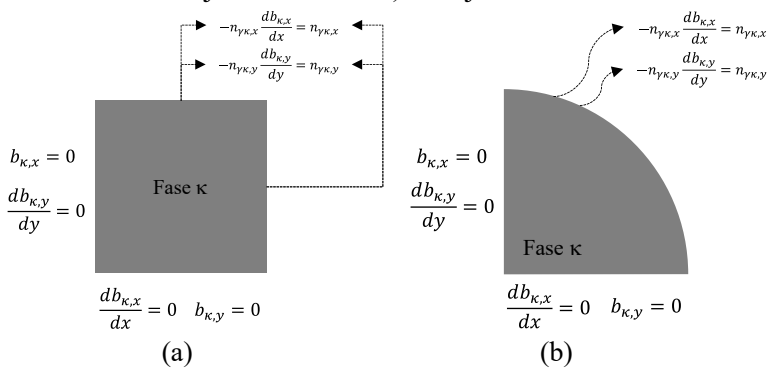
$$\varepsilon_\gamma = \frac{V_{cel.unit} - V_{fase.sólida}}{V_{cel.unit}} \quad (5.10)$$

onde  $V_{cel.unit}$  é o volume da célula unitária e  $V_{fase.sólida}$  é o volume da fase sólida.

O mesmo raciocínio utilizado para o problema de fechamento da equação da espécie química na fase  $\gamma$  pode-se fazer para a equação da energia na fase  $\kappa$ . A análise da independência de malha foi realizada para uma partícula de tamanho 15,56  $\mu\text{m}$  para 3 geometrias utilizadas para a equação da espécie química, conforme a Figura 5.1. A fase  $\kappa$  para as geometrias de arranjo de cilindros e célula de Chang tem o mesmo formato e as mesmas condições de contorno, então terão o mesmo comportamento para o campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ”.

A Figura 5.3 apresenta as condições de contorno das geometrias da fase  $\kappa$  que foram utilizadas neste estudo.

Figura 5.3 – Condições de contorno para solução do problema de fechamento da variável “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” na Fase  $\kappa$ : a) arranjo de quadrados. b) arranjo de cilindros. c) arranjo de esferas.



$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 -n_{y\kappa,x} \frac{db_{\kappa,x}}{dx} &= n_{y\kappa,x} \\
 -n_{y\kappa,y} \frac{db_{\kappa,y}}{dy} &= n_{y\kappa,y} \\
 -n_{y\kappa,z} \frac{db_{\kappa,z}}{dz} &= n_{y\kappa,z}
 \end{aligned} \right\} \\
 & \begin{aligned}
 \text{Left Region: } & b_{\kappa,x} = 0 \\
 & \frac{db_{\kappa,x}}{dx} = 0 \\
 & \frac{db_{\kappa,y}}{dy} = 0 \\
 \text{Right Region: } & b_{\kappa,x} = 0 \\
 & \frac{db_{\kappa,y}}{dy} = 0 \\
 & \frac{db_{\kappa,z}}{dz} = 0
 \end{aligned} \\
 & \text{Fase } \kappa \\
 & b_{\kappa,y} = 0 \\
 & \frac{db_{\kappa,x}}{dx} = 0 \quad \frac{db_{\kappa,z}}{dz} = 0
 \end{aligned}$$

(c)

Fonte: o autor (2017).

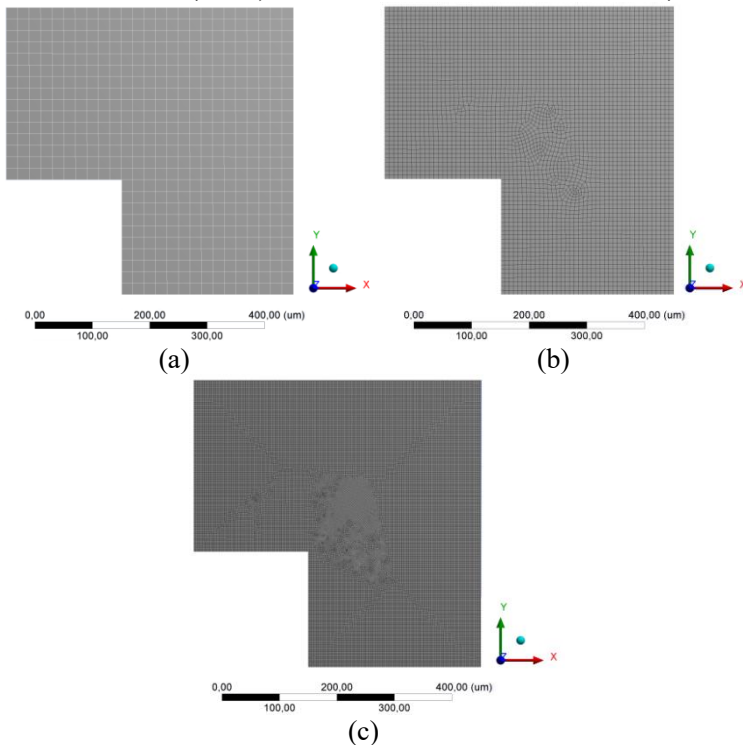
## 5.2.1 Resultados Numéricos para a Microescala

### 5.2.1.1 Teste de Independência de Malha

Inicialmente, os problemas de fechamento serão resolvidos em diferentes tamanhos de malha para verificar o comportamento perante aos dados encontrados na literatura. Um comportamento esperado da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” é uma variação maior na região da interface  $\gamma$ - $\kappa$  e uma suavização de seu valor na região próxima as fronteiras, conforme os trabalhos apresentados por Ochoa, Stroeve e Whitaker (1994), Souza (2004), Borges da Silva *et al.* (2007), Luz (2014) e Faria (2016).

Estes testes de independência de malha foram realizados para os 4 tipos de células unitárias (Figura 5.2) para a microescala com porosidade de 0,84 e tamanho da célula unitária de 1000  $\mu\text{m}$ . Neste teste foram realizadas 8 variações da malha computacional com tamanho dos volumes de controle de 20  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 7,5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  e 1,5  $\mu\text{m}$ . A Figura 5.4 apresenta algumas destas variações para o arranjo de quadrados.

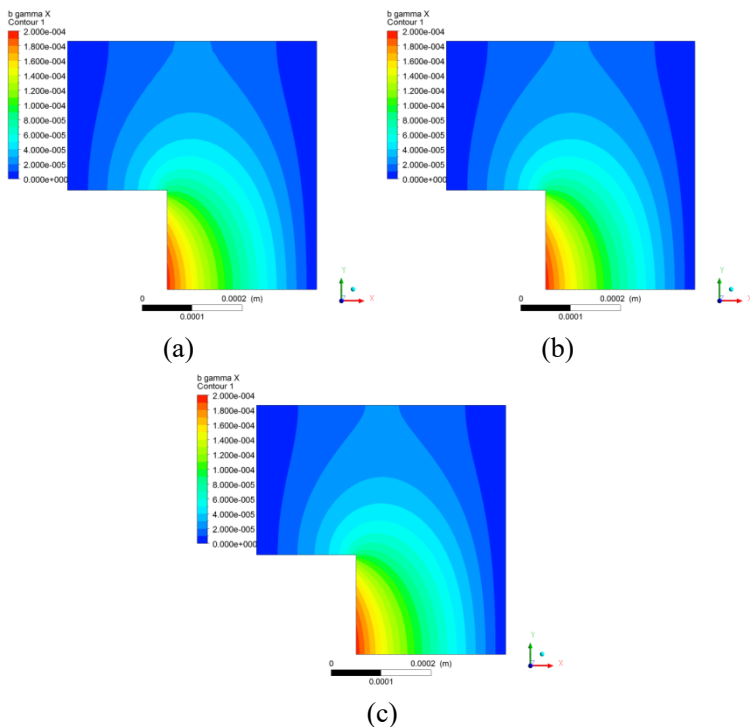
Figura 5.4 – Algumas malhas geradas para o arranjo de quadrados: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

A Figura 5.5 apresenta os resultados do campo da magnitude da componente “x” da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” em função do tamanho da malha computacional demonstrando que, neste caso, o campo da variável não é influenciado de maneira significativa pela malha da célula unitária.

Figura 5.5 – Teste de independência de malha para o arranjo de quadrados: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .

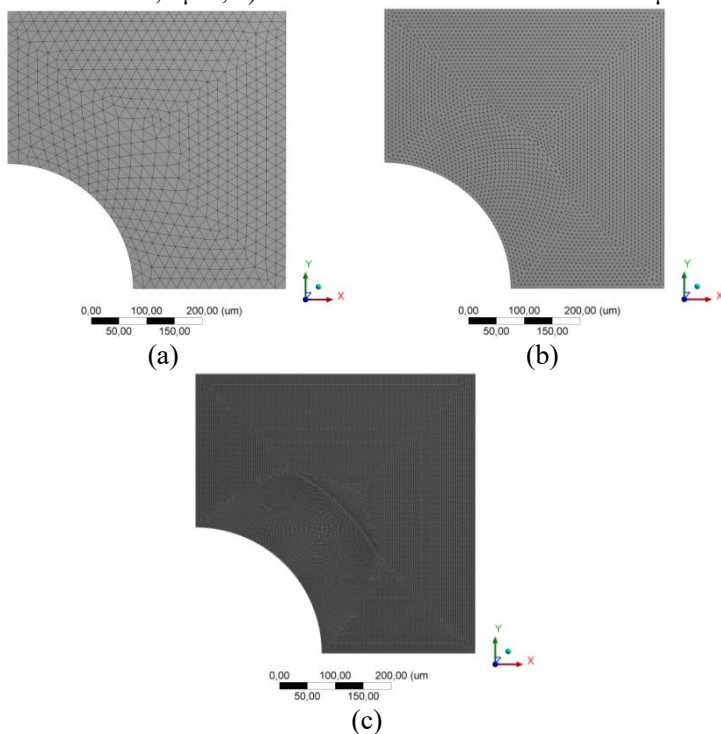


Fonte: o autor (2017).

O segundo tipo de arranjo estudado foi o arranjo de cilindros. A Figura 5.6 apresenta alguns exemplos de malhas que foram utilizados para este arranjo.



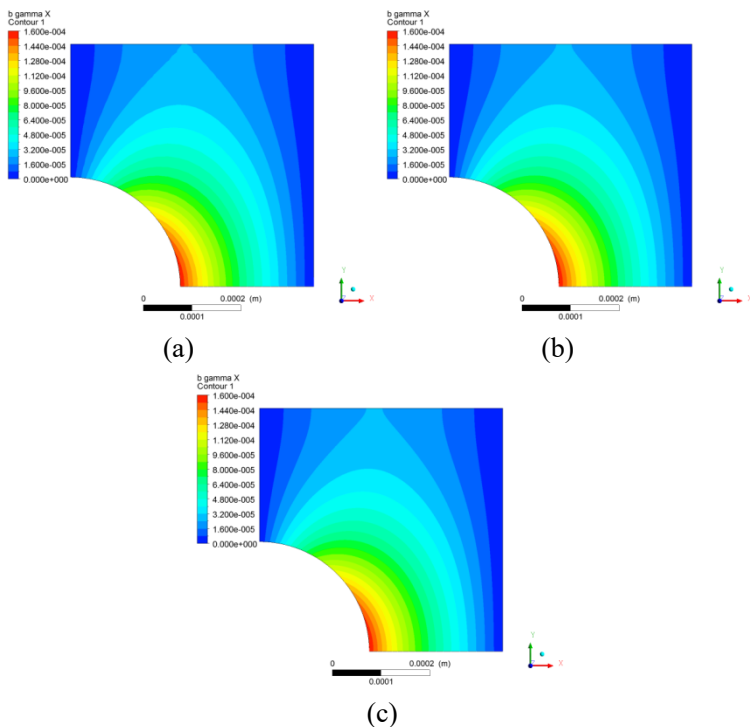
Figura 5.6 – Algumas malhas geradas para o arranjo de cilindros: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

Para este arranjo de cilindros, o comportamento do campo da componente “x” da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” apresenta-se sem diferenças visuais para diferentes malhas computacionais, conforme apresentado pela Figura 5.7. A diferença só é possível com a avaliação do valor do tensor difusividade efetiva, que será apresentada mais adiante neste trabalho.

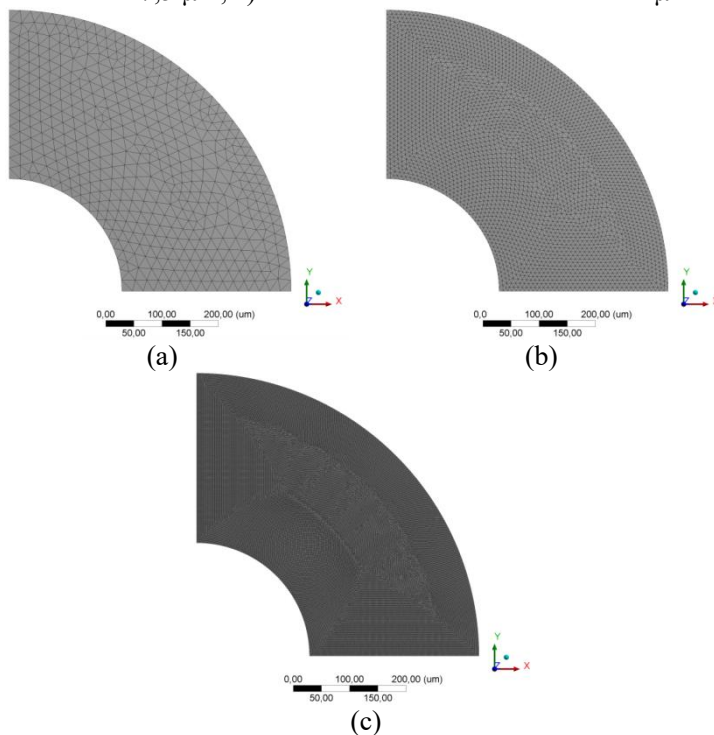
Figura 5.7 – Teste de independência de malha para o arranjo de cilindros: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

O terceiro tipo de arranjo estudado foi a célula de Chang. A Figura 5.8 apresenta alguns exemplos de malhas que foram utilizados para este arranjo.

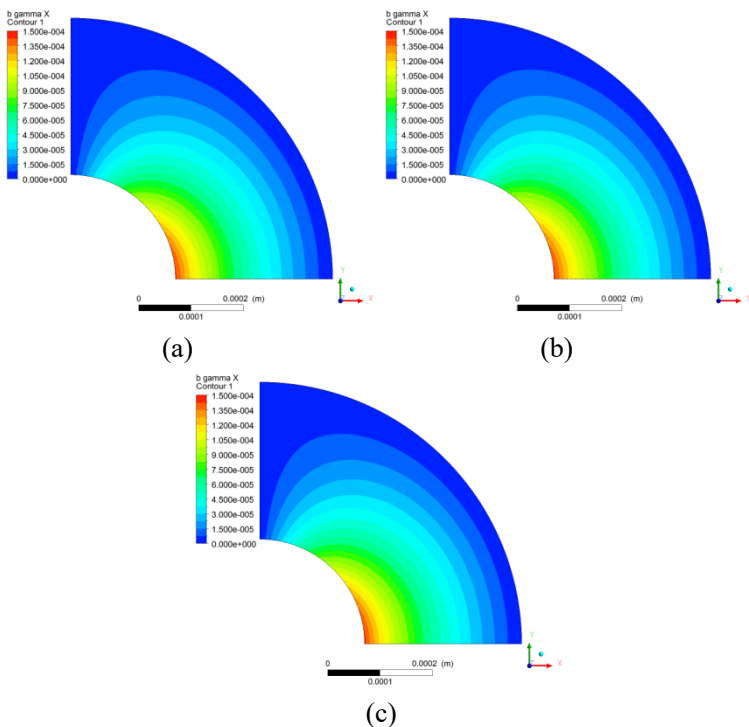
Figura 5.8 – Algumas malhas geradas para a célula de Chang: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

A pequena diferença do campo da componente “x” da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” vista nos arranjos anteriores, não é possível de ser percebida na célula de Chang para diferentes malhas computacionais, conforme a Figura 5.9. Torna-se importante comparar com a solução analítica de Chang (1982) para uma melhor avaliação do seu comportamento, mas pode-se verificar pelo trabalho realizado por Faria (2016) que existe uma grande semelhança, apesar da diferença entre os tamanhos das células unitárias. Esta diferença de tamanho faz com que o valor do campo da componente “x” seja menor para o apresentado neste estudo, mas eles possuem a mesma ordem de grandeza.

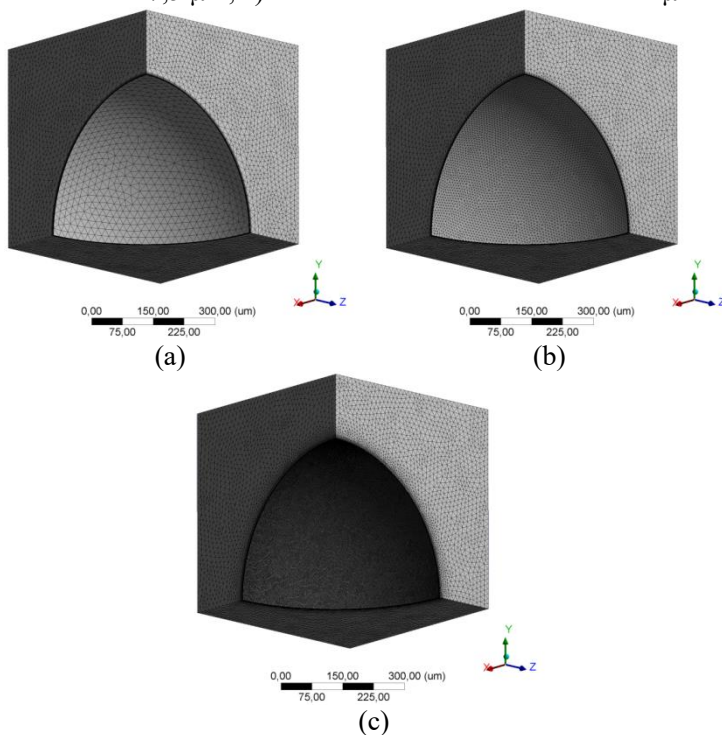
Figura 5.9 – Teste de independência de malha para a célula de Chang: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

O quarto tipo de arranjo estudado foi o arranjo de esferas. A Figura 5.10 apresenta alguns exemplos de malhas que foram utilizados para este arranjo.

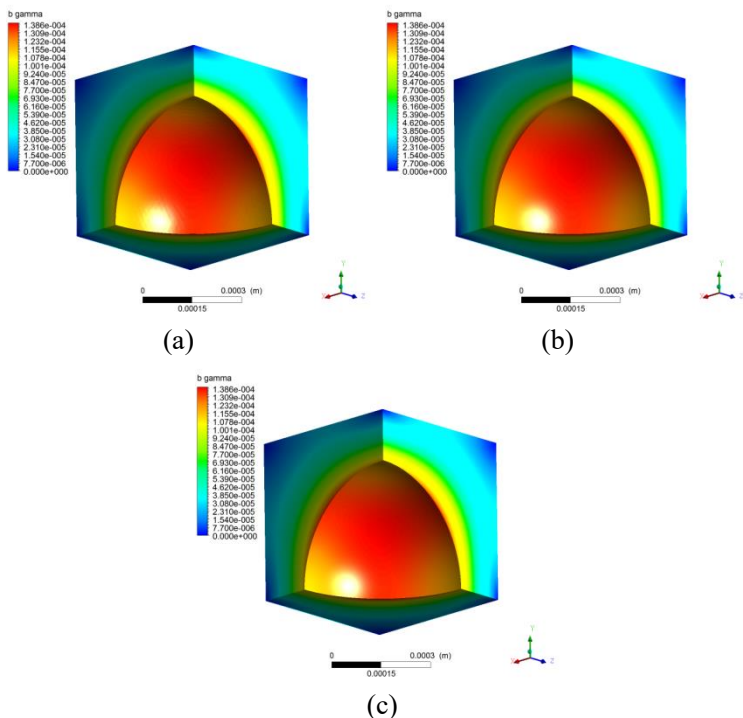
Figura 5.10 – Algumas malhas geradas para o arranjo de esferas. a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

O comportamento apresentado do campo da variável vetorial “ $b_y$ ” pela Figura 5.11 é muito semelhante entre as diferentes malhas computacionais, confirmando o que já foi verificado pelos outros arranjos estudados.

Figura 5.11 – Teste de independência de malha para o arranjo de esferas: a) tamanho do volume de controle: 20  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 7,5  $\mu\text{m}$ ; c) tamanho do volume de controle: 2  $\mu\text{m}$ .

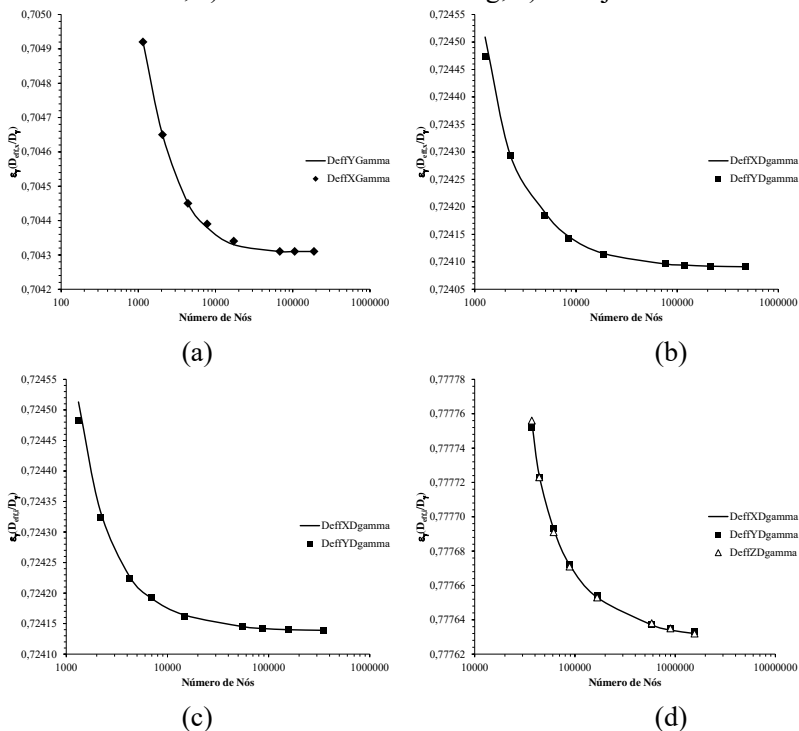


Fonte: o Autor (2017).

Para finalizar a análise de independência de malha para os 4 arranjos estudados foi calculado o valor do tensor difusividade efetiva e o erro percentual entre as diferentes malhas computacionais utilizadas. A Figura 5.12 apresenta os resultados dos valores do tensor difusividade efetiva em função do refino da malha computacional utilizada para seu cálculo. Nota-se que todos tem o mesmo comportamento, uma redução no seu valor em virtude do refino da malha computacional, o que permite obter o seu valor com maior precisão. Este refinamento da malha proporciona um aumento significativo no tempo de execução do solver. Logo, pode-se utilizar um refino melhor da malha computacional sem comprometer o valor final do tensor difusividade efetiva. Para número de nós maiores do que 100000 nós para os arranjos “a”, “b” e

“c” e 1000000 de nós para o arranjo “d”, o valor do tensor difusividade efetiva tem alteração significativa (Figura 5.12).

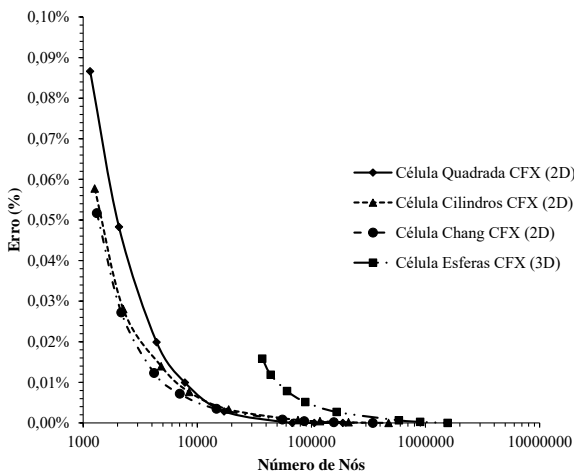
Figura 5.12 – Resultado do teste de independência de malha para diferentes tipos de células unitárias: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) célula unitária de Chang; d) arranjo de esferas.



Fonte: o autor (2017).

Com o objetivo de complementar a análise da Figura 5.12 foram calculados os erros percentuais do valor do tensor difusividade efetiva em relação ao teste de independência de malha para cada tipo de célula unitária. Desta forma, o número de nós para o arranjo de quadrados é de 68002, para o arranjo de cilindros é de 76334, para a célula de Chang é de 55788 e para o arranjo de esferas é de 584315 para erros abaixo de 0,001%. O comportamento do erro percentual pode ser verificado pela Figura 5.13.

Figura 5.13 – Erros percentuais no valor do tensor difusividade efetiva para cada tipo de célula unitária.



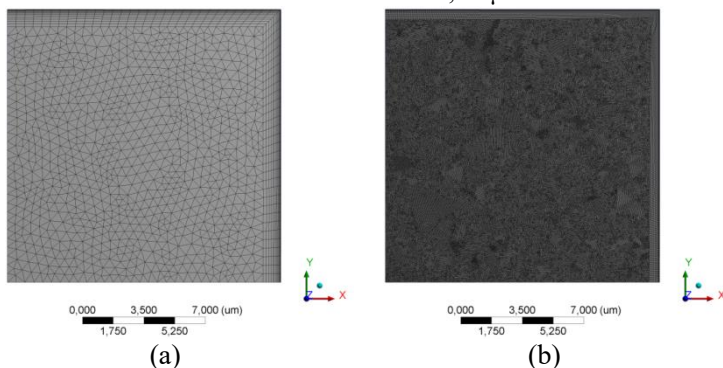
Fonte: o autor (2017).

Agora será realizada uma análise de independência de malha para o comportamento do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” utilizado no cálculo do tensor condutividade efetiva proveniente da equação da conservação da energia. Esta análise será realizada na fase sólida dos arranjos estudados. Neste teste foram realizadas 7 variações da malha computacional com tamanho dos volumes de controle de 0,5  $\mu\text{m}$ ; 0,25  $\mu\text{m}$ ; 0,1  $\mu\text{m}$ ; 0,075  $\mu\text{m}$ ; 0,05  $\mu\text{m}$ ; 0,025  $\mu\text{m}$  e 0,0225  $\mu\text{m}$ .

A Figura 5.14 apresenta duas malhas computacionais, como referência, para obtenção do comportamento do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” na fase sólida para o arranjo de quadrados.



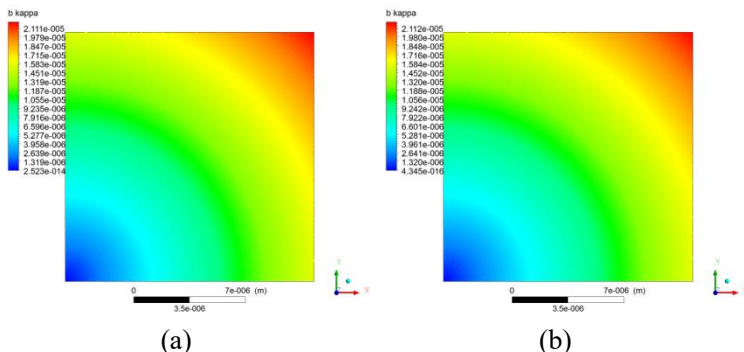
Figura 5.14 – Algumas malhas geradas para fase sólida do arranjo de quadrados: a) tamanho do volume de controle:  $0,5 \mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle:  $0,05 \mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

É possível verificar pela Figura 5.15 que o comportamento apresentado do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” é muito semelhante entre as duas malhas computacionais apresentadas na Figura 5.14. Esta semelhança do campo entre as malhas segue a mesma tendência apresentada na avaliação do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ”.

Figura 5.15 – Teste de independência de malha para a fase  $\kappa$  do arranjo de quadrados.

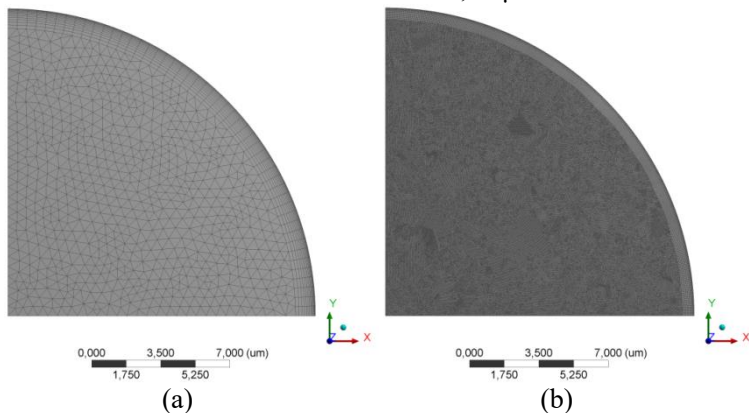


Fonte: o autor (2017).

O comportamento do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” também foi avaliado para a fase sólida do arranjo de cilindros e célula de Chang, já

que para ambos a fase  $\kappa$  tem a mesma geometria e as mesmas condições de contorno, o que permite obter os mesmos valores para o campo da variável em estudo. A representação de duas malhas computacionais que foram utilizadas estão apresentadas na Figura 5.16.

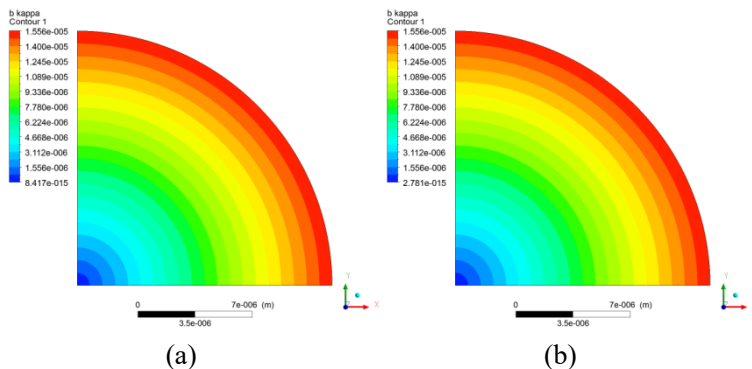
Figura 5.16 – Algumas malhas geradas para fase sólida do arranjo de cilindros: a) tamanho do volume de controle:  $0,5 \mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle:  $0,05 \mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

Nota-se através da Figura 5.17 que, independentemente da malha computacional, o comportamento do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” é sempre o mesmo, demonstrando que seu maior valor apresenta-se na região da interface  $\gamma$ - $\kappa$ , seguindo os resultados apresentados pelas análises realizadas para a fase fluida no estudo do campo da variável “ $\mathbf{b}_\gamma$ ”.

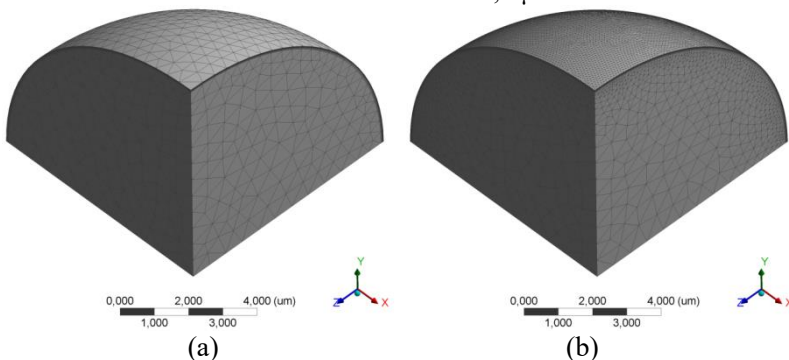
Figura 5.17 – Teste de independência de malha para a fase  $\kappa$  do arranjo de cilindros.



Fonte: o autor (2017).

Uma análise tridimensional também foi realizada para o comportamento do campo da variável “ $b_\kappa$ ”. A geometria utilizada foi 1/8 da fase sólida do arranjo de esferas. A Figura 5.18 apresenta duas malhas computacionais que foram utilizadas para a análise de independência de malha.

Figura 5.18 – Algumas malhas geradas para fase sólida do arranjo de esferas: a) tamanho do volume de controle: 0,5  $\mu\text{m}$ ; b) tamanho do volume de controle: 0,1  $\mu\text{m}$ .

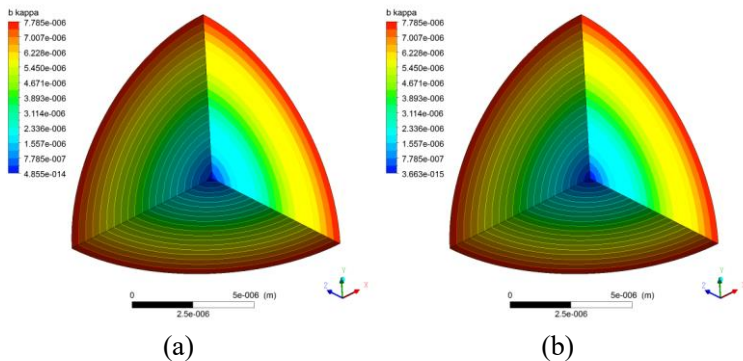


Fonte: o autor (2017).

Acompanhando o comportamento dos arranjos bidimensionais, nesta análise o comportamento do campo da variável vetorial “ $b_\kappa$ ” não

permite verificar a diferença entre as duas malhas computacionais mostradas pela Figura 5.19.

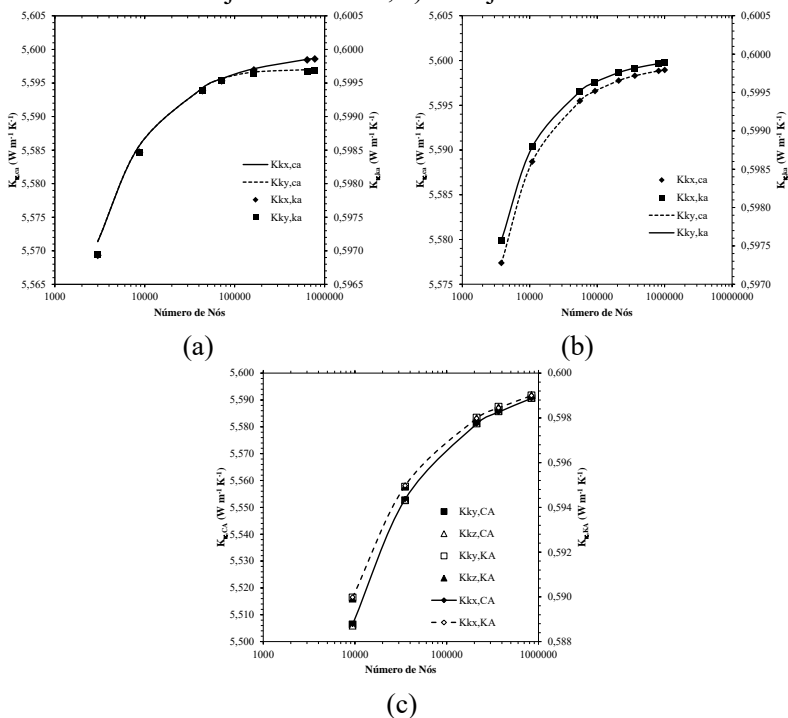
Figura 5.19 – Teste de independência de malha para a fase  $\kappa$  do arranjo de esferas.



Fonte: o autor (2017).

A análise de independência de malha pode ser finalizada calculando o valor do tensor condutividade efetiva e o erro percentual entre as diferentes malhas computacionais utilizadas. A Figura 5.20 apresenta os resultados dos valores do tensor condutividade efetiva em função do refino da malha computacional utilizada para seu cálculo. O valor do tensor tem o mesmo comportamento, um aumento no seu valor em virtude do refino da malha computacional, permitindo obter o seu valor com maior precisão. Para número de nós maiores do que 100000 no arranjo de quadrados, 1000000 de nós para o arranjo de cilindros e arranjo de esferas, o valor do tensor condutividade efetiva tem uma leve alteração (Figura 5.20).

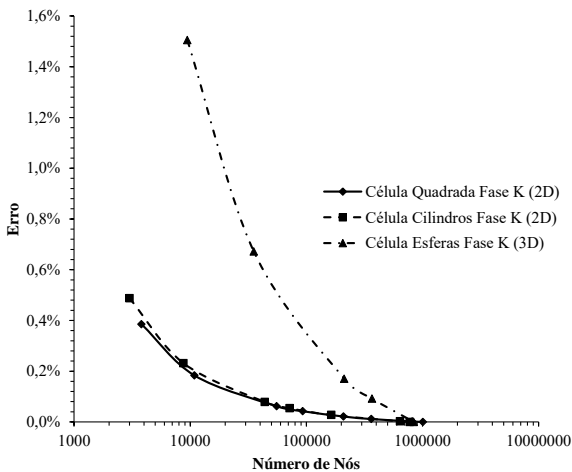
Figura 5.20 – Resultado do teste de independência de malha para a fase  $\kappa$  dos diferentes tipos de células unitárias: a) arranjo de quadrados; b) arranjo de cilindros; c) arranjo de esferas.



Fonte: o autor (2017).

Com o objetivo de complementar a análise da Figura 5.20 foram calculados os erros percentuais do valor do tensor condutividade efetiva em relação ao teste de independência de malha para cada tipo de fase sólida estudada. Desta forma, o número de nós para o arranjo de quadrados é de 93160, para o arranjo de cilindros é de 163670 e para o arranjo de esferas é de 367867 para erros abaixo de 0,1%. O comportamento do erro percentual pode ser verificado pela Figura 5.21.

Figura 5.21 – Erros percentuais no valor do tensor condutividade efetiva para cada tipo de célula unitária.



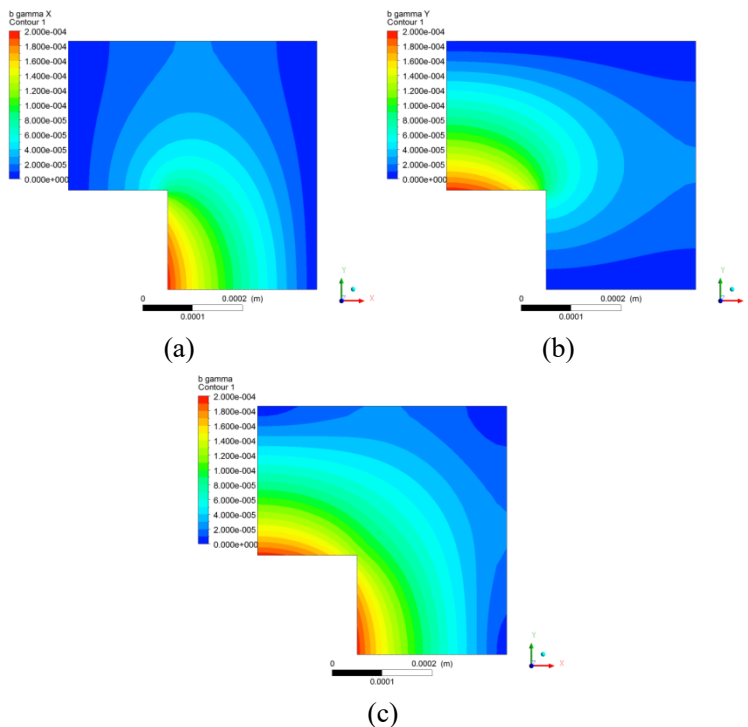
Fonte: o autor (2017).

### 5.2.1.2 Verificação dos Resultados Numéricos para a Microescala

O comportamento do campo das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” para a fase fluida na equação da espécie química e “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” para a fase sólida na equação da energia precisa ser comparado com os resultados apresentados na literatura, verificando, assim, os resultados numéricos encontrados neste estudo na microescala.

A Figura 5.22 mostra os resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ” e “ $b_{\gamma,y}$ ” para um arranjo de quadrados. Nota-se que o comportamento do campo da componente “x” e “y” da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” é o mesmo obtido por Ochoa, Stroeve e Whitaker (1994) e divergindo pouco do obtido pelo trabalho de Souza (2004), mas com boa concordância para ambos. Vale ressaltar que o tamanho da célula unitária utilizada neste estudo é diferente do utilizado pelos autores citados, mas a porosidade foi de 0,84.

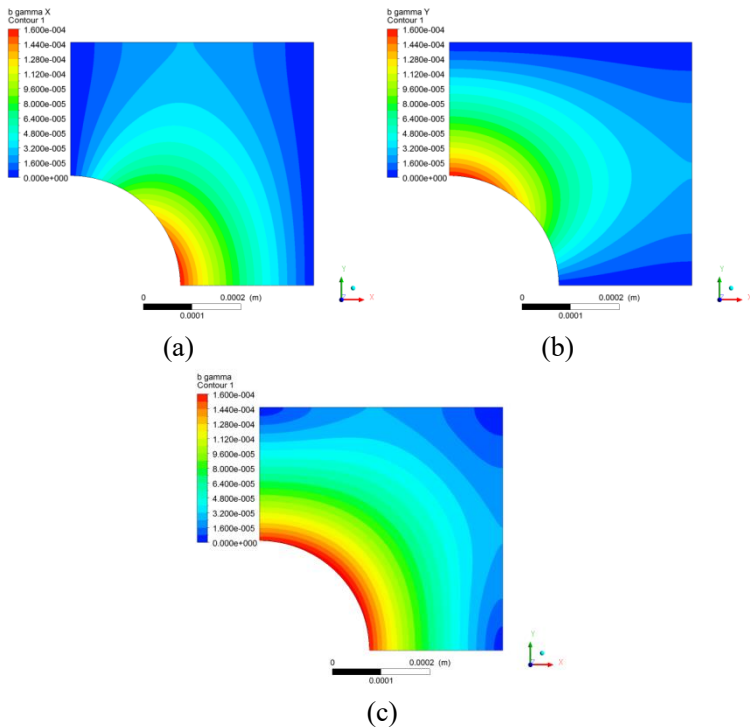
Figura 5.22 – Resultados do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_K$ ” e de suas componentes “ $b_{K,x}$ ” e “ $b_{K,y}$ ” para o arranjo de quadrados.



Fonte: o autor (2017).

Para um arranjo de cilindros o comportamento do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_Y$ ” também tem boa concordância com os resultados apresentados por Ochoa, Stroeve e Whitaker (1994), Souza (2004), Silva (2004), Luz (2014) e Faria (2016), ressaltando que neste estudo, os campos das variáveis vetoriais foram determinados pela mesma ferramenta adotada por Faria (2016). Estes resultados estão mostrados na Figura 5.23.

Figura 5.23 – Resultados do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ” e “ $b_{\gamma,y}$ ” para o arranjo de cilindros.

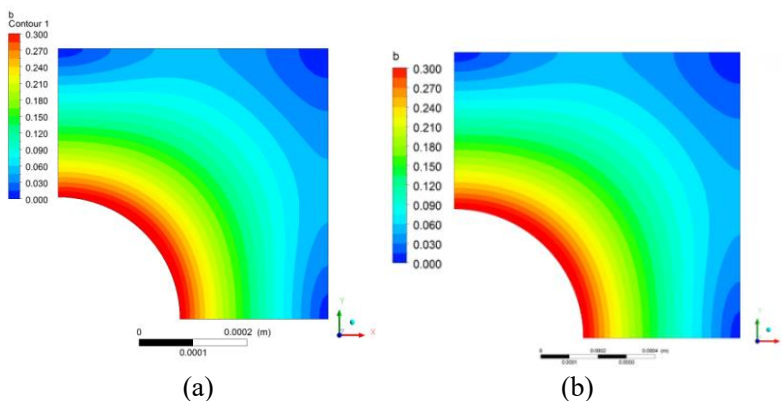


Fonte: o Autor (2017).

Para melhor visualizar os resultados obtidos para o campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\gamma$ ” deste estudo, pode-se verificar a comparação com os campos obtidos por Faria (2016), conforme apresentado pela Figura 5.24, demonstrando uma boa concordância entre os estudos.



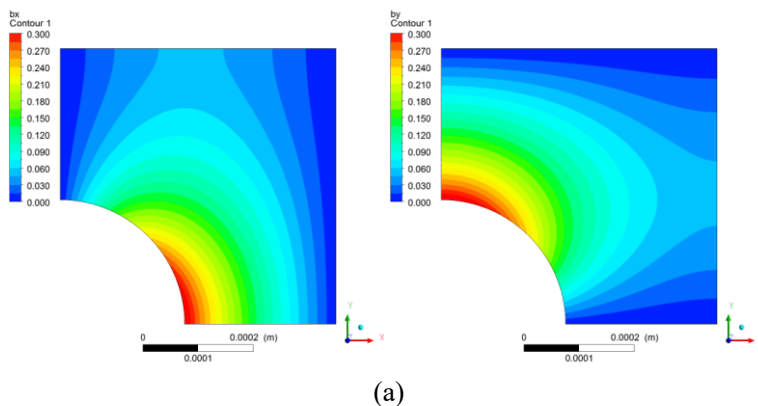
Figura 5.24 – Comparação do campo da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” para o arranjo de cilindros com os resultados obtidos por: a) Este estudo. b) Faria (2016).

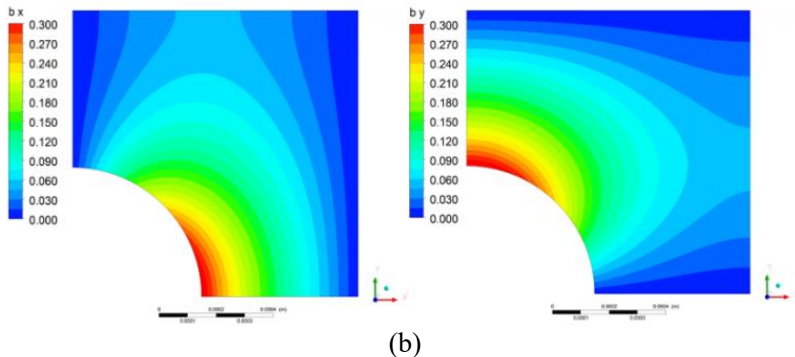


Fonte: o autor (2017).

Da mesma forma, uma comparação com os resultados referentes às componentes “x” e “y” da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” com o trabalho realizado por Faria (2016), conforme a Figura 5.25.

Figura 5.25 – Comparação do campo das componentes “x” e “y” da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” para o arranjo de cilindros com os resultados obtidos por: a) Este estudo. b) Faria (2016).

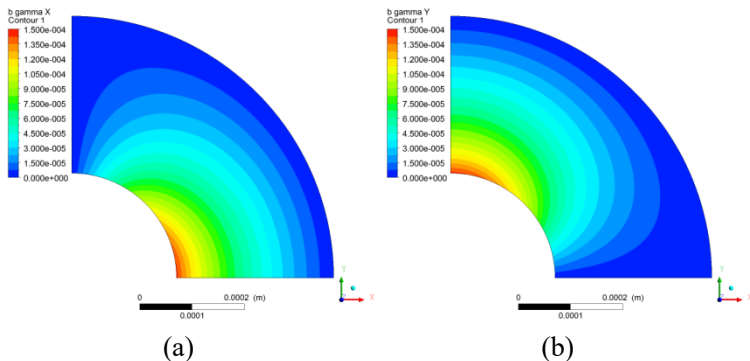


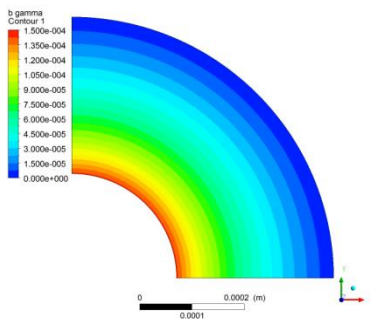


Fonte: o autor (2017).

Os resultados do campo da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” e de suas componentes “x” e “y” para a célula de Chang estão apresentados na Figura 5.26 e têm boa concordância com os resultados obtidos nos trabalhos de Ochoa, Stroeve e Whitaker (1994), Luz (2014) e Faria (2016).

Figura 5.26 – Resultados do campo da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ” e “ $b_{\gamma,y}$ ” para a célula unitária de Chang.



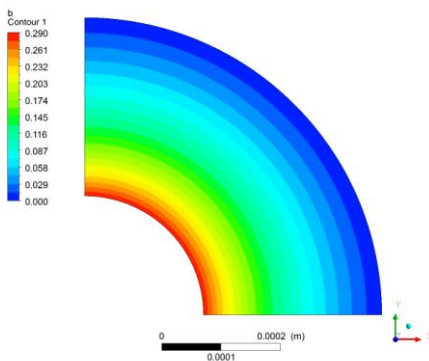


(c)

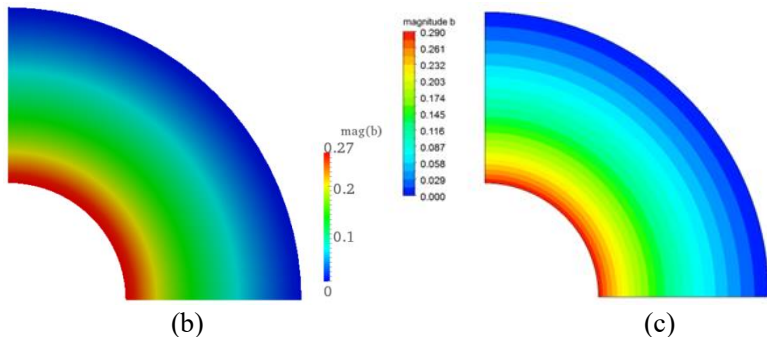
Fonte: o autor (2017).

A concordância com o campo da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” deste trabalho com os resultados obtidos por Luz (2014) e Faria (2016) pode ser verificado pela Figura 5.27.

Figura 5.27 – Comparação do campo da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” para a célula unitária de Chang com os trabalhos de Luz (2014) e Faria (2016).  
 a) Este estudo. b) Luz (2014). c) Faria (2016).



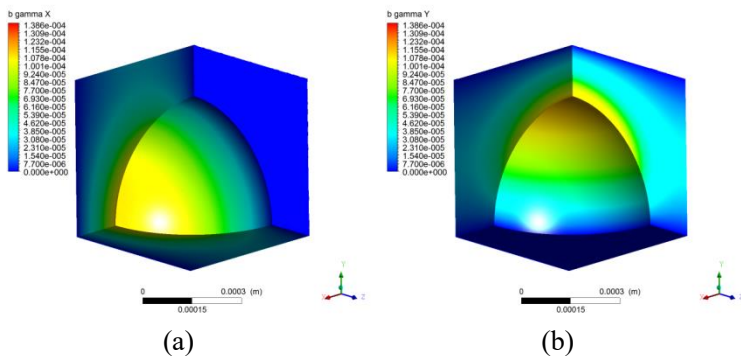
(a)

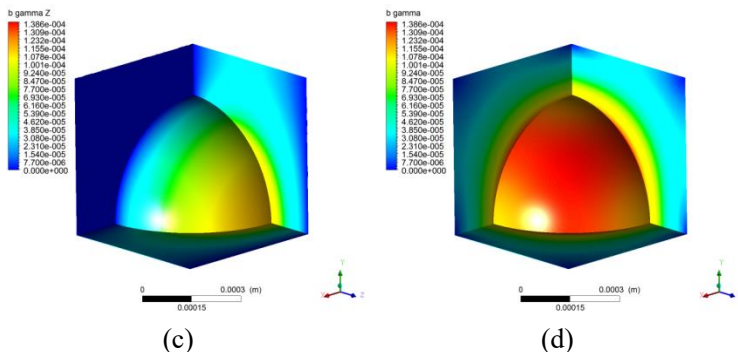


Fonte: o autor (2017).

Por último, o campo da magnitude da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” e de suas componentes “x”, “y” e “z” para um arranjo de esferas estão apresentados na Figura 5.28. Estes resultados são compatíveis com os apresentados por Luz (2014) e Faria (2016) para este tipo de arranjo.

Figura 5.28 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $b_\gamma$ ” e de suas componentes “ $b_{\gamma,x}$ ”, “ $b_{\gamma,y}$ ” e “ $b_{\gamma,z}$ ” para o arranjo de esferas.

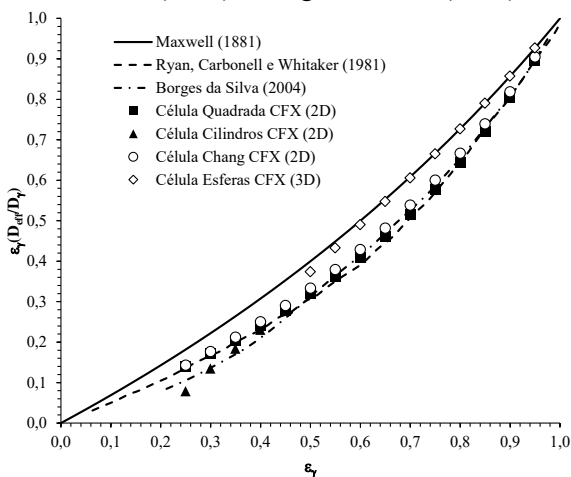




Fonte: o autor (2017).

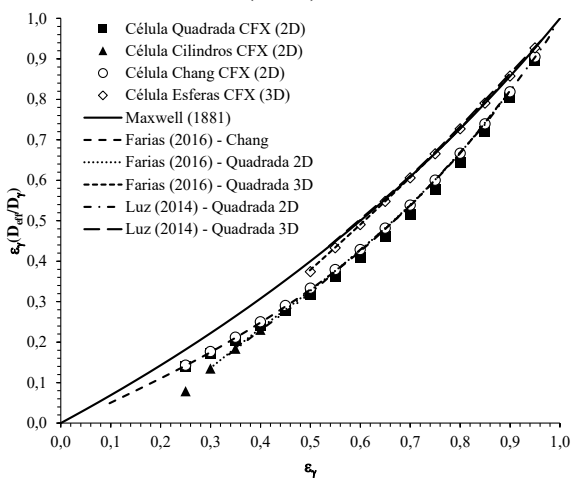
Para validar os resultados obtidos com as células unitárias, comparou-se os mesmos com os resultados apresentados por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981) e os resultados da correlação de Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999), conforme mostrado na Figura 5.29. Os resultados deste estudo para os arranjos de quadrados, cilindros e a célula de Chang apresentaram boa concordância com os resultados apresentados por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981), apesar de que para arranjos mais compactados (menores porosidades) o arranjo de cilindros diverge com os obtidos pela literatura, mas possui o mesmo comportamento pelos apresentados por Borges da Silva (2004), Luz (2014) e Faria (2016)(Figura 5.30). Os resultados apresentados pelo arranjo de esferas mostraram boa concordância com os resultados apresentados por Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999) para arranjos pouco compactados (maiores porosidades), mas neste estudo os materiais cerâmicos são altamente compactados, o que descarta do uso destes resultados para o cálculo do tensor da difusividade efetiva. Esta comparação mostra que mesmo com tamanhos de células unitárias diferentes, os valores do tensor difusividade efetiva têm a mesma ordem de grandeza, já que o seu cálculo depende das características geométricas nas células unitárias. Desta forma, isto valida os resultados obtidos através do uso do software utilizado neste estudo e é possível ter as informações físicas da microescala carregadas para as escalas superiores.

Figura 5.29 – Resultados comparativos da difusividade efetiva entre este estudo, Ryan, Carbonell e Whitaker (1981), Maxwell (1881) apud Whitaker (1999) e Borges da Silva (2004).



Fonte: o autor (2017).

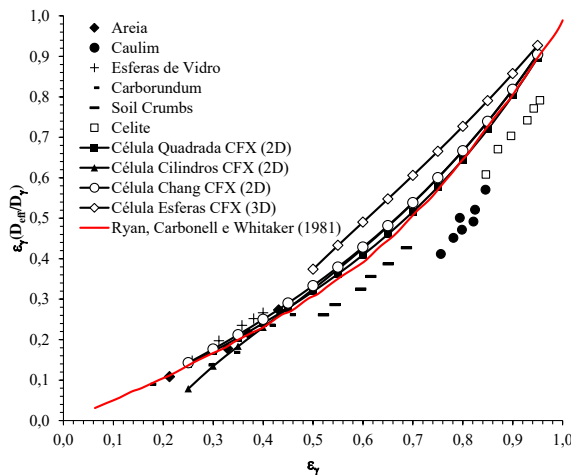
Figura 5.30 – Resultados comparativos da difusividade efetiva entre este estudo, Maxwell (1881) apud Whitaker (1999), Luz (2014) e Faria (2016).



Fonte: o autor (2017).

Uma outra comparação com os resultados apresentados por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981) é a utilização de outros tipos de materiais, muito compatíveis aos utilizados neste estudo, como areia, caulim, esferas de vidro e outros materiais, conforme apresentado pela Figura 5.31. O valor do tensor difusividade efetiva das células unitárias para os arranjos de quadrados, cilindros e a célula de Chang apresentaram boas concordâncias com os resultados obtidos com areia, carborundum e esferas de vidro. Os valores do tensor para estes materiais são compatíveis também com os resultados obtidos por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981). Da mesma forma que Luz (2014) e Faria (2016), esta formulação numérica pode ser estendida para a resolução numérica dos problemas de fechamento da escala intermediária e macroescala.

Figura 5.31 – Resultados comparativos da difusividade efetiva entre este estudo e alguns materiais apresentados por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981).



Fonte: o autor (2017).

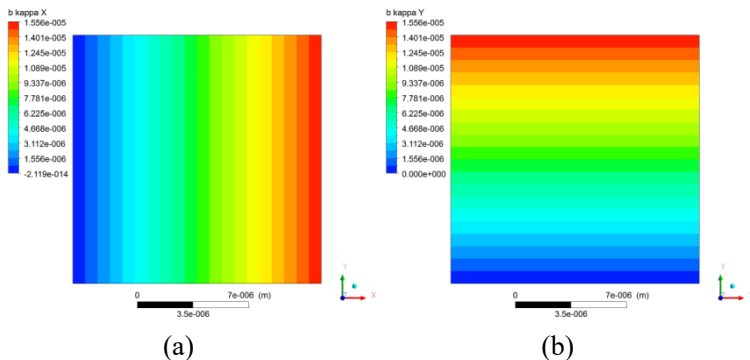
Para finalizar a análise da microescala, as Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 apresentam o campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_k$ ” da equação da energia na fase sólida para os arranjos de quadrados, cilindros e esferas. Fica evidente o comportamento difusivo da variável “ $\mathbf{b}_k$ ” e de suas componentes “x” e “y” em todas as condições estudadas. O valor do tensor condutividade efetiva para estas condições sempre irá depender das características do material sólido contido no meio poroso em estudo,

mas o valor do tensor adimensionalizado é quase uma constante, se o tamanho da parte sólida for mantida constante, independente da geometria a ser estudada, conforme a Equação (5.11).

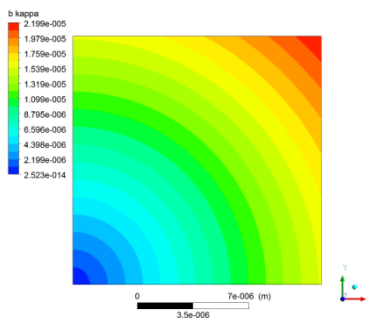
$$\frac{\mathbf{K}_{eff,\kappa}|_{\gamma\kappa}}{k_\kappa} = \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\kappa dA \right) \quad (5.11)$$

Para o arranjo de quadrados o valor do tensor adimensionalizado ficou na ordem de 1,999621, para o arranjo de cilindros na ordem de 1,999521 e para o arranjo de esferas na ordem de 1,996650. Na escala intermediária deste estudo, foi realizada uma análise mais detalhada a respeito da influência das características da fase sólida e fluida no comportamento do valor do tensor condutividade efetiva. Segundo Davarzani *et al.* (2010), pode-se tratar o problema de fechamento de microescala da mesma forma que o problema de fechamento para a macroescala, ou seja, pode-se acoplar as fases sólida e fluida, da mesma forma que foi realizada neste estudo. Portanto, pode-se tratar isto como um trabalho futuro para a microescala.

Figura 5.32 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $\mathbf{b}_\kappa$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ” e “ $b_{\kappa,y}$ ” para a fase  $\kappa$  do arranjo de quadrados.



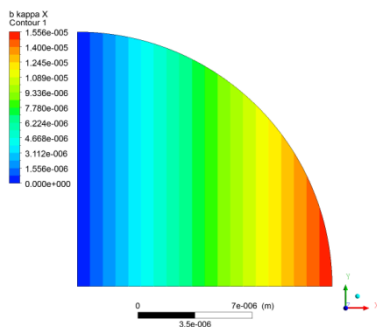




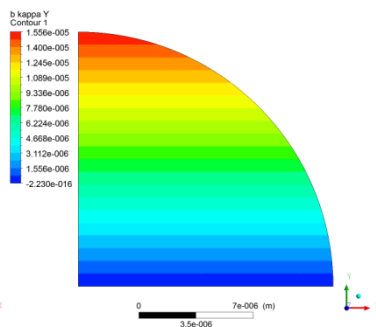
(c)

Fonte: o autor (2017).

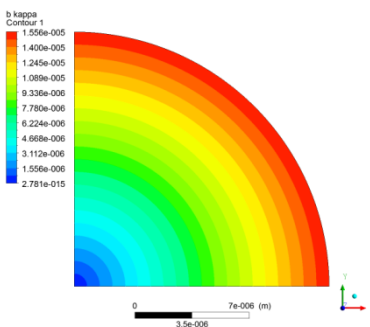
Figura 5.33 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $b_{\kappa}$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ” e “ $b_{\kappa,y}$ ” para a fase  $\kappa$  do arranjo de cilindros.



(a)



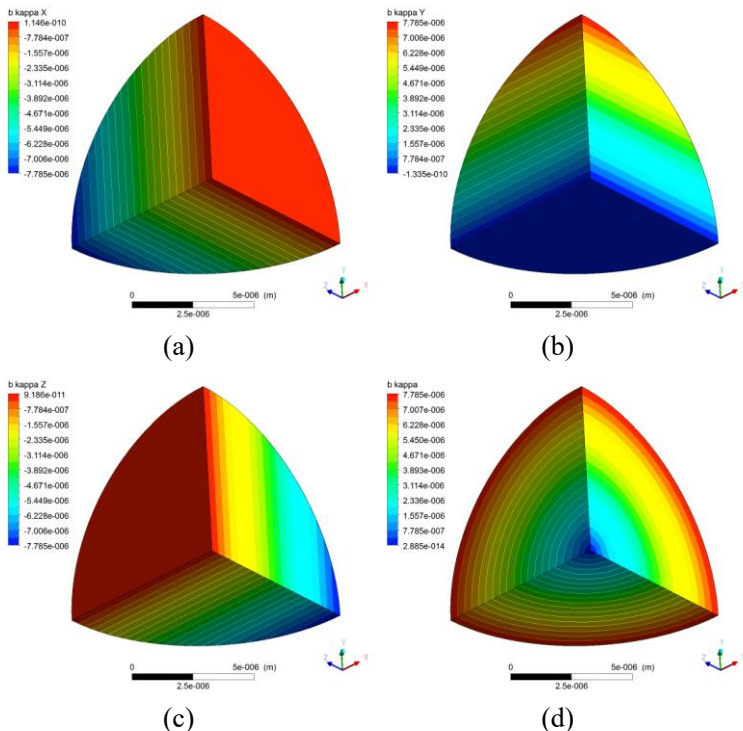
(b)



(c)

Fonte: o autor (2017)

Figura 5.34 – Resultados do campo da magnitude da variável vetorial “ $b_{\kappa}$ ” e de suas componentes “ $b_{\kappa,x}$ ”, “ $b_{\kappa,y}$ ” e “ $b_{\kappa,z}$ ” para a fase  $\kappa$  do arranjo de esferas.



Fonte: o autor (2017).

### 5.3 SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DE FECHAMENTO DA ESCALA INTERMEDIÁRIA

Neste subcapítulo serão apresentadas as soluções dos problemas de fechamento da escala intermediária, em que esta corresponde aos grãos de pó atomizado contidas dentro de uma placa cerâmica para revestimento. O problema continua sendo a desgaseificação de um material cerâmico de comportamento difusivo com reação química, já que a desgaseificação ocorre em todas as direções do material cerâmico.

Durante a modelagem matemática aplicando o método da média no volume, foram encontradas duas equações governantes para a fase fluida (Fase  $\beta$ ) e outras duas equações governantes para a fase sólida (Região  $\sigma$ ) de um grão de pó atomizado. A equação governante para a fase sólida carrega as informações físicas da microescala através dos tensores difusividade efetiva e condutividade efetiva, já que estão sendo resolvidas simultaneamente as equações da espécie química e da energia. Assim, foram obtidos 4 problemas de fechamento para as equações provenientes da espécie química e mais 4 problemas de fechamento para as equações provenientes da energia.

Nesta etapa do estudo tem-se a necessidade de encontrar a solução das variáveis de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ”, “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ”, “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ”, “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ”, “ $s_\beta$ ”, “ $s_\sigma$ ”, “ $\psi_\beta$ ” e “ $\psi_\sigma$ ”, que fazem parte da solução proposta pelo método da superposição, dadas pelas Equações (3.2.131), (3.2.132), (3.2.133) e (3.2.134). Suas soluções serão inseridas nas equações governantes da concentração média intrínseca e na temperatura média intrínseca da escala intermediária. De acordo com o descrito e verificado na modelagem matemática, os problemas de fechamento para as constantes “ $\psi_\beta$ ” e “ $\psi_\sigma$ ” não necessitam ser resolvidos para ambas equações governantes (espécie química e energia), pois não passarão no filtro. Portanto, serão resolvidos apenas os Problemas I, II e III para a equação da espécie química e para a equação da energia, conforme os conjuntos de equações definidos no Capítulo 3.

A solução do campo das variáveis de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ”, “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ”, “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ”, “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ”, “ $s_\beta$ ”, “ $s_\sigma$ ”, para a escala intermediária permite o cálculo dos tensores de difusividade efetiva ( $\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^*$ ,  $\mathbf{D}_{H_2O,\beta\sigma}^*$ ,  $\mathbf{D}_{KA,\sigma\sigma}$ , e  $\mathbf{D}_{KA,\sigma\beta}$ ) e coeficiente convectivo de transferência de massa ( $k_t$ ) da partícula de pó atomizado, de acordo com as Equações (3.2.203), (3.2.204), (3.2.210), (3.2.211), (3.2.208) e (3.2.215).

$$\mathbf{D}_{H_2O,\beta\beta}^* = D_\beta \varepsilon_\beta \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{H_2O,\beta\beta} dA \right) \quad (3.2.203)$$

$$\mathbf{D}_{H_2O,\beta\sigma}^* = D_\beta \varepsilon_\beta \left( \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{H_2O,\beta\sigma} dA \right) \quad (3.2.204)$$

$$\mathbf{D}_{KA,\sigma\sigma} = \varepsilon_\sigma \varepsilon_\kappa D_{eff,KA} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{KA,\sigma\sigma} dA \right) \quad (3.2.210)$$

$$\mathbf{D}_{KA}|_{\sigma\beta} = \varepsilon_\sigma \varepsilon_\kappa D_{eff,KA}|_{\gamma\kappa} \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{KA,\sigma\beta} dA \right) \quad (3.2.211)$$

$$\mathbf{a}_v|_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla s_{H_2O,\beta} dA \quad (3.2.208)$$

$$\mathbf{a}_v|_{\beta\sigma} \mathbf{k}_t = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla s_{H_2O,\sigma} dA \quad (3.2.215)$$

A solução do campo das variáveis de fechamento também permite o cálculo dos tensores condutividade efetiva ( $\mathbf{K}_{\beta\beta}$ ,  $\mathbf{K}_{\beta\sigma}$ ,  $\mathbf{K}_{\sigma\sigma}$  e  $\mathbf{K}_{\sigma\beta}$ ) e coeficiente convectivo de transferência de calor (h) da partícula de pó atomizado, de acordo com as Equações (3.2.186), (3.2.187), (3.2.196), (3.2.197), (3.2.191) e (3.2.201).

$$\mathbf{K}_{\beta\beta} = k_\beta \left( \varepsilon_\beta \mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta\beta} dA \right) \quad (3.2.186)$$

$$\mathbf{K}_{\beta\sigma} = k_\beta \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta\sigma} dA \right) \quad (3.2.187)$$

$$\mathbf{K}_{\sigma\sigma} = \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \varepsilon_\sigma \mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dA \right) \quad (3.2.196)$$

$$\mathbf{K}_{\sigma\beta} = \mathbf{k}_\sigma \cdot \left( \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma\beta} dA \right) \quad (3.2.197)$$

$$\mathbf{a}_v|_{\beta\sigma} \mathbf{h} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot k_\beta \nabla s_\beta dA \quad (3.2.191)$$

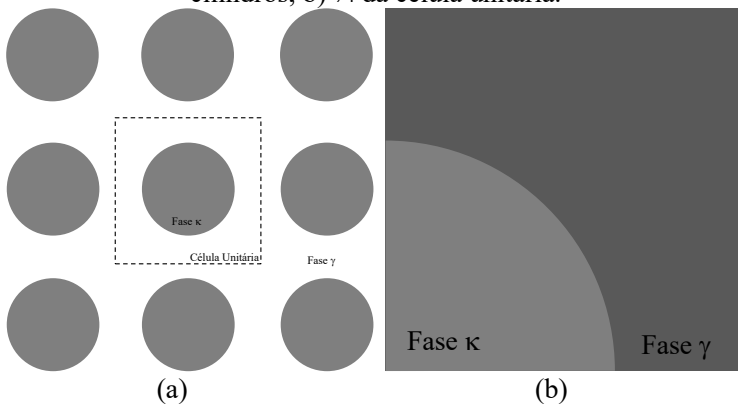
$$\mathbf{a}_v|_{\sigma\beta} \mathbf{h} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{k}_\sigma \nabla s_\sigma dA \quad (3.2.201)$$

Os demais agrupamentos contidos podem ser descartados para problemas difusivos em células unitárias simétricas de acordo com a análise feita por Quintard e Whitaker (1993a) e os problemas de fechamento devem ser resolvidos de maneira em que as fases sólida e

fluida fiquem acopladas, em função das condições de contorno que foram impostas para cada conjunto de problemas. Esta condição também pode ser utilizada para os agrupamentos do transporte da espécie química.

Para determinar o campo das variáveis de fechamento e determinar os valores dos tensores difusividade e condutividade efetiva e o coeficientes de transferência de massa e calor, foi utilizado um arranjo bidimensional de cilindros, o mesmo utilizado por Quintard e Whitaker (1993a), conforme demonstrado pela Figura 5.35, mas para a resolução foi adotado apenas  $\frac{1}{4}$  da célula unitária pela condição de simetria e periodicidade.

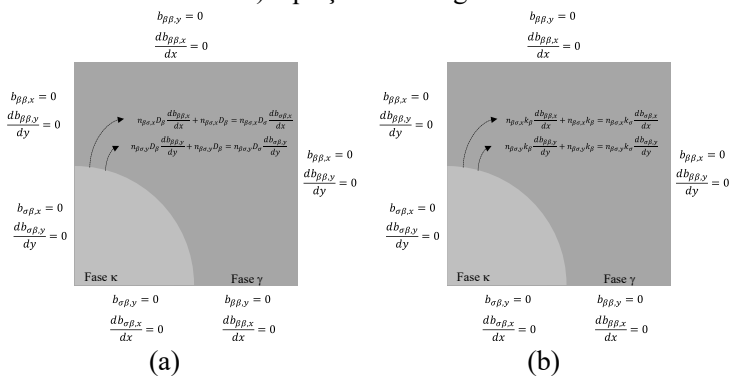
Figura 5.35 – Célula unitária utilizada para determinar os campos das variáveis de fechamento: a) célula unitária de arranjo bidimensional de cilindros; b)  $\frac{1}{4}$  da célula unitária.



Fonte: o autor (2017).

As condições de contorno para o Problema I das equações da espécie química e da energia foram distribuídas de acordo com o exposto pela Figura 5.36 e pode ser aplicada para os outros problemas de fechamento, fazendo as devidas alterações das variáveis de fechamento, das propriedades físicas e das condições de contorno na interface  $\beta$ - $\sigma$ .

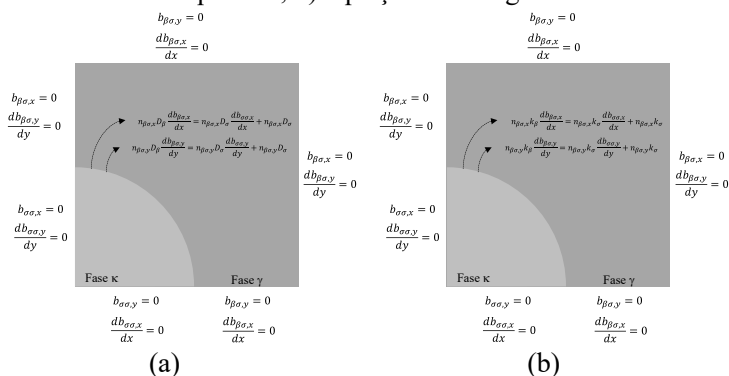
Figura 5.36 – Distribuição das condições de contorno para os Problemas I de fechamento da escala intermediária: a) equação da espécie química; b) equação da energia.



Fonte: o autor (2017).

Logo, pode-se também distribuir as condições de contorno para os Problemas II de fechamento das equações da espécie química e energia, conforme mostrado pela Figura 5.37.

Figura 5.37 – Distribuição das condições de contorno para os Problemas II de fechamento da escala intermediária: a) equação da espécie química; b) equação da energia.

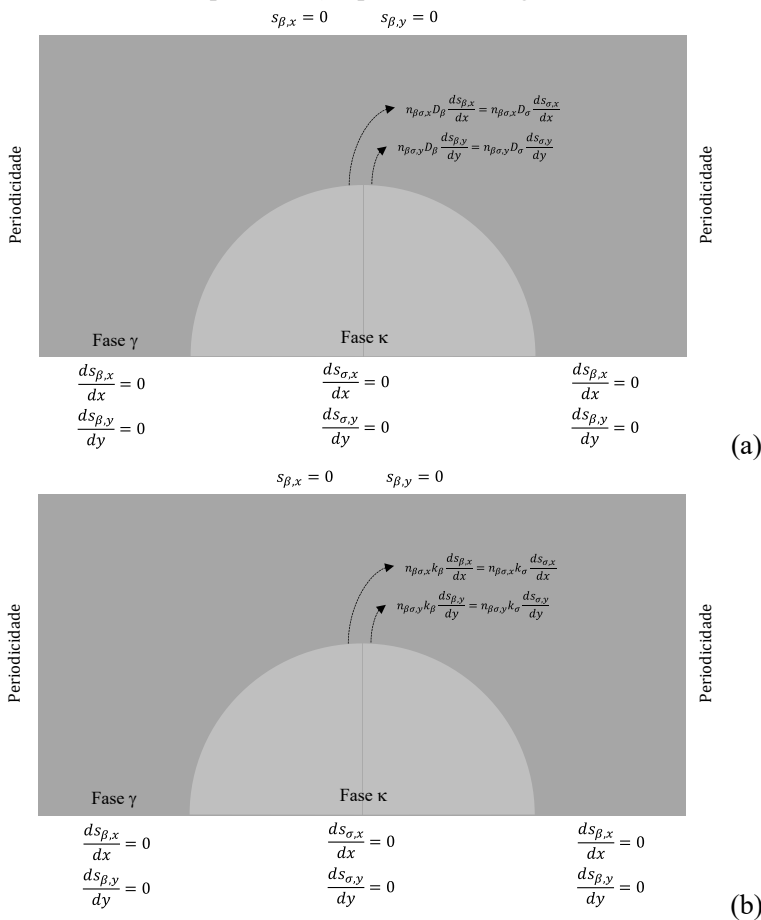


Fonte: o autor (2017).

Para a análise dos Problemas III de fechamento que envolvem as variáveis escalares “ $s_{\beta}$ ” e “ $s_{\sigma}$ ” das equações da espécie química e da energia foi utilizado  $\frac{1}{2}$  da geometria da célula unitária mostrada pela

Figura 5.35a. A solução deste problema só foi possível com a utilização de uma condição de periodicidade na extremidade da fase fluida. Esta nova distribuição das condições de contorno está apresentada na Figura 5.38.

Figura 5.38 – Distribuição das condições de contorno para os Problemas III de fechamento da escala intermediária: a) equação da espécie química; b) equação da energia.



Fonte: o autor (2017).

### 5.3.1 Resultados Numéricos para a Escala Intermediária

#### 5.3.1.1 Teste de Independência de Malha

Os problemas de fechamento serão resolvidos em diferentes tamanhos de malha para verificar o comportamento perante aos dados encontrados no trabalho de Quintard e Whitaker (1993a). Um comportamento esperado das variáveis de fechamento é uma variação maior na região da interface  $\beta$ - $\sigma$  e uma suavização de seu valor na região próxima as fronteiras, caracterizando um comportamento difusivo destas variáveis.

Serão utilizados como referências para este estudo as propriedades físicas das fases sólida e fluida, assim como o tamanho e porosidade da célula unitária apresentados por Quintard e Whitaker (1993a) para um arranjo de cilindros, conforme a Tabela 5.1. Apenas a porosidade foi considerada 0,60 para ser possível uma comparação com os resultados encontrados por Quintard e Whitaker (1993a).

Tabela 5.1 – Propriedades físicas e geométricas da célula unitária utilizada por Quintard e Whitaker (1993a).

Célula unitária		$l_\beta(m)$	$\varepsilon_\beta$	$L/l_\beta$
		1	0,60	10
Propriedades físicas	$k_\beta$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$k_\sigma$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$(\rho c_p)_\beta$ ( $J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ )	$(\rho c_p)_\sigma$ ( $J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ )
	1	0,01	$1.10^6$	$1.10^6$

Fonte: Quintard e Whitaker (1993a).

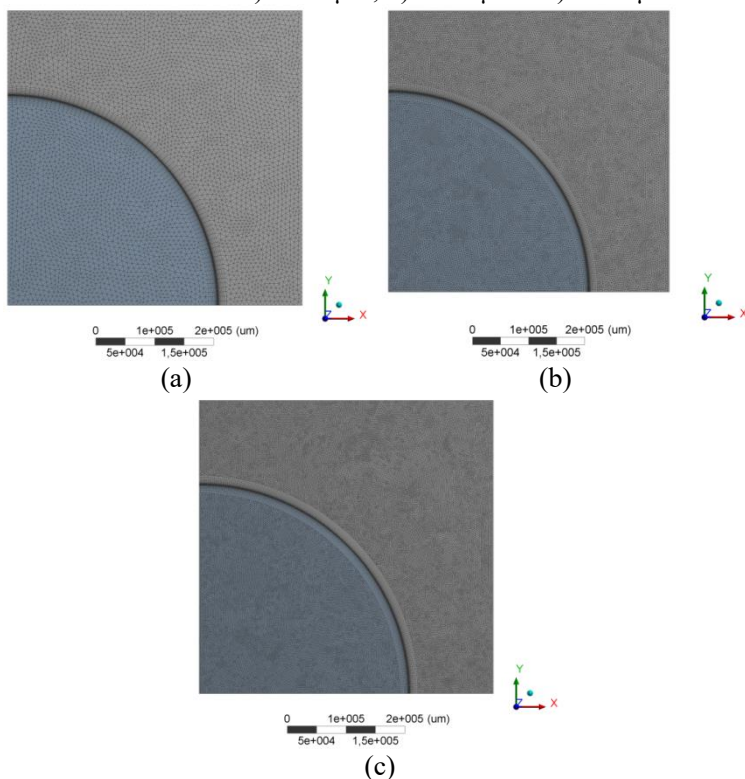
Neste teste foram realizadas 5 variações da malha computacional com tamanho dos volumes de controle de 7500  $\mu m$ , 5000  $\mu m$ , 3500  $\mu m$ , 2500  $\mu m$  e 2000  $\mu m$ . A Figura 5.39 apresenta as variações destas malhas computacionais que foram utilizadas para a análise dos Problemas I e II.

A análise de independência de malha foi realizada calculando o valor dos tensores condutividade efetiva  $K_{\beta\beta}$  e  $K_{\sigma\beta}$  envolvidos com o Problema I da equação da energia para 5 variações da razão ( $\kappa$ ) entre a condutividade térmica da fase sólida ( $k_\sigma$ ) e da fase fluida ( $k_\beta$ ) e o erro percentual entre as diferentes malhas computacionais utilizadas. A Figura 5.40 apresenta os resultados dos valores do tensor condutividade efetiva da fase fluida  $K_{\beta\beta}$  em função do refino da malha computacional utilizada para seu cálculo. Nota-se o mesmo comportamento para todas as condições avaliadas, uma redução no seu valor em virtude do refino



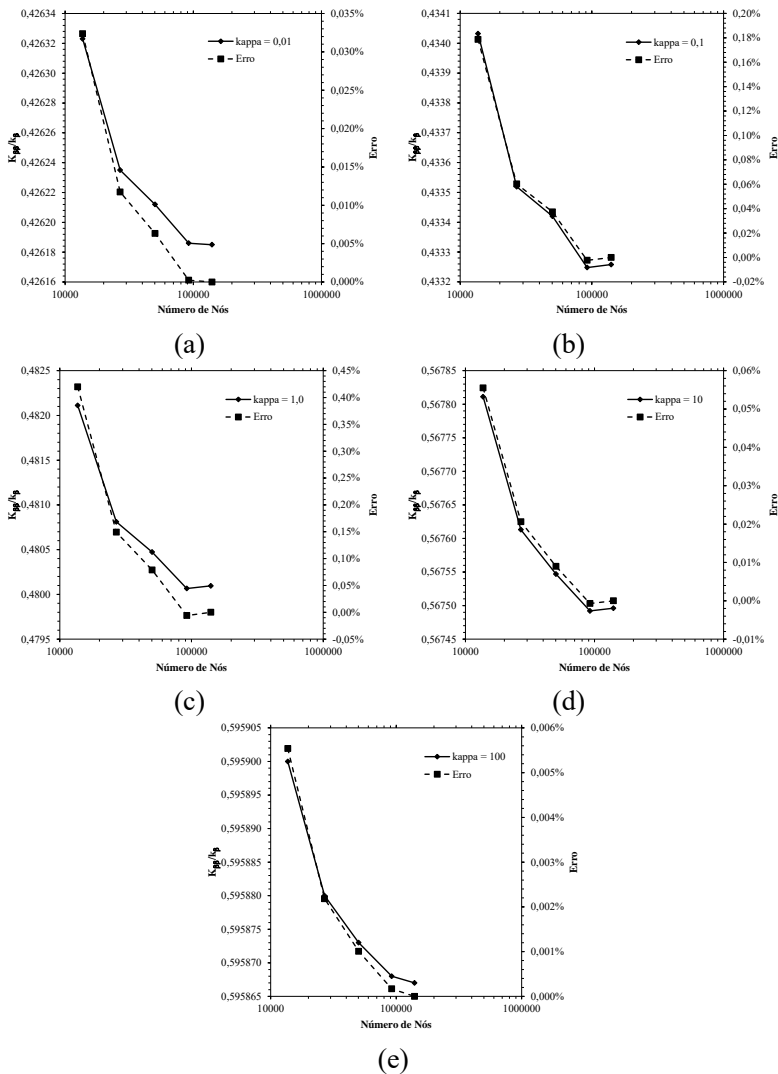
da malha computacional, o que permite obter o seu valor com maior precisão. Este refinamento da malha proporciona um aumento significativo no tempo de execução do solver. Logo, pode-se utilizar um refino melhor da malha computacional sem comprometer o valor final do tensor condutividade efetiva da fase fluida  $K_{\beta\beta}$ . Para número de nós maiores do que 100000 nós, o valor do tensor condutividade efetiva não tem alteração significativa (Figura 5.40).

Figura 5.39 – Variações do tamanho do volume de controle da malha computacional para o teste de independência de malha da escala intermediária: a) 7500  $\mu\text{m}$ ; b) 3500  $\mu\text{m}$  e c) 2500  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

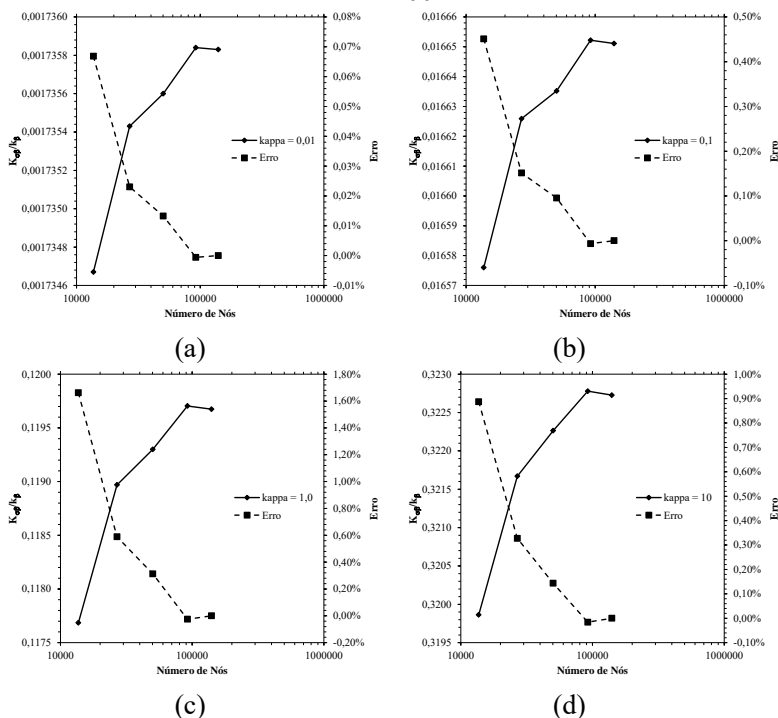
Figura 5.40 – Valores do tensor condutividade efetiva para a fase fluida,  $K_{\beta\beta}$ , para diferentes razões das condutividades térmicas e diferentes malhas computacionais: a)  $\kappa = 0,01$ ; b)  $\kappa = 0,1$ ; c)  $\kappa = 1,0$ ; d)  $\kappa = 10$  e e)  $\kappa = 100$ .

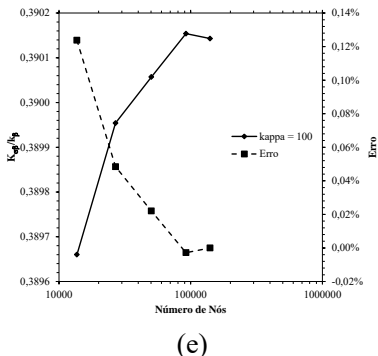


Fonte: o autor (2017).

O mesmo raciocínio é aplicado para o tensor condutividade efetiva para a fase sólida,  $K_{\sigma\beta}$ , mas, à medida que o número de nós aumenta, o valor do tensor também aumenta e para valores acima de 100000 nós, este permanece constante, conforme mostrado pela Figura 5.41.

Figura 5.41 – Valores do tensor condutividade efetiva para a fase sólida,  $K_{\sigma\beta}$ , para diferentes razões das condutividades térmicas e diferentes malhas computacionais: a)  $\kappa = 0,01$ ; b)  $\kappa = 0,1$ ; c)  $\kappa = 1,0$ ; d)  $\kappa = 10$  e  $\epsilon = 100$ .



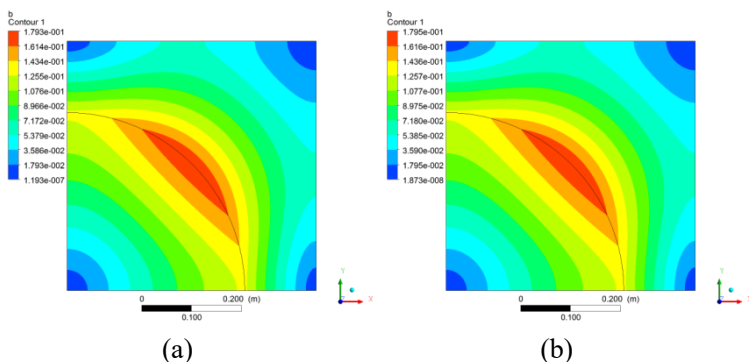


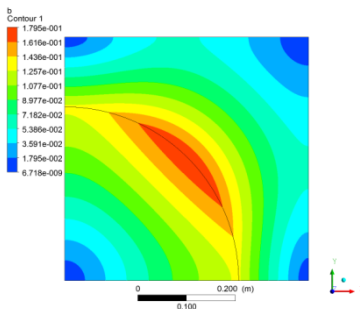
Fonte: o autor (2017).

A análise de independência de malha para os dois tensores condutividade efetiva relacionados com o problema de fechamento I apresentaram estabilidade nos seus valores para um número de nós a partir de 92138, referente ao tamanho dos volumes de controle de 2500  $\mu\text{m}$ . Este tamanho dos volumes de controle foi utilizado para determinar o valor dos tensores condutividade efetiva associados com o problema de fechamento II.

O comportamento do campo das variáveis de fechamento “ $b_{\beta\beta}$ ” e “ $b_{\sigma\beta}$ ” em relação ao refino da malha computacional também foi verificado e está mostrado na Figura 5.42 para uma razão das condutividades térmicas das fases sólida e fluida igual a 0,01.

Figura 5.42 – Comportamento do campo das variáveis de fechamento “ $b_{\beta\beta}$ ” e “ $b_{\sigma\beta}$ ” em relação ao tamanho dos volumes de controle da malha computacional para um  $\kappa = 0,01$ : a) 7500  $\mu\text{m}$ , b) 3500  $\mu\text{m}$  e c) 2500  $\mu\text{m}$ .





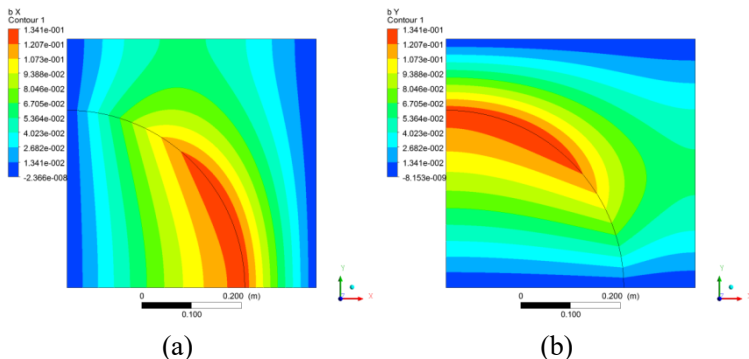
(c)

Fonte: o autor (2017).

Pode-se perceber que o comportamento do campo das variáveis de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” é pouco perceptível a influência da malha computacional em sua aparência, repetindo o comportamento visualizado pelos valores dos tensores mostrados pelas Figuras 5.40 e 5.41. O campo das variáveis de fechamento caracteriza um comportamento bem difusivo, reproduzindo a característica do problema físico estudado.

A Figura 5.43 mostra o comportamento do campo das componentes “x” e “y” das variáveis de fechamento. Analisando o perfil encontrado para o campo das componentes “x” e “y” das variáveis de fechamento para a escala intermediária, tem-se o mesmo comportamento das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_{\gamma}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\kappa}$ ” analisadas isoladamente conforme apresentado na seção 5.2. Deixa-se como sugestão a utilização desta metodologia para uma análise mais refinada sobre a microescala.

Figura 5.43 – Comportamento do campo das componentes “x” e “y” das variáveis de fechamento para uma malha computacional com tamanho dos volumes de controle de 2500  $\mu\text{m}$ : a) Componente “x”; b) Componente “y”.

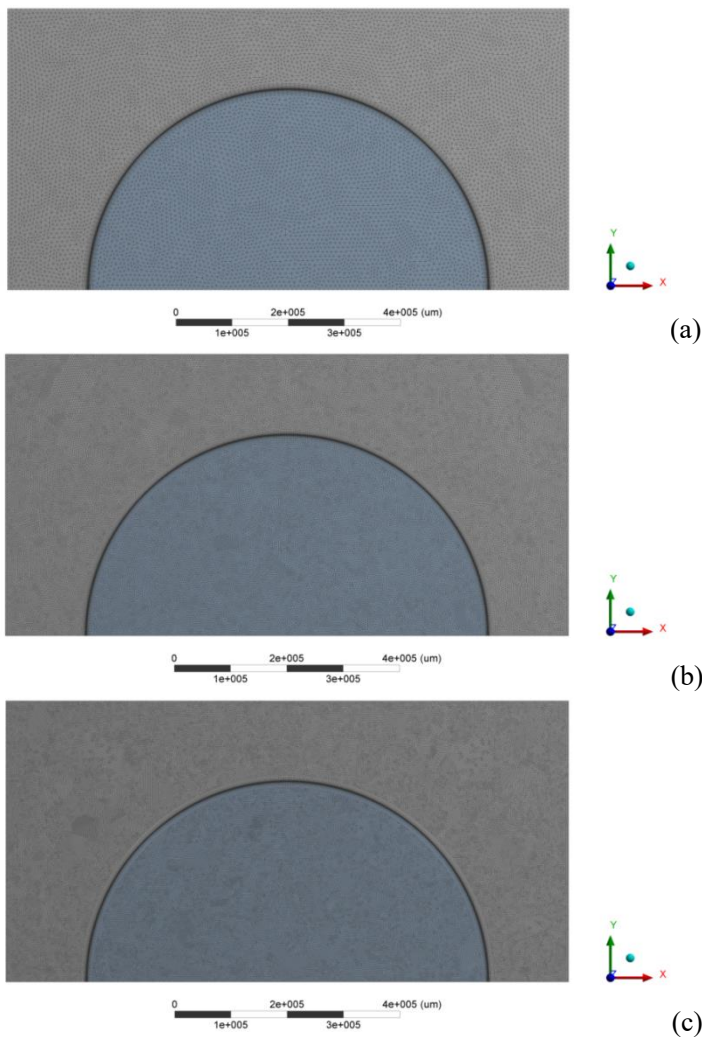


Fonte: o autor (2017).

Esta análise de independência de malha também é aplicável para a resolução do problema de fechamento II, seguindo todos os critérios utilizados para a análise do Problema I, já que a geometria da malha computacional é a mesma.

Como no Problema III aplicou-se uma condição de geometria diferente (Figura 5.44) para sua resolução, optou-se por refazer a análise de independência de malha para esta nova condição. As propriedades físicas das fases sólida e fluida e as características geométricas da célula foram as mesmas definidas pela Tabela 5.1. Os tamanhos dos volumes de controle foram de 7500  $\mu\text{m}$ , 5000  $\mu\text{m}$ , 3500  $\mu\text{m}$ , 2500  $\mu\text{m}$  e 2000  $\mu\text{m}$ . A Figura 5.44 mostra as malhas que foram utilizadas para esta análise.

Figura 5.44 – Variações do tamanho do volume de controle da malha computacional para o teste de independência de malha do Problema III da escala intermediária: a) 7500  $\mu\text{m}$ , b) 3500  $\mu\text{m}$  e c) 2500  $\mu\text{m}$ .

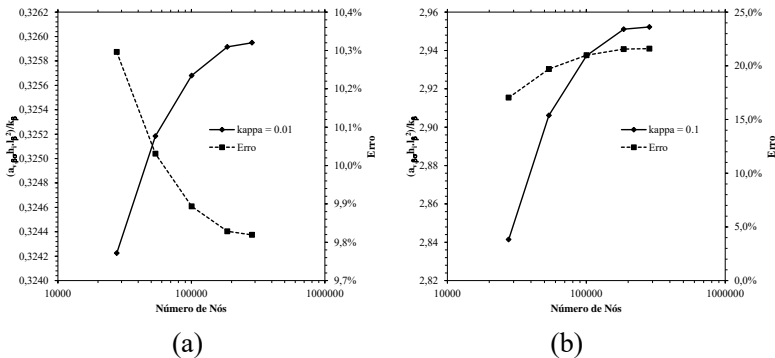


Fonte: o autor (2017).

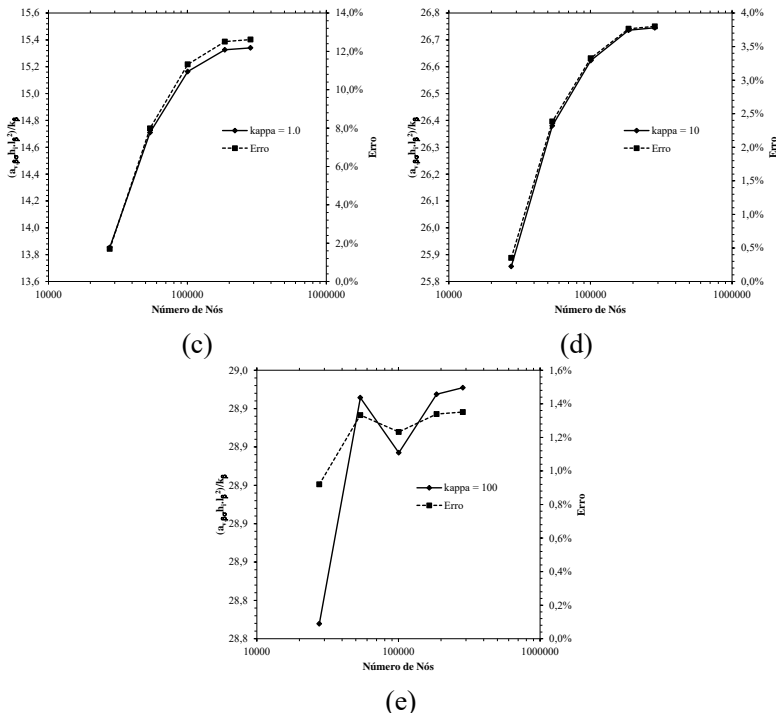
A análise de independência de malha foi realizada calculando o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção através do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2) / k_\beta$  envolvidos com o Problema III da

equação da energia para 5 variações da razão ( $\kappa$ ) entre a condutividade térmica da fase sólida ( $k_\sigma$ ) e da fase fluida ( $k_\beta$ ) e o erro percentual entre as diferentes malhas computacionais utilizadas. A Figura 5.45 apresenta os resultados dos valores do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  em função do refino da malha computacional utilizada para seu cálculo. Nota-se o mesmo comportamento para todas as condições avaliadas, um aumento no seu valor em virtude do refino da malha computacional até assumir uma condição de estabilidade. Este refinamento da malha proporciona um aumento significativo no tempo de execução do solver. Logo, pode-se utilizar um refino melhor da malha computacional sem comprometer o valor final do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$ . Para número de nós maiores do que 200000 nós, o valor do termo adimensional não tem alteração significativa.

Figura 5.45 – Valores do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  para diferentes razões das condutividades térmicas e diferentes malhas computacionais: a)  $\kappa = 0,01$ ; b)  $\kappa = 0,1$ ; c)  $\kappa = 1,0$ ; d)  $\kappa = 10$  e e)  $\kappa = 100$ .







Fonte: o autor (2017).

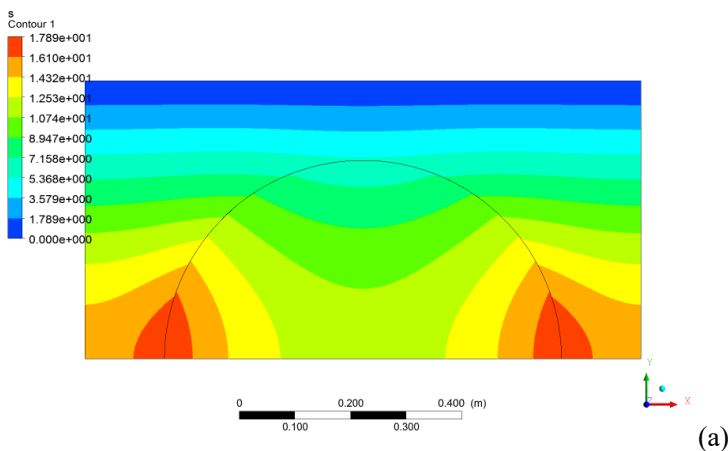
A análise de independência de malha para o problema de fechamento III apresentaram estabilidade nos seus valores para um número de nós a partir de 186096, referente ao tamanho dos volumes de controle de 2500  $\mu\text{m}$ . Este tamanho dos volumes de controle foi utilizado para determinar o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2) / k_\beta$ .

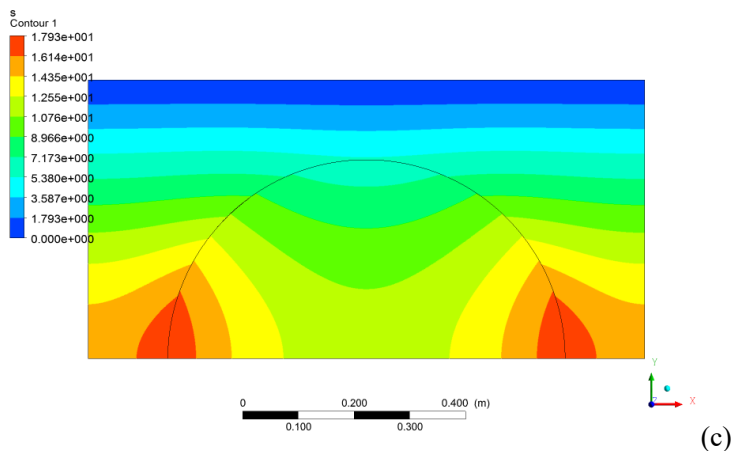
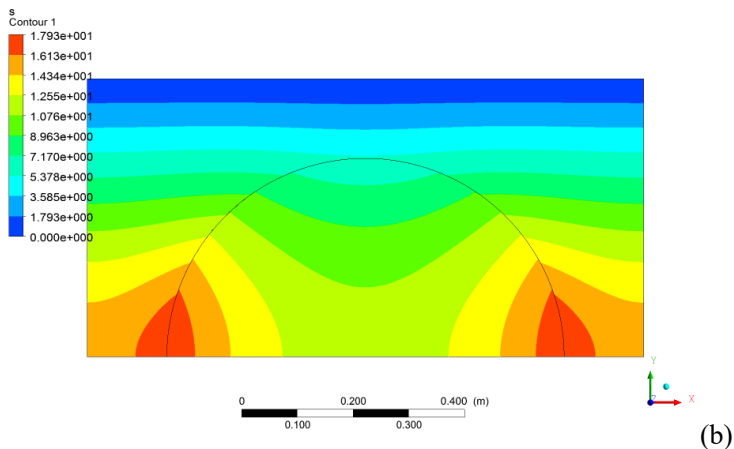
Um ponto a ser destacado na análise de independência de malha para o coeficiente de transferência de calor por convecção foi o erro apresentado para cada condição utilizada. Os valores do termo adimensional obtidos neste estudo e comparados com os valores obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) apresentaram erros relativamente elevados para valores de  $\kappa$  entre 0.01 a 1, sendo que para valores acima de 1 os erros foram diminuindo, mas a tendência dos resultados obtidos por este estudo mantém a mesma apresentada pelos autores citados. Esta relação pode ser observada pela Figura 5.45. Apesar destes erros, isto

não inviabiliza a utilização do CFX para solução dos problemas de fechamento.

O comportamento do campo do termo adimensional também foi avaliado para a razão entre as condutividades térmicas das fases sólida e fluida igual a 0,01 e porosidade 0,60 em relação ao refino da malha computacional, conforme demonstrado pela Figura 5.46. O refino da malha computacional não afeta de maneira significativa o comportamento do campo do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$ , apenas a influência da condutividade térmica da fase fluida sobre o campo do termo adimensional da fase sólida.

Figura 5.46 – Comportamento do campo do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  em relação ao tamanho dos volumes de controle da malha computacional para um  $\kappa = 0,01$ : a) 7500  $\mu\text{m}$ , b) 3500  $\mu\text{m}$  e c) 2500  $\mu\text{m}$ .





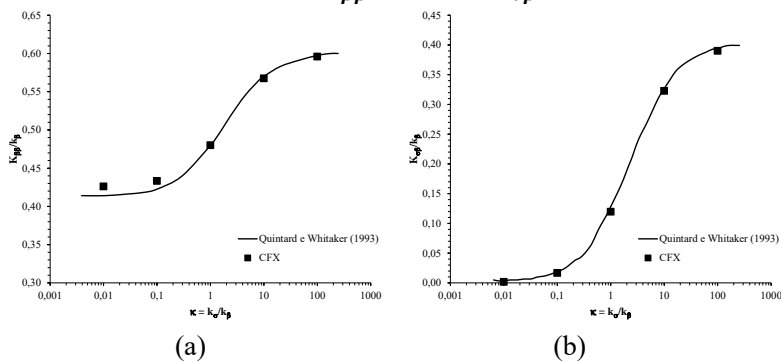
Fonte: o autor (2017).

### 5.3.1.2 Verificação dos Resultados Numéricos para a Escala Intermediária

Na análise de independência de malha foi avaliado o comportamento dos tensores condutividade efetiva em função da razão das condutividades térmicas das fases sólida e fluida para uma porosidade de 0.6, conforme apresentado na Figura 5.47. Verifica-se que os valores dos tensores calculados neste estudo tem uma boa concordância com os resultados apresentados por Quintard e Whitaker (1993a). Para “ $\kappa$ ” igual a 0,01, o valor do tensor condutividade efetiva

da fase fluida ( $K_{\beta\beta}$ ) apresentou uma diferença de 2,92% e para “ $\kappa$ ” igual a 0,1, o valor calculado por este estudo ficou com uma diferença de 2,53% em relação aos valores obtidos por Quintard e Whitaker (1993a). Apesar da diferença, nota-se que à medida que o valor de “ $\kappa$ ” aumenta, a diferença vai diminuindo, demonstrando que a metodologia utilizada para a resolução do problema de fechamento é adequada para este estudo. Esta ótima correlação pode ser verificada pelos parâmetros  $R^2$ , valor-p e fator F que apresentaram os valores de 0,9986,  $2.1 \cdot 10^{-5}$  e 2225. Já para o tensor condutividade efetiva associado à fase sólida,  $K_{\sigma\beta}$ , tem-se uma ótima correlação dos valores obtidos por Quintard e Whitaker (1993a), podendo ser comprovado pelos parâmetros  $R^2$ , valor-p e fator F que apresentaram os valores iguais a 0,9997,  $1.66 \cdot 10^{-6}$  e 12091.

Figura 5.47 – Comparativo dos valores dos tensores condutividade efetiva obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo: a) tensor  $K_{\beta\beta}$ ; b) tensor  $K_{\sigma\beta}$ .

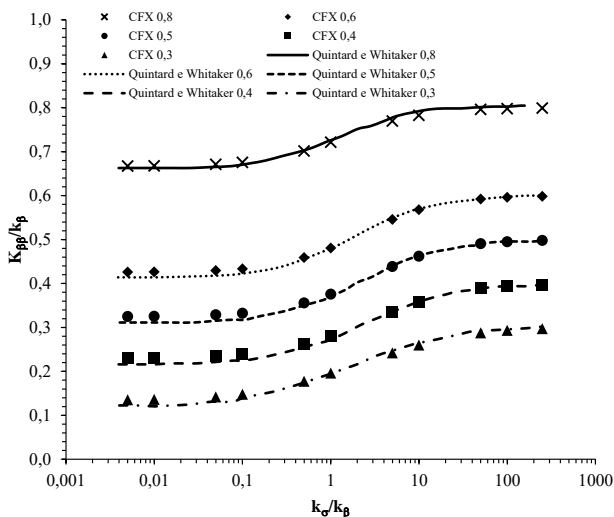


Fonte: o autor (2017).

Para verificar a influência da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) sobre os tensores condutividade efetiva e do coeficiente de transferência de calor foram utilizados os valores de porosidade de 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8, sendo os mesmos utilizados por Quintard e Whitaker (1993a). Foram adotados os mesmos dados apresentados na Tabela 5.1, ou seja, foram mantidas as características da célula unitária e as propriedades físicas das fases. O tamanho dos volumes de controle da célula unitária utilizado foi de 2500  $\mu\text{m}$ . A Figura 5.48 apresenta os resultados do tensor condutividade efetiva para a fase fluida,  $K_{\beta\beta}$ , em função da porosidade e da razão entre as condutividades térmicas das fases sólidas

e fluidas para o Problema I. Nota-se que os resultados do tensor condutividade efetiva tem boa concordância com os resultados obtidos por Quintard e Whitaker (1993a), ou seja, para valores de “ $\kappa$ ” muito maiores do que 1, o tensor condutividade efetiva tende a uma constante, o que para problemas de transferência de calor entre fluido e sólido é muito comum. Isto confirma que através da metodologia utilizada neste estudo é possível resolver os problemas de fechamento utilizando o software comercial.

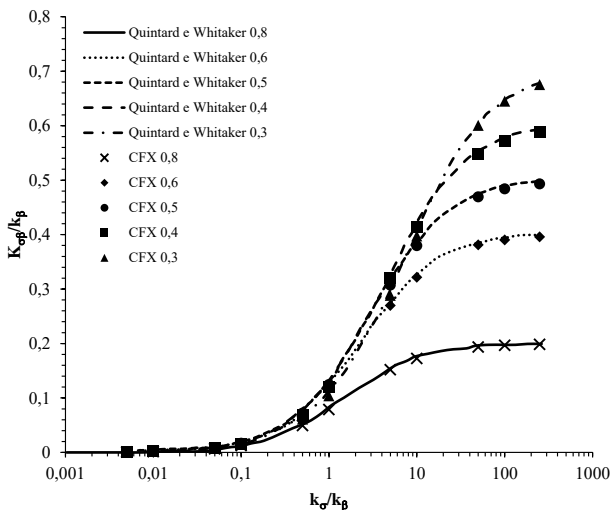
Figura 5.48 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase fluida,  $K_{\beta\beta}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo.



Fonte: o autor (2017).

Os resultados obtidos por este estudo para os valores do tensor condutividade efetiva da fase sólida,  $K_{\sigma\beta}$ , também demonstraram uma boa concordância com os resultados obtidos por Quintard e Whitaker (1993a), conforme a Figura 5.49.

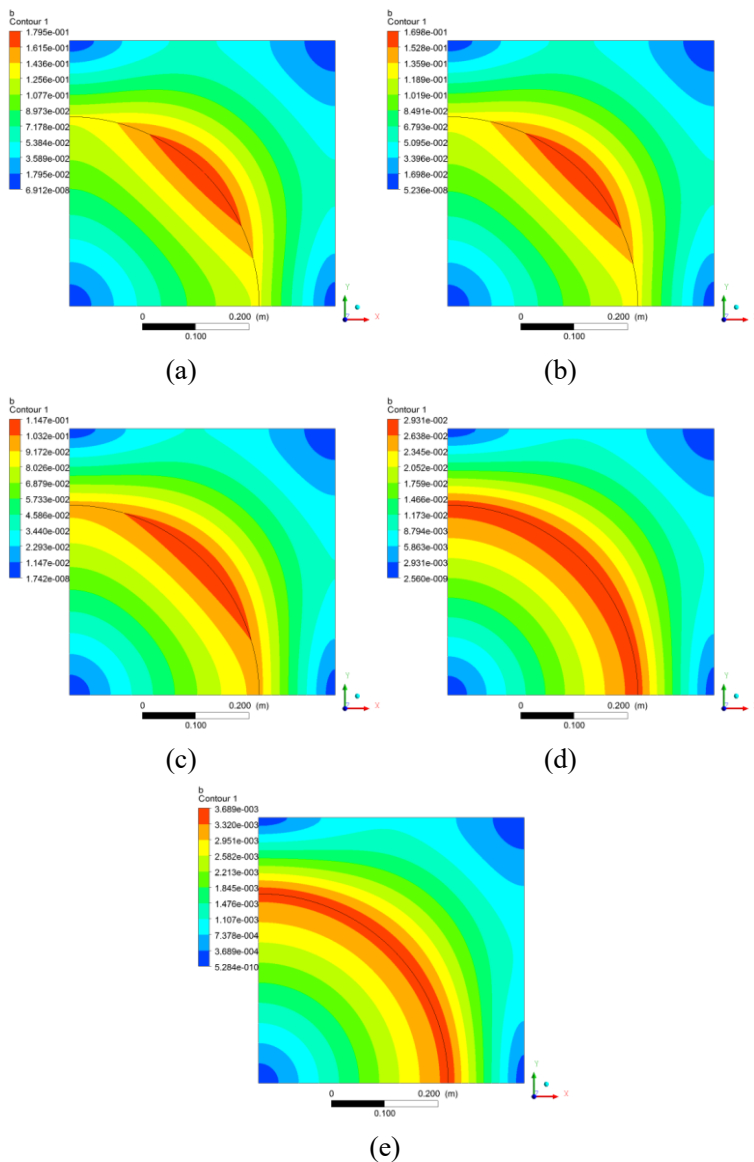
Figura 5.49 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase sólida,  $K_{\sigma\beta}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo.



Fonte: o autor (2017).

Através desta validação, permite-se obter os comportamentos do campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” e de suas componentes “x” e “y” para 5 valores da razão ( $\kappa$ ) entre as condutividades térmicas das fases sólida e fluida, conforme as Figuras 5.50 e 5.51. Fica evidente através da análise que, à medida que há um aumento no valor da condutividade térmica da fase sólida, o caráter difusivo do problema física é cada vez mais evidente. Nota-se que o campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” passa a influenciar o comportamento do campo da variável vetorial “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” a partir do momento em que o valor da razão entre as condutividades térmicas das fases sólida e fluida é maior do que 1. Isto pode ser observado claramente pelos campos apresentados nas Figuras 5.50c, 5.50d e 5.50e.

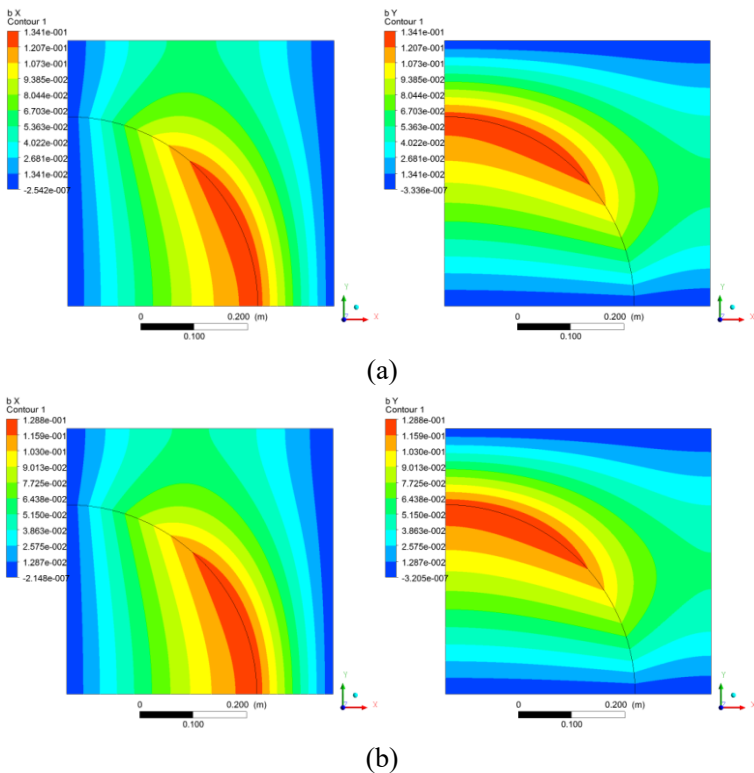
Figura 5.50 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $b_{\beta\beta}$ ” e “ $b_{\sigma\beta}$ ” para diferentes valores de  $k_{\sigma}/k_{\beta}$  para uma porosidade de 0,60: a)  $\kappa = 0.01$ ; b)  $\kappa = 0.1$ ; c)  $\kappa = 1$ ; d)  $\kappa = 10$ ; e e)  $\kappa = 100$ .



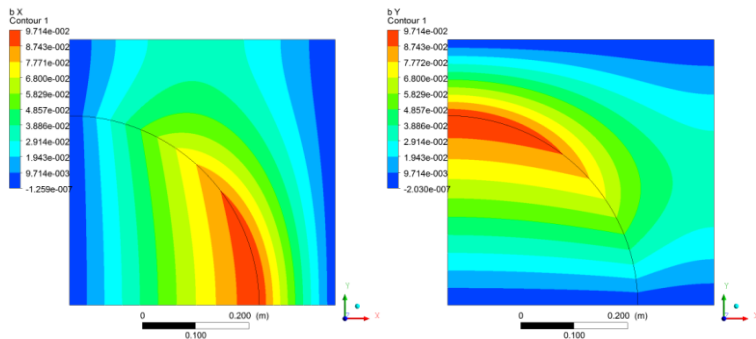
Fonte: o autor (2017).

Da mesma forma, os campos das componentes “x” e “y” também são influenciados pela condutividade térmica da fase sólida, demonstrando que para valores elevados da razão  $k_{\sigma}/k_{\beta}$ , a característica difusiva do problema é ainda mais evidente.

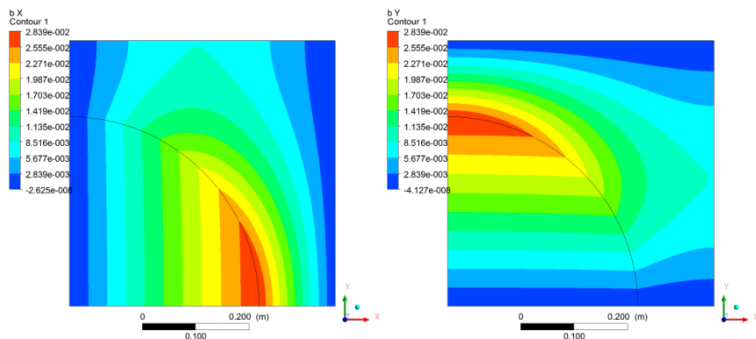
Figura 5.51 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” das componentes “x” e “y” com diferentes valores de  $k_{\sigma}/k_{\beta}$  para uma porosidade de 0,60: a)  $\kappa = 0.01$ ; b)  $\kappa = 0.1$ ; c)  $\kappa = 1$ ; d)  $\kappa = 10$ ; e e)  $\kappa = 100$ .



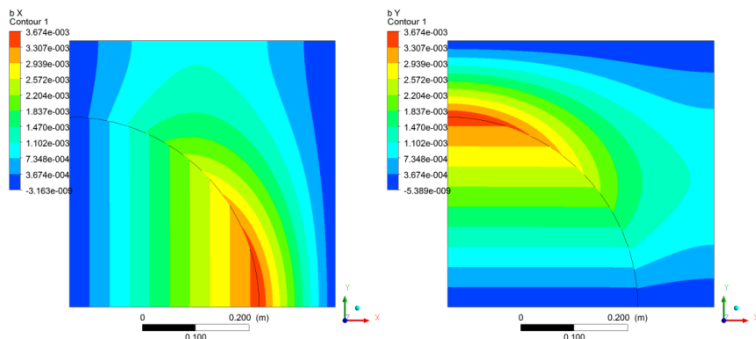




(c)



(d)



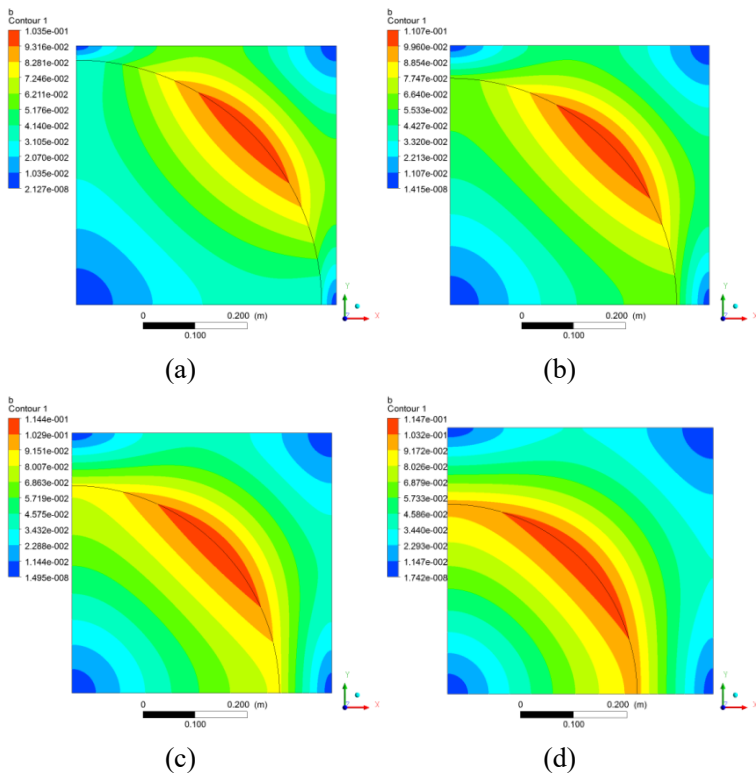
(e)

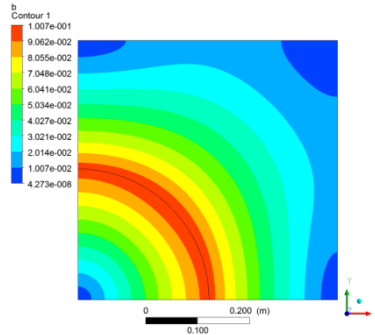
Fonte: o autor (2017).

O efeito da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) também é observado sobre o comportamento do campo das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e

“ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ”, conforme a Figura 5.52 para valores de porosidade de 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8. Estes campos foram obtidos para uma razão das condutividades térmicas das fases sólida e fluida igual a 1, pois é o momento de início da influência entre os campos.

Figura 5.52 – Efeito da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) sobre o campo das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ ” para  $(k_\sigma/k_\beta) = 1$ : a)  $\varepsilon_\beta = 0,3$ ; b)  $\varepsilon_\beta = 0,4$ ; c)  $\varepsilon_\beta = 0,5$ ; d)  $\varepsilon_\beta = 0,6$ ; e)  $\varepsilon_\beta = 0,8$ .





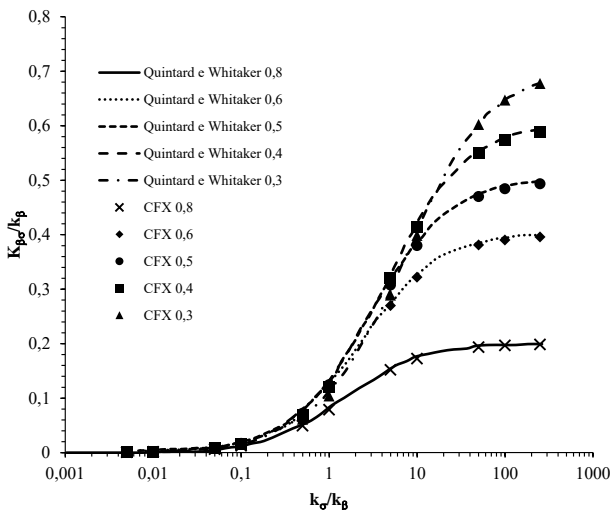
(e)

Fonte: o autor (2017).

Seguindo a análise dos problemas de fechamento, o Problema II é referente aos tensores condutividade efetiva,  $\mathbf{K}_{\beta\sigma}$  e  $\mathbf{K}_{\sigma\sigma}$ , relacionados à fase fluida e sólida, respectivamente. Os dados necessários para esta avaliação são os mesmos apresentados na Tabela 5.1, ou seja, foram mantidas as características da célula unitária e as propriedades físicas das fases. O tamanho dos volumes de controle da célula unitária utilizado foi de 2500  $\mu\text{m}$ . A Figura 5.53 apresenta os resultados do tensor condutividade efetiva para a fase fluida em função da porosidade e da razão entre as condutividades térmicas das fases sólidas e fluidas para o Problema II.

Os resultados apresentados pela Figura 5.53 evidenciam uma igualdade aos obtidos para o tensor condutividade efetiva da fase sólida,  $\mathbf{K}_{\sigma\beta}$ , referentes ao Problema I e têm uma boa concordância com os resultados obtidos por Quintard e Whitaker (1993). Esta igualdade confirma a análise realizada pelos autores através de 3 teoremas para obter a forma fechada das equações médias das fases sólida e fluida, ou seja,  $\mathbf{K}_{\sigma\beta} = \mathbf{K}_{\beta\sigma}$ .

Figura 5.53 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase fluida,  $K_{\beta\sigma}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para o Problema II.

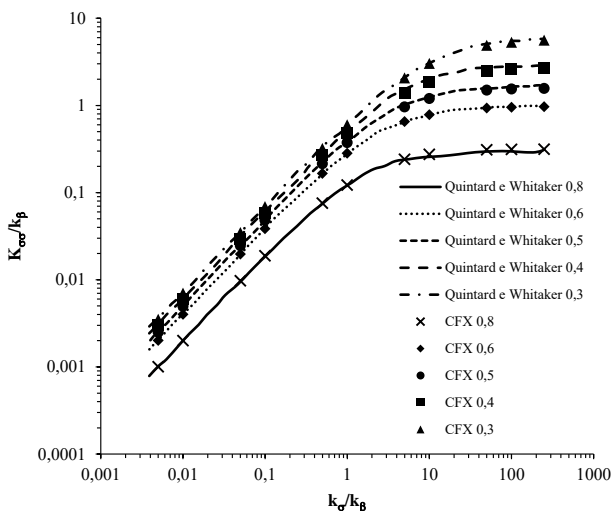


Fonte: o autor (2017).

A resolução do Problema II também permitiu determinar o efeito da porosidade e da razão  $k_{\sigma}/k_{\beta}$  para o cálculo do tensor condutividade efetiva para a fase sólida,  $K_{\sigma\sigma}$ , conforme pode ser observado pela Figura 5.54.

Nota-se que o valor deste tensor aumenta à medida que aumenta a razão  $k_{\sigma}/k_{\beta}$  para valores até 1. A partir deste valor, o tensor tende a assumir valores constantes, ou seja, a condutividade térmica da fase fluida tem uma influência pouco significativa em relação ao efeito da condutividade térmica da fase sólida. Desta forma, todo o transporte de energia por condução dá-se através da fase sólida do material poroso.

Figura 5.54 – Comparação do tensor condutividade efetiva da fase sólida,  $K_{\sigma\sigma}$ , obtido por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para o Problema II.

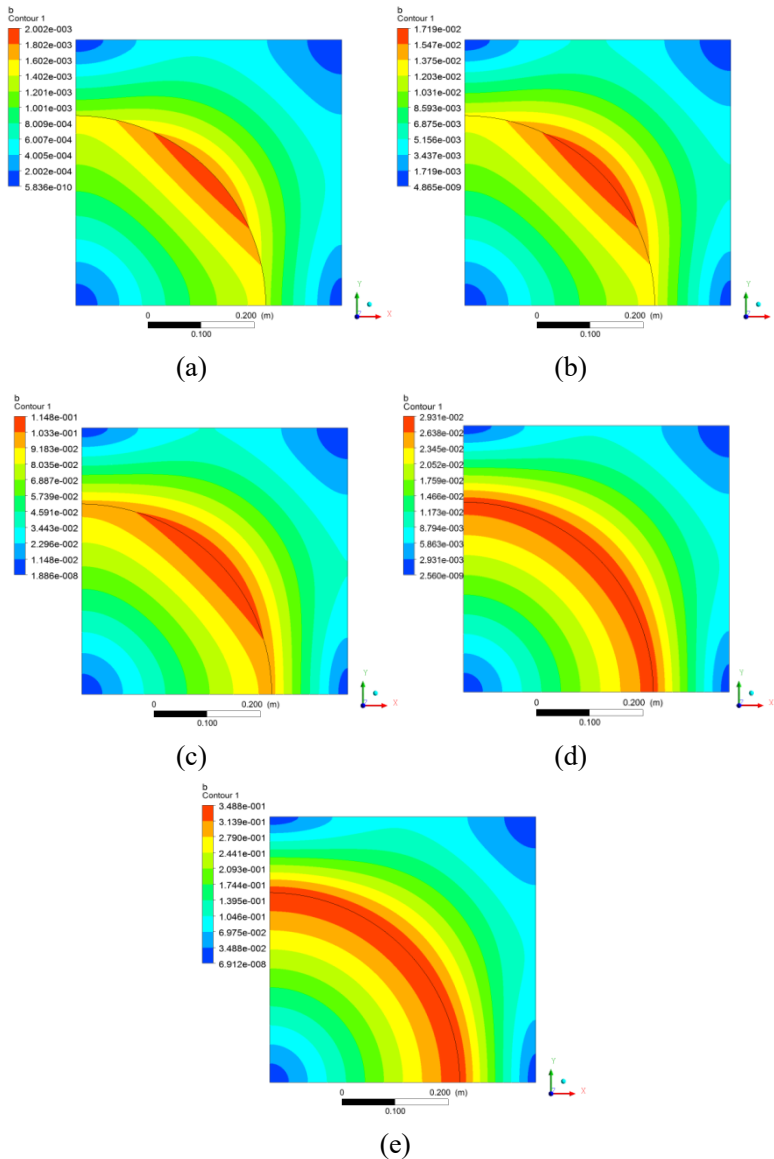


Fonte: o autor (2017).

Para finalizar a análise do problema de fechamento II o comportamento do campo das variáveis vetoriais de fechamento associadas a este problema, “ $b_{\beta\sigma}$ ” e “ $b_{\sigma\sigma}$ ” e de suas componentes “x” e “y” foi avaliado conforme mostrado pela Figura 5.55.

O campo das variáveis vetoriais de fechamento para o Problema II apresentou o mesmo comportamento observado para as variáveis do Problema I. Até uma razão de condutividades térmicas entre as fases sólida e fluida igual a 0,1 tem-se uma influência das propriedades da fase fluida. À medida que o valor desta razão aumenta, nota-se um domínio mais marcante da condução de calor na fase sólida, influenciando diretamente no comportamento do campo da variável de fechamento para a fase fluida.

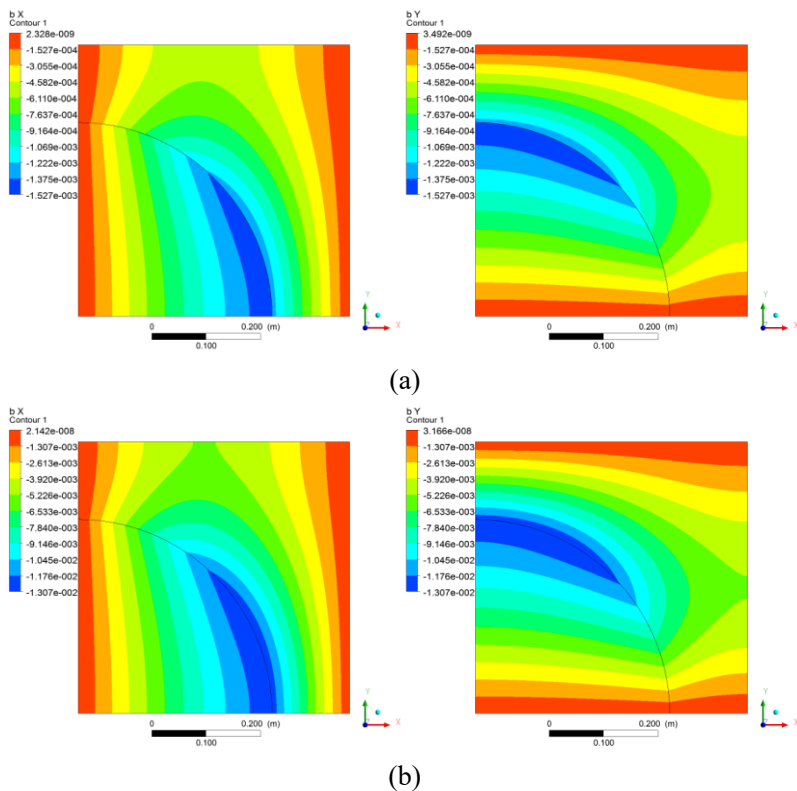
Figura 5.55 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ” para diferentes valores de  $k_{\sigma}/k_{\beta}$  para uma porosidade de 0,60: a)  $\kappa = 0,01$ ; b)  $\kappa = 0,1$ ; c)  $\kappa = 1$ ; d)  $\kappa = 10$ ; e)  $\kappa = 100$ .

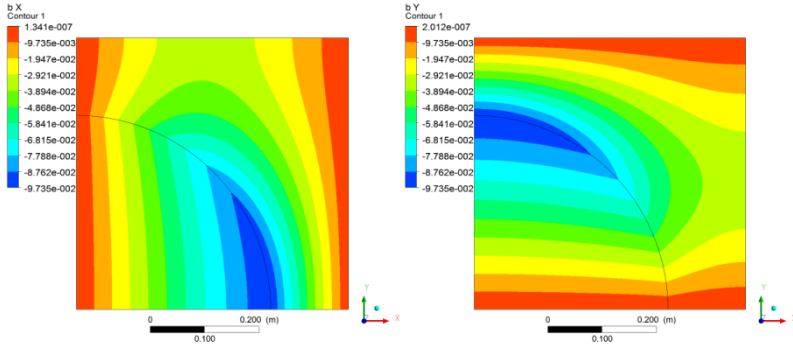


Fonte: o autor (2017).

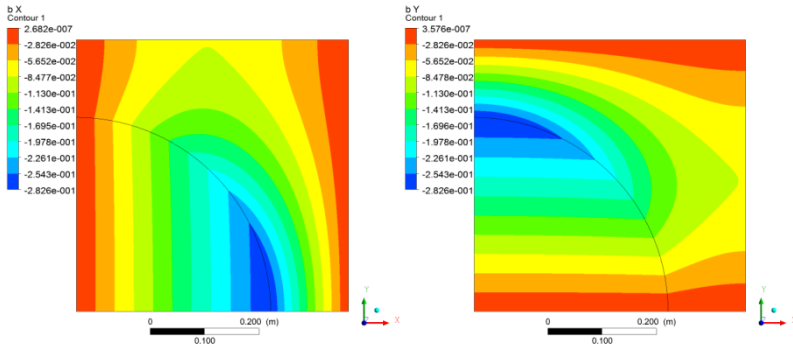
O efeito na transferência de calor por condução entre as fases também é observado nos campos das componentes “x” e “y” das variáveis de fechamento, conforme a Figura 5.56.

Figura 5.56 – Campo das variáveis vetoriais de fechamento “ $b_{\beta\sigma}$ ” e “ $b_{\sigma\sigma}$ ” das componentes “x” e “y” com diferentes valores de  $k_{\sigma}/k_{\beta}$  para uma porosidade de 0,60: a)  $\kappa = 0,01$ ; b)  $\kappa = 0,1$ ; c)  $\kappa = 1$ ; d)  $\kappa = 10$ ; e e)  $\kappa = 100$ .

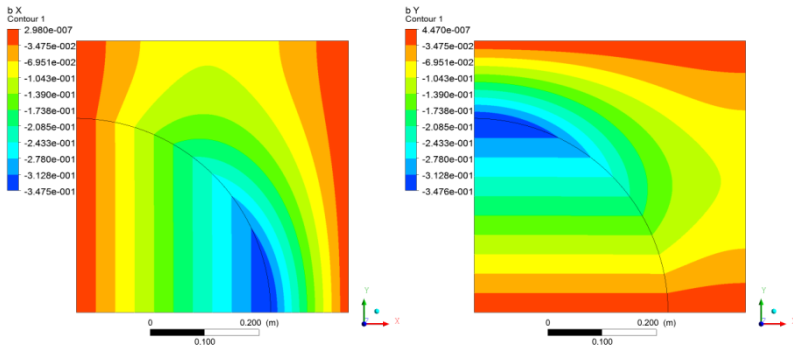




(c)



(d)



(e)

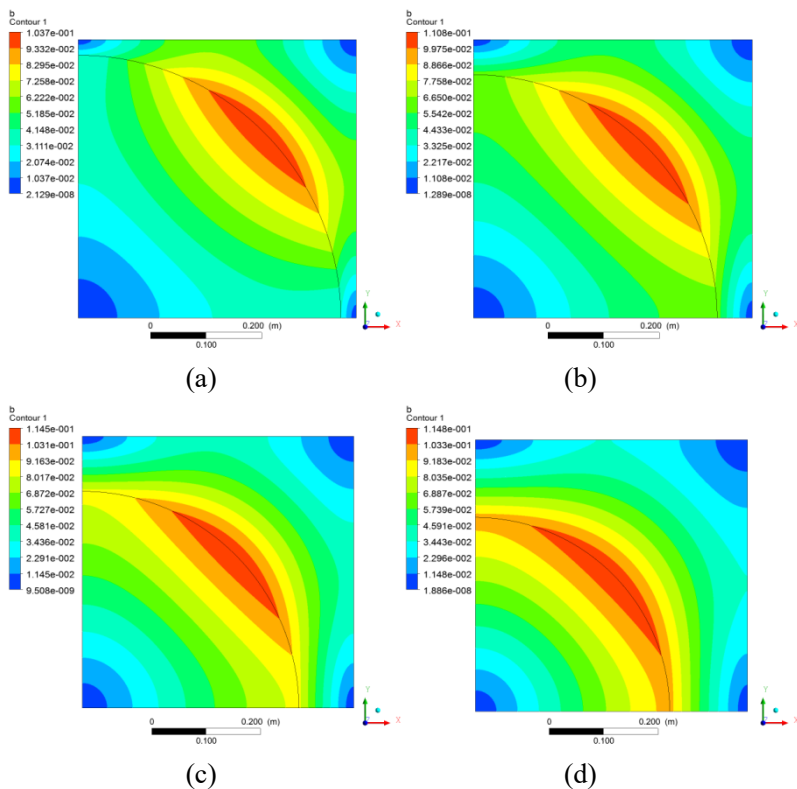
Fonte: o autor (2017).

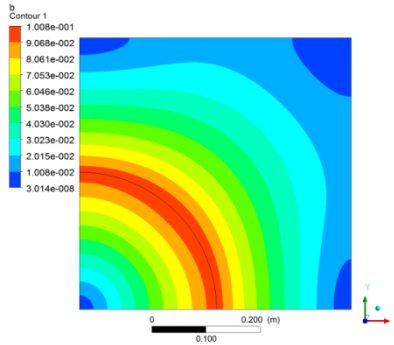
O efeito da porosidade no campo das variáveis de fechamento tem uma importância significativa, já que à medida que aumenta o



espaço entre as partículas, o transporte de energia e massa através do sistema dá-se pelo transporte condutivo dentro da fase sólida do sistema. Este efeito também é verificado para as variáveis de fechamento do Problema I, conforme a Figura 5.57.

Figura 5.57 – Efeito da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) sobre o campo das variáveis vetoriais “ $\mathbf{b}_{\beta\sigma}$ ” e “ $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ ” para  $(k_\sigma/k_\beta) = 1$ : a)  $\varepsilon_\beta = 0,3$ ; b)  $\varepsilon_\beta = 0,4$ ; c)  $\varepsilon_\beta = 0,5$ ; d)  $\varepsilon_\beta = 0,6$ ; e)  $\varepsilon_\beta = 0,8$ .





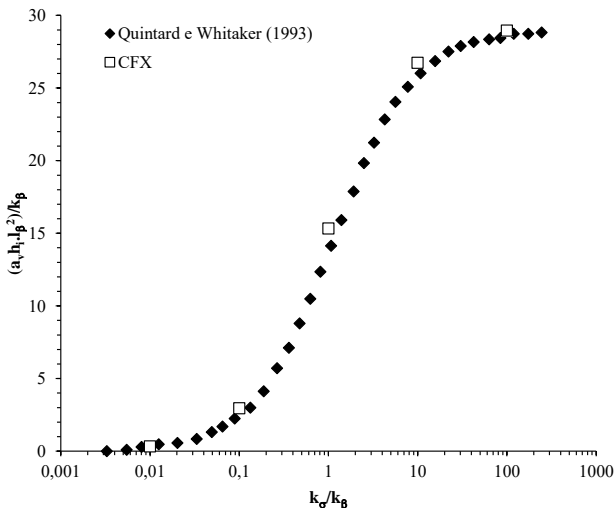
(e)

Fonte: o autor (2017).

Agora nossa atenção será voltada para a validação do problema de fechamento chamado de Problema III, que envolve as variáveis escalares de fechamento “ $s_\beta$ ” e “ $s_\sigma$ ” referentes às fases fluida e sólida. A solução deste problema permite encontrar os valores dos coeficientes de transferência de calor e de massa envolvidos entre as fases neste estudo.

Conforme discutido na análise de independência de malha, a solução do Problema III através do cálculo do coeficiente de transferência de calor na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2) / k_\beta$  apresentou erros elevados se comparados com os tensores condutividades efetivas, mas a tendência deste termo adimensional segue o mesmo comportamento dos resultados apresentados por Quintard e Whitaker (1993a) para uma porosidade de 0,6 e tamanho do volume de controle de 2500  $\mu\text{m}$ . Esta tendência pode ser verificada através dos resultados apresentados na Figura 5.58 e também verificada pelos parâmetros  $R^2$ , *valor-p* e fator  $F$  que apresentaram valores iguais a 0.9977,  $4.7 \cdot 10^{-5}$  e 1298.

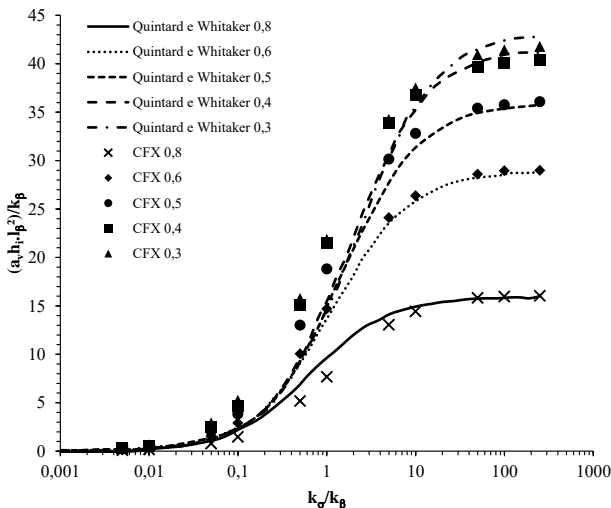
Figura 5.58 – Comparativo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para uma porosidade de 0,6.



Fonte: o autor (2017).

Desta forma, a resolução do Problema III foi estendido para outras variações de porosidade da fase fluida (0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8), conforme apresentado pela Figura 5.59. Nota-se que a tendência dos valores do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  para diferentes valores de porosidade segue a mesma tendência dos resultados obtidos por Quintard e Whitaker (1993a). Existe uma relativa diferença entre os valores quando a razão entre as condutividades térmicas das fases sólida e fluida é menor do que 1. Para valores acima deste, o termo adimensional tende a aproximar-se do valor obtido pelos autores. Ainda assim, pode-se considerar que a utilização do CFX para resolução do problema de fechamento III pode ser validada.

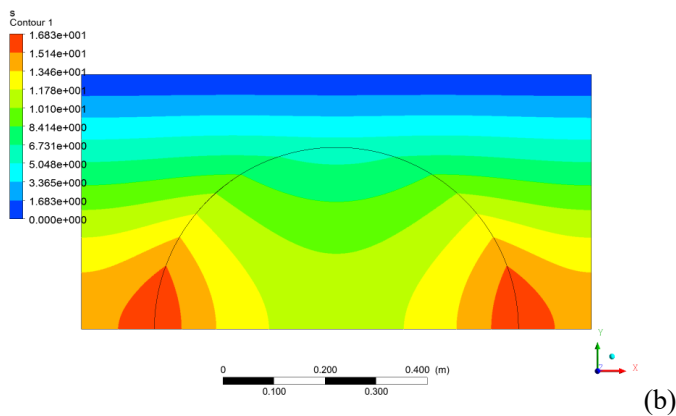
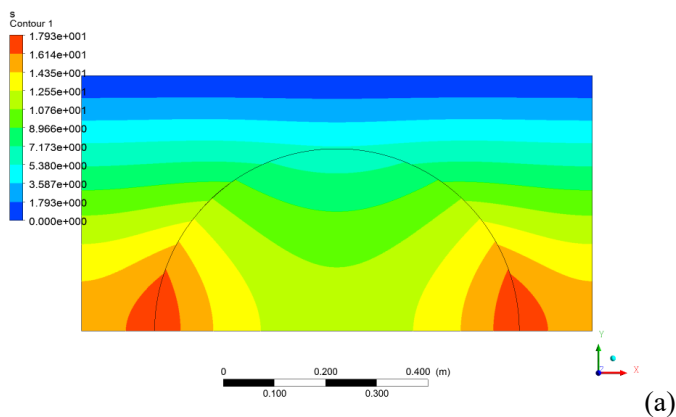
Figura 5.59 – Comparativo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  obtidos por Quintard e Whitaker (1993a) e por este estudo para diferentes valores de porosidade.

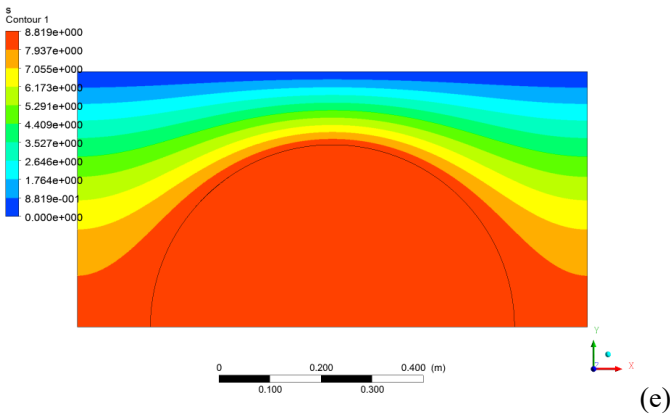
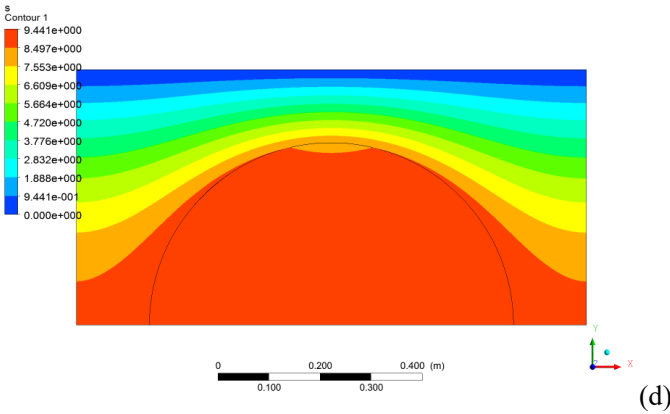
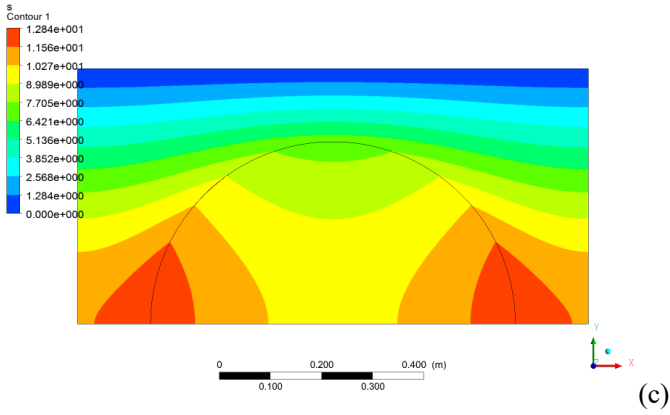


Fonte: o autor (2017).

Assim, pode-se apresentar o comportamento do campo do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  para os diferentes valores da razão entre as condutividades térmicas das fases sólida e fluida para uma porosidade de 0,6 referentes a solução do Problema III. A Figura 5.60 apresenta este comportamento. À medida que aumenta a condutividade térmica da fase sólida ou diminui a condutividade térmica da fase fluida o campo do coeficiente de transferência de calor por convecção é influenciado pelas propriedades das fase sólida, ou seja, o transporte de energia dá-se pela fase sólida do sistema.

Figura 5.60 – Comportamento do campo do termo adimensional  $(a_v h_i l_\beta^2)/k_\beta$  para os diferentes valores da razão entre as condutividades térmicas das fases para uma porosidade de 0,6: a)  $\kappa = 0,01$ ; b)  $\kappa = 0,1$ ; c)  $\kappa = 1$ ; d)  $\kappa = 10$ ; e)  $\kappa = 100$ .

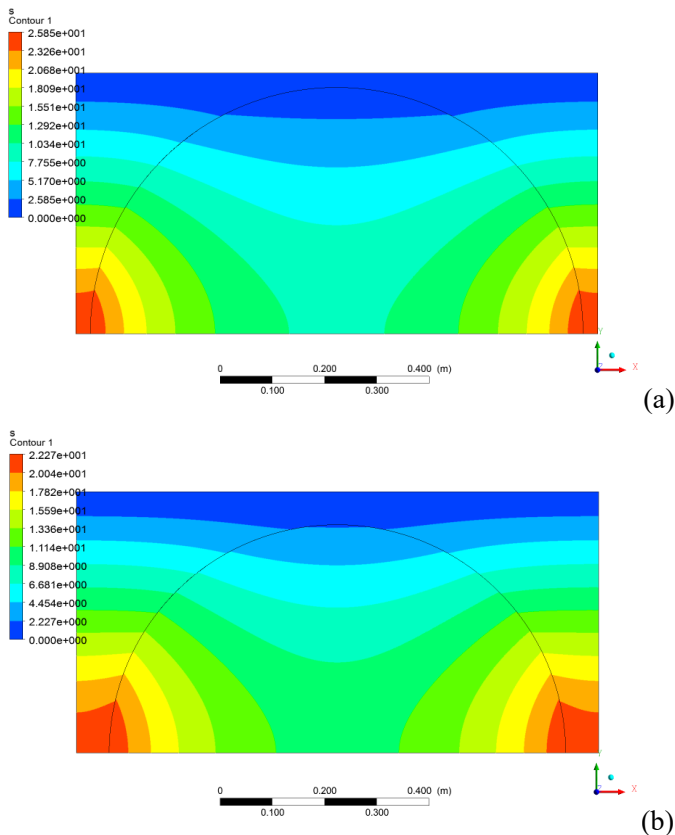


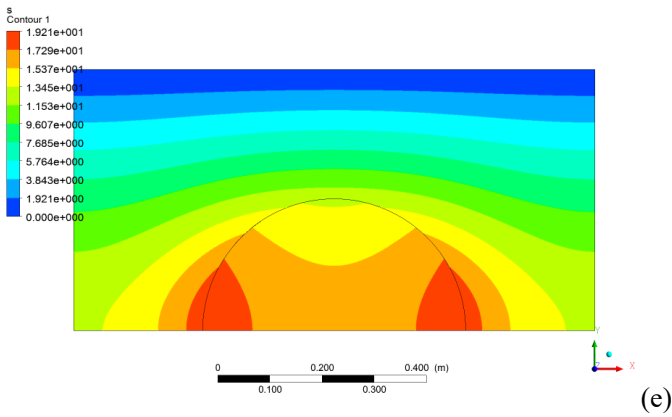
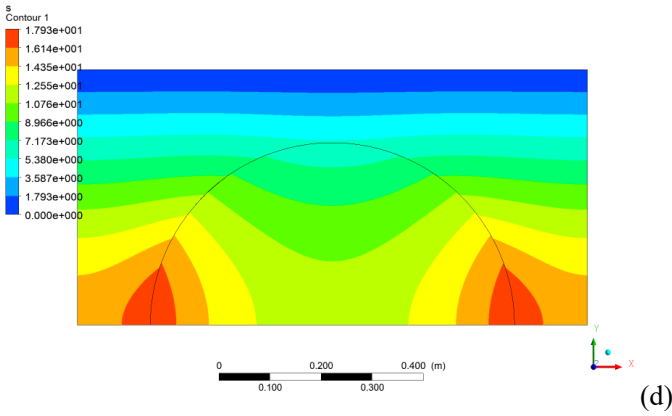
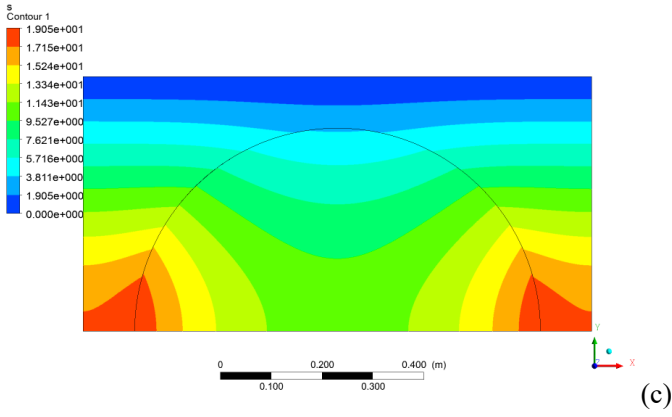


Fonte: o autor (2017).

A porosidade do meio poroso influencia de maneira significativa no comportamento do campo do coeficiente de transferência de calor por convecção na fase fluida na forma do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  para pequenos valores da condutividade térmica da fase sólida, conforme a Figura 5.61.

Figura 5.61 – Comportamento do campo do termo adimensional  $(a_v h_i \cdot l_\beta^2)/k_\beta$  para os diferentes valores de porosidade para um valor da razão  $\kappa = 0,01$ : a) 0,3; b) 0,4; c) 0,5; d) 0,6; e e) 0,8.





Fonte: o autor (2017).



Esta sistemática de análise dos problemas de fechamento para a equação da energia pode ser aplicada diretamente para os problemas de fechamento da equação da espécie química, já que estes são idênticos. Isto permitiu calcular todos os coeficientes efetivos e de transferência por convecção de energia e de massa para serem utilizados na resolução do conjunto de equações na macroescala deste estudo. O cálculo destes coeficientes e a resolução da macroescala está apresentado no próximo capítulo deste estudo.

Como sugestão para um futuro estudo, todos problemas de fechamento poderiam ser resolvidos utilizando a condição de contato entre as partículas do sistema e avaliar o seu efeito sobre os valores dos tensores e coeficientes de transferência das equações da espécie química e da energia.



## CAPÍTULO VI

### SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA MACROESCALA

Neste capítulo serão apresentados os resultados das simulações numéricas para o processo de desgaseificação de materiais cerâmicos utilizando o software Ansys. Nestas simulações foram utilizadas as informações obtidas nas resoluções dos problemas de fechamento das escalas anteriores.

As simulações das desgaseificações do material cerâmico utilizado foram realizadas em duas condições de operação diferentes, sendo a primeira utilizando dados provenientes da análise termogravimétrica efetuada no Analisador Térmico Simultâneo STA 449 F3 Jupiter da marca NETZSCH e a segunda utilizando os dados provenientes do aparato elaborado para este estudo para amostras com massa muito superior ao experimentado na primeira condição. As desgaseificações apresentadas nesta etapa do estudo são referentes a desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e a decomposição dos carbonatos (calcita) presentes no material cerâmico.

Para o cálculo dos tensores nas duas escalas do problema, os problemas de fechamento foram resolvidos utilizando as propriedades físicas definidas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Propriedades físicas utilizadas para o cálculo dos tensores das diferentes escalas deste estudo.

<b>Propriedades Físicas</b>	<b>Valores</b>
<b>Caulinita</b>	
Massa específica ( $\rho$ ) <sup>(1)</sup>	2600 kg/m <sup>3</sup>
Condutividade térmica (k) <sup>(1)</sup>	0,3 W/(m·K)
Calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) <sup>(1)</sup>	920 J/(kg·K)
Entalpia ( $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$ ) <sup>(2)</sup>	1158 kJ/kg
<b>Calcita</b>	
Massa específica ( $\rho$ ) <sup>(3)</sup>	2700 kg/m <sup>3</sup>
Condutividade térmica (k) <sup>(3)</sup>	2,8 W/(m·K)
Calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) <sup>(3)</sup>	840 J/(kg·K)
Entalpia ( $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$ ) <sup>(2)</sup>	1796 kJ/kg

Fonte: (1) Teklay *et. al* (2014); (2) Ferrer *et. al* (2015); (3) Figueiredo (2006).

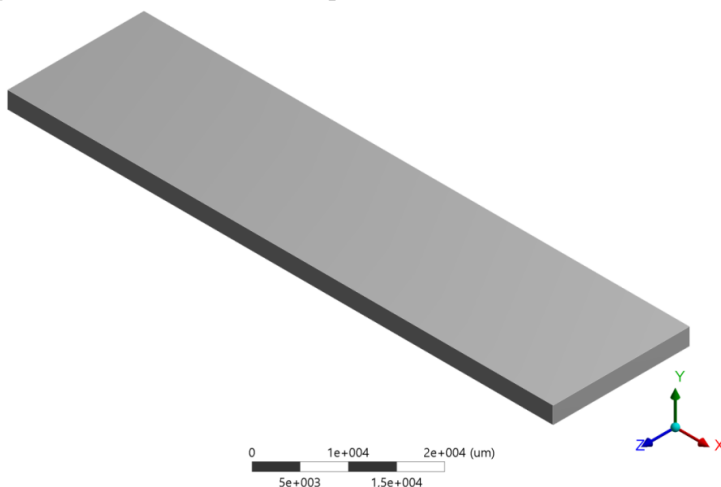
O conjunto de equações que foram utilizadas para a resolução do problema de desgaseificação de materiais cerâmicos é dado pelas Equações (3.3.37) a (3.3.61).

Para a solução desta etapa foi utilizado o software CFX v16.0.

## 6.1 TESTE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA

Nesta etapa foi considerada uma geometria tridimensional para representar uma placa cerâmica. Esta placa possui um comprimento de 80 mm, largura de 20 mm e espessura de 2,5 mm, conforme pode ser visualizada pela Figura 6.1.

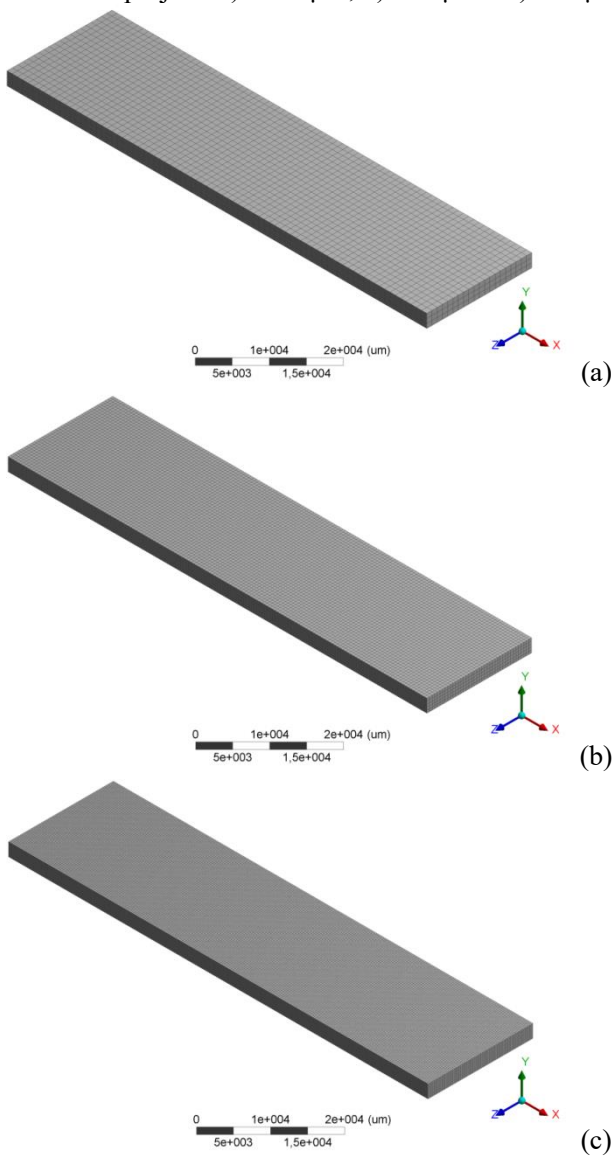
Figura 6.1 – Geometria de uma placa cerâmica utilizada em laboratório.



Fonte: o autor (2017).

Com o objetivo de garantir a independência dos resultados com a malha computacional foram avaliados 5 tamanhos de malha (1000  $\mu\text{m}$ , 750  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$ ), conforme a Figura 6.2, para avaliar a desgaseificação de um material cerâmico utilizando o modelo de duas equações descrito neste trabalho.

Figura 6.2 – Malhas computacionais utilizadas para a análise do teste de independência de malha para diferentes tamanhos de volume de controle na escala de projeto: a) 1000  $\mu\text{m}$ ; b) 500  $\mu\text{m}$  e c) 300  $\mu\text{m}$ .



Fonte: o autor (2017).

Para a análise da independência de malha foram utilizados os parâmetros cinéticos da etapa de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos e os tensores difusividades efetivas, tensores condutividades efetivas e coeficientes de transferência de massa e calor determinados pelas resoluções dos problemas de fechamento da escala intermediária deste estudo. Estes parâmetros estão estabelecidos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Parâmetros utilizados na análise de independência de malha para a desidroxilação dos argilominerais do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
$T_{aq}$ (K·min <sup>-1</sup> )	2,5
$E_A$ (J·mol <sup>-1</sup> )	224682
$k_0$ (m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	2,36422E+14
$\Delta H^\circ_{reação}$ (J·mol <sup>-1</sup> )*	168478,13
$T_{amb}$ (K)	303,01
$T_0$ (K)	703,01
$\varepsilon_\beta$	0,315
$D_{\beta\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,57254E-06
$D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	5,74846E-07
$D_{\sigma\sigma}$ (m <sup>2</sup> /s)	3,57253E-06
$a_v k_t$ (s <sup>-1</sup> )	4382,17
$K_{\beta\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,012637534
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,022253985
$K_{\sigma\sigma}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,156665549
$a_v h$ (W·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	19274933

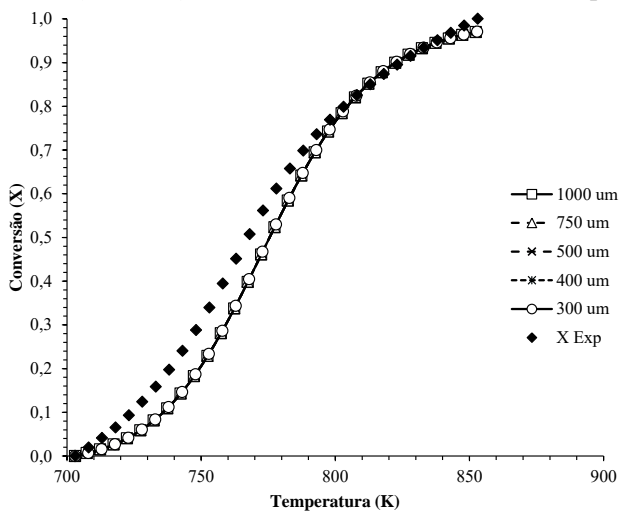
Fonte: o autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

Na Tabela 6.2,  $T_{aq}$  representa a taxa de aquecimento programada nos experimentos de análise termogravimétrica,  $E_A$  a energia de ativação da desidroxilação dos argilominerais (caulinita),  $k_0$  o fator pré-exponencial da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) para a condição da taxa de aquecimento utilizada neste teste de malha,  $T_{amb}$  a temperatura ambiente do sistema,  $T_0$  a temperatura inicial da etapa de desidroxilação dos argilominerais,  $\varepsilon_\beta$  a porosidade da fase fluida,  $D_{\beta\beta}$  o tensor difusividade efetiva da fase fluida,  $D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$  os tensores cruzados difusividade efetiva das fases  $\beta$  e  $\sigma$ ,  $D_{\sigma\sigma}$  o tensor difusividade efetiva da fase  $\sigma$ ,  $a_v k_t$  o coeficiente de transferência de massa

multiplicado pela área superficial específica,  $K_{\beta\beta}$  o tensor condutividade efetiva da fase  $\beta$ ,  $K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$  os tensores cruzados das condutividades efetivas das fases  $\beta$  e  $\sigma$ ,  $K_{\sigma\sigma}$  o tensor condutividade efetiva da fase  $\sigma$  e  $a_p h$  o coeficiente de transferência de calor multiplicado pela área superficial específica.

A Figura 6.3 apresenta a evolução do grau de conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) para as cinco condições da malha computacional. Nota-se uma boa concordância entre os resultados obtidos para as simulações com diferentes malhas computacionais e o valor da conversão experimental obtida pela análise termogravimétrica. O comportamento obtido pelas simulações é compatível com o obtido durante a análise dos parâmetros cinéticos, ou seja, segue o modelo cinético de segunda ordem.

Figura 6.3 – Evolução do grau de conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) em relação ao refino da malha computacional.



Fonte: o autor (2017).

Uma avaliação estatística foi realizada nestes resultados, conforme a Tabela 6.3, e confirma-se uma boa concordância com os resultados experimentais.

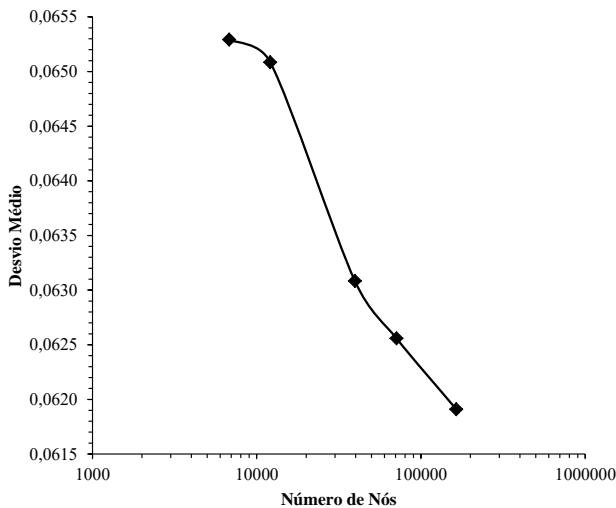
Tabela 6.3 – Avaliação estatística referente ao teste de malha relacionado com o resultado experimental para os dados da Tabela 6.2.

Tamanho do volume de controle	R <sup>2</sup>	valor-p	Fator F
1000 μm	0,9891	5,02.10 <sup>-30</sup>	2636
750 μm	0,9892	4,63.10 <sup>-30</sup>	2651
500 μm	0,9898	2,10.10 <sup>-30</sup>	2801
400 μm	0,9899	1,70.10 <sup>-30</sup>	2843
300 μm	0,9901	1,31.10 <sup>-30</sup>	2895

Fonte: o autor (2017).

De acordo com os resultados obtidos pelas simulações das diferentes malhas computacionais, percebe-se que à medida que a malha é refinada, o desvio médio entre a conversão calculada e a conversão experimental diminui, conforme pode-se verificar na Figura 6.4. Entretanto, utilizando uma malha computacional muito refinada, o tempo gasto com a resolução do conjunto de equações pode tornar toda a simulação inviável.

Figura 6.4 – Desvio médio da conversão calculada utilizando o software CFX e a conversão experimental em relação ao refino da malha computacional.

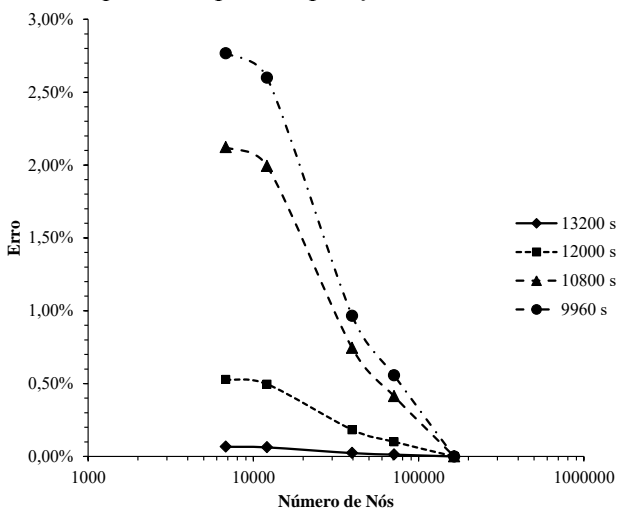


Fonte: o autor (2017).



Assim, para determinar a malha computacional viável para a continuidade deste estudo, foi calculado o erro percentual entre as malhas computacionais para quatro diferentes pontos da simulação, correspondentes aos tempos de 9960 s, 10800 s, 12000 s e 13200 s, conforme apresentado pela Figura 6.5. À medida que a malha computacional é refinada, o erro percentual entre as malhas diminui, até se tornar menor do que 1,00% a partir de uma malha com tamanho dos volumes de controle de 500  $\mu\text{m}$  (39606 nós) para todos os tempos analisados. Desta forma, para que todas as simulações realizadas para a macroescala tornem-se viáveis, serão utilizadas as malhas computacionais com tamanho dos volumes de controle de 500  $\mu\text{m}$ .

Figura 6.5 – Erro calculado entre as malhas computacionais para a conversão calculada pelo software CFX e a conversão experimental para quatro tempos de operação diferentes.

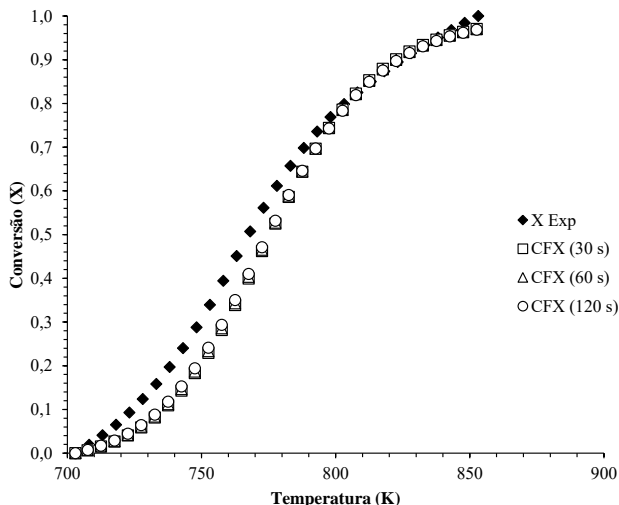


Fonte: o autor (2017).

Com a definição da melhor malha computacional a ser utilizada nas simulações, agora tem-se uma análise do efeito do passo de tempo sobre a simulação do grau de conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita), já que o problema é no estado transiente. Os passos de tempo utilizados nesta avaliação foram de 120 s, 60 s e 30 s para as mesmas condições utilizadas nos testes de independência de malha definidos na Tabela 6.2. A Figura 6.6 apresenta os resultados da

influência do passo de tempo sobre a simulação da conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita).

Figura 6.6 – Influência do passo de tempo da simulação da conversão da desidroxilação dos argilominerais (caulinita).



Fonte: o autor (2017).

A avaliação estatística foi realizada nestes resultados, conforme a Tabela 6.4, e confirma-se uma boa concordância com os resultados experimentais.

Tabela 6.4 – Avaliação estatística referente ao passo de tempo da simulação relacionado com o resultado experimental para os dados da Tabela 6.2.

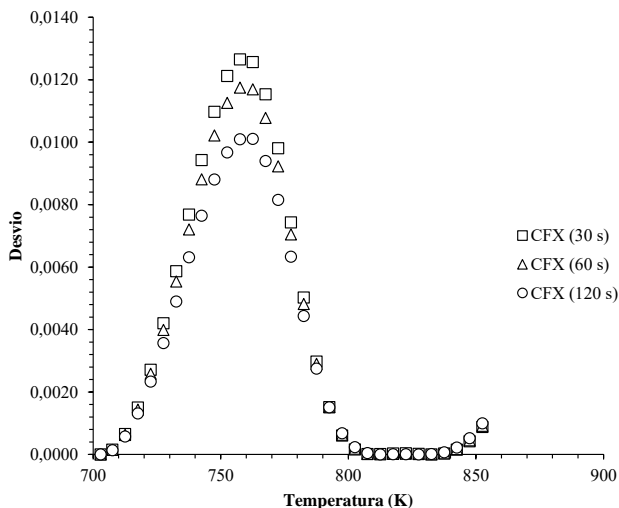
Passo de tempo	R <sup>2</sup>	valor-p	Fator F
30 s	0,9892	4,26.10 <sup>-30</sup>	2666
60 s	0,9900	1,44.10 <sup>-30</sup>	2876
120 s	0,9914	1,54.10 <sup>-31</sup>	3359

Fonte: o autor (2017).

Nota-se que o comportamento da conversão calculada pelo software CFX para diferentes passos de tempo (Figura 6.6) mantém a mesma tendência dos resultados apresentados pela Figura 6.3. Mas uma análise do desvio quadrado ao longo de todo intervalo de temperatura

mostra um aumento deste desvio com o aumento do passo de tempo, entre o intervalo de temperatura de 700 K a 780 K, quando este desvio passa a diminuir (Figura 6.7). A influência do passo de tempo no cálculo da conversão demonstrou ter pouca significância para os tempos avaliados, mas interfere diretamente no tempo de simulação, pois será necessário um número maior de interações para resolução das equações do modelo estudado. Através desta relação, optou-se por um passo de tempo de 120 s para as simulações nas condições apresentadas na Tabela 6.2.

Figura 6.7 – Desvio obtido entre a conversão calculada e a conversão experimental para diferentes passos de tempo.



Fonte: o autor (2017).

Para as condições de taxa de aquecimento maiores do que a avaliada na Tabela 6.2, foi necessário aplicar esta metodologia para as demais condições estudadas, já que o intervalo de tempo é alterado em virtude da taxa de aquecimento, ou seja, o valor encontrado de 120 s pode ser o ideal para as outras condições.

## 6.2 VALIDAÇÃO DO MODELO DE DUAS EQUAÇÕES

O objetivo agora é validar o conjunto de equações que foi obtido pelo modelo de duas equações do Método da Média no Volume

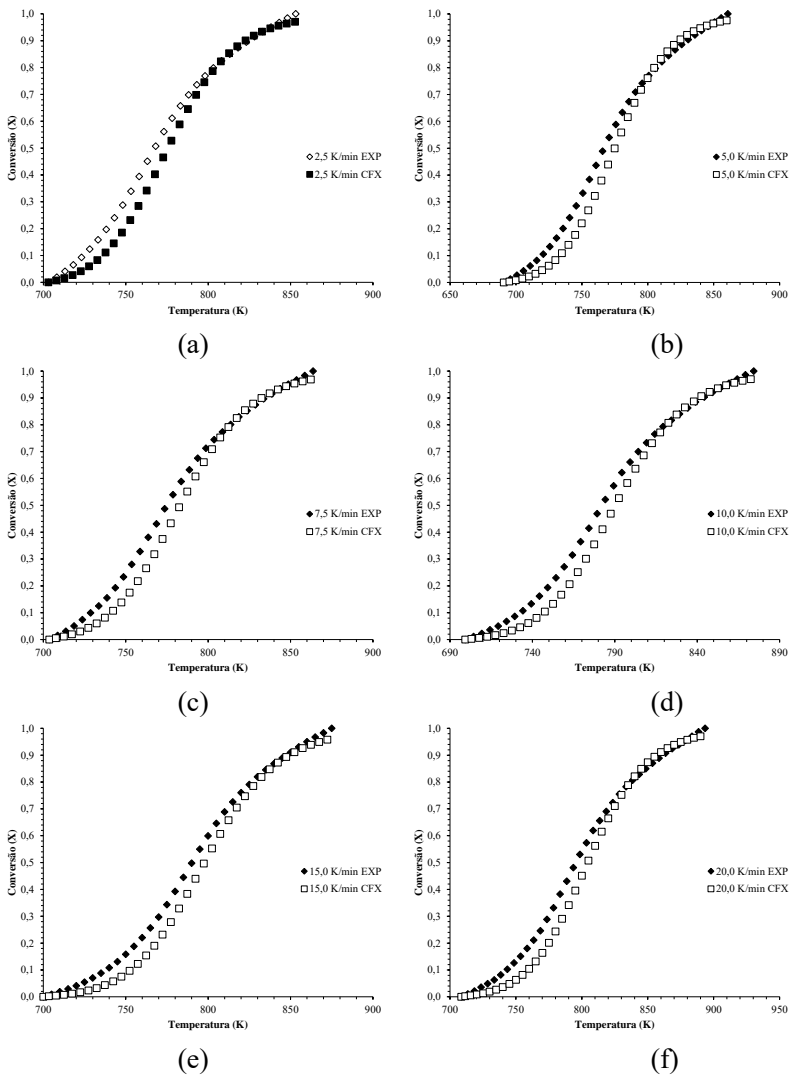
comparando-se os resultados numéricos com os resultados experimentais da desgaseificação do material cerâmico para a desidroxilação dos argilominerais e a decomposição dos carbonatos. A Tabela 6.5 apresenta o conjunto de parâmetros que foi utilizado para as diferentes simulações da desidroxilação dos argilominerais e a Figura 6.8 apresenta os resultados obtidos destas simulações.

Tabela 6.5 – Parâmetros utilizados nas simulações da desidroxilação dos argilominerais do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Caso 1</b>	<b>Caso 2</b>	<b>Caso 3</b>	<b>Caso 4</b>	<b>Caso 5</b>	<b>Caso 6</b>
$T_{aq}$ (K·min <sup>-1</sup> )	2,5	5,0	7,5	10	15	20
$E_A$ (J·mol <sup>-1</sup> )	224682					
$k_0$ (m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	2,36.10 <sup>14</sup>	4,67.10 <sup>14</sup>	4,84.10 <sup>14</sup>	4,59.10 <sup>14</sup>	4,92.10 <sup>14</sup>	4,89.10 <sup>14</sup>
$\Delta H^\circ_{reação}$ (J·mol <sup>-1</sup> ) <sub>1</sub> *	168478,13					
$T_{amb}$ (K)	303,01	310,73	303,68	309,29	305,00	303,55
$T_0$ (K)	703,01	690,73	703,68	699,29	700,00	708,55
$\epsilon_\beta$	0,315					
$D_{\beta\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,57254E-06					
$D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	5,74846E-07					
$D_{\sigma\sigma}$ (m <sup>2</sup> /s)	3,57253E-06					
$a_v k_t$ (s <sup>-1</sup> )	4382,17					
$K_{\beta\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,012637534					
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,022253985					
$K_{\sigma\sigma}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,156665549					
$a_v h$ (W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> )	19274933					

Fonte: o autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

Figura 6.8 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.5: a) caso 1; b) caso 2; c) caso 3; d) caso 4; e) caso 5; f) caso 6.



Fonte: o autor (2017).

Na Figura 6.8, os valores obtidos dos resultados em CFX apresentam boa concordância com os resultados apresentados pela análise termogravimétrica, seguindo o comportamento previsto pela cinética de segunda ordem, demonstrando que a utilização do software CFX para simulação da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) permite prever o comportamento deste fenômeno com boa precisão. Além dos resultados apresentados graficamente, pode-se confirmar as boas concordâncias pela análise estatística apresentada pela Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Avaliação estatística referente as simulações relacionadas com os dados da Tabela 6.5.

<b>Taxa de Aquecimento</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>valor-p</b>	<b>Fator F</b>
2,5 K·min <sup>-1</sup>	0,9897	2,10.10 <sup>-30</sup>	2801
5,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9883	1,86.10 <sup>-33</sup>	2787
7,5 K·min <sup>-1</sup>	0,9888	7,90.10 <sup>-32</sup>	2745
10,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9889	7,52.10 <sup>-35</sup>	3041
15,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9898	1,98.10 <sup>-35</sup>	3293
20,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9839	7,07.10 <sup>-34</sup>	2199

Fonte: o autor (2017).

A decomposição dos carbonatos (calcita) também foi avaliada pelo software CFX e a Tabela 6.7 apresenta o conjunto de parâmetros que foi utilizado para as diferentes simulações da decomposição dos carbonatos. A Figura 6.9 apresenta os resultados obtidos destas simulações.

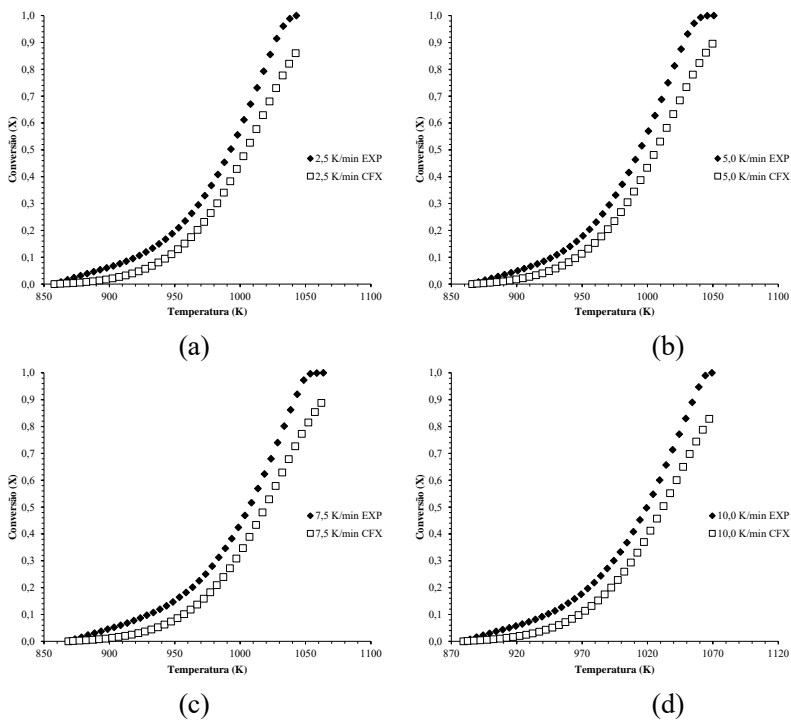
Tabela 6.7 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de degaseificação dos materiais cerâmicos.

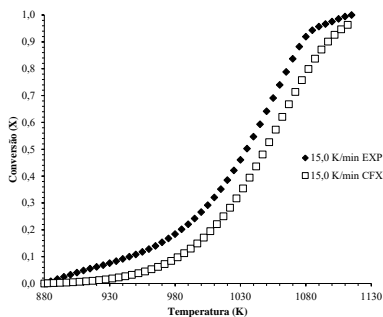
<b>Parâmetros</b>	<b>Caso 7</b>	<b>Caso 8</b>	<b>Caso 9</b>	<b>Caso 10</b>	<b>Caso 11</b>	<b>Caso 12</b>
T <sub>aq</sub> (K·min <sup>-1</sup> )	2,5	5,0	7,5	10	15	20
E <sub>A</sub> (J·mol <sup>-1</sup> )	230175					
k <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	7,38.10 <sup>10</sup>	1,40.10 <sup>11</sup>	1,46.10 <sup>11</sup>	1,35.10 <sup>11</sup>	1,28.10 <sup>11</sup>	1,46.10 <sup>11</sup>
ΔH <sup>o</sup> <sub>reação</sub> (J·mol <sup>-1</sup> ) <sub>*</sub>	179756,07					
T <sub>amb</sub> (K)	303,01	310,73	303,68	309,29	305,00	303,55
T <sub>0</sub> (K)	858,01	865,73	868,68	879,29	880,00	898,55
ε <sub>β</sub>	0,357					
<b>D<sub>ββ</sub></b> (m <sup>2</sup> /s)	8,868178E-05					
<b>D<sub>βσ</sub> = D<sub>σβ</sub></b> (m <sup>2</sup> /s)	2,741175E-05					

$D_{\sigma\sigma}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	1,207015E-04
$a_p k_t$ ( $\text{s}^{-1}$ )	197361,0506
$K_{\beta\beta}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0,013950257
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0,024594885
$K_{\sigma\sigma}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0,138812314
$a_p h$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ )	1791316039,02

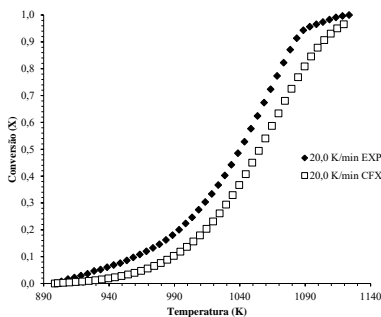
Fonte: o autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

Figura 6.9 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.7: a) caso 7; b) caso 8; c) caso 9; d) caso 10; e) caso 11; f) caso 12.





(e)



(f)

Fonte: o autor (2017).

Juntamente com os gráficos apresentados pela Figura 6.9, a análise estatística apresentada pela Tabela 6.8 demonstra uma boa concordância com os resultados experimentais.

Tabela 6.8 – Avaliação estatística referente as simulações relacionadas com os dados da Tabela 6.7.

Taxa de Aquecimento	R <sup>2</sup>	valor-p	Fator F
2,5 K·min <sup>-1</sup>	0,9970	4,79.10 <sup>-47</sup>	12009
5,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9945	2,55.10 <sup>-42</sup>	6545
7,5 K·min <sup>-1</sup>	0,9947	8,06.10 <sup>-45</sup>	7101
10,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9972	6,73.10 <sup>-49</sup>	13276
15,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9840	6,00.10 <sup>-43</sup>	2826
20,0 K·min <sup>-1</sup>	0,9799	5,87.10 <sup>-39</sup>	2141

Fonte: o autor (2017).

Na Figura 6.9, os valores obtidos dos resultados por meio das simulações em CFX apresentam boa concordância com os resultados apresentados pela análise termogravimétrica seguindo o comportamento previsto pela cinética de primeira ordem. Para valores de taxa de aquecimento maiores que 5 K·min<sup>-1</sup>, os resultados afastam-se dos dados experimentais. Esta diferença nos resultados pode estar atribuída ao aumento da porosidade do material cerâmico durante a descarbonatação. Neste estudo foi considerada uma porosidade média de 0,357. No intervalo de temperatura que ocorre a descarbonatação, a porosidade apresentada no início é de 0,335 a uma temperatura de 873,15 K e termina com uma porosidade de 0,373 a uma temperatura de 1173,15 K. Este efeito não foi percebido durante a etapa de desidroxilação, pois não



se tem uma apreciável variação da porosidade, podendo ser aproximado por uma média (0,315).

Para verificar o efeito da porosidade durante a etapa de decomposição dos carbonatos (calcita), foram realizadas novas simulações de acordo com os parâmetros definidos na Tabela 6.9 e os resultados estão apresentados na Figura 6.10.

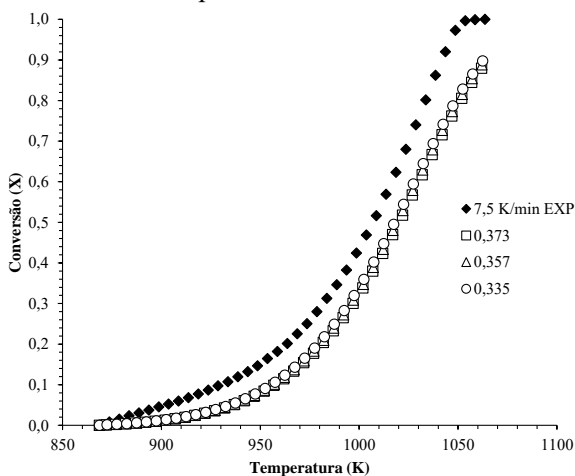
Tabela 6.9 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de degaseificação dos materiais cerâmicos para diferentes porosidades.

Parâmetros	Caso 13	Caso 14	Caso 15
$T_{aq}$ (K·min <sup>-1</sup> )		7,5	
$E_A$ (J·mol <sup>-1</sup> )		230175	
$k_0$ (min <sup>-1</sup> )		1,463598.10 <sup>11</sup>	
$\Delta H^\circ_{reação}$ (J·mol <sup>-1</sup> )*		179756,07	
$T_{amb}$ (K)		303,68	
$T_0$ (K)		868,68	
$\varepsilon_\beta$	0,335	0,357	0,373
$D_{\beta\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	8,140422E-05	8,868178E-05	9,406574E-05
$D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,669717E-05	2,741175E-05	2,788180E-05
$D_{\sigma\sigma}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,257743E-04	1,207015E-04	1,170407E-04
$a_v k_t$ (s <sup>-1</sup> )	199601,8629	197361,0506	195766,2664
$K_{\beta\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,013077754	0,013950257	0,014584861
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,025330876	0,024594885	0,024041658
$K_{\sigma\sigma}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,162295062	0,138812314	0,124914941
$a_v h$ (W·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1811417121,56	1791316039,02	1779103666,67

Fonte: o Autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

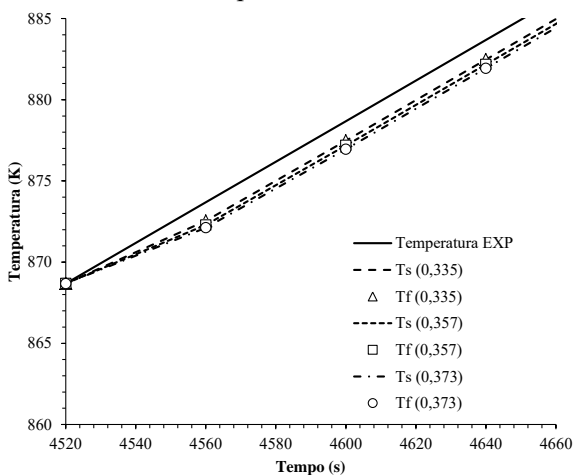
A Figura 6.10 apresenta o efeito da porosidade sobre a decomposição dos carbonatos para uma taxa de aquecimento de 7,5 K·min<sup>-1</sup>. Percebe-se a mesma tendência apresentada pelos resultados da Figura 6.9c mas, à medida que o valor da porosidade é reduzido, ocorre um aumento do grau de conversão da decomposição dos carbonatos. Isto está relacionado com a proximidade das partículas e a energia necessária para a reação química difunde-se mais facilmente. Como a reação química está relacionada diretamente com a temperatura através da velocidade específica da reação (k), foi realizada uma análise da temperatura da fase sólida e fluida em função da porosidade da fase fluida ( $\varepsilon_\beta$ ) comparando-se com a temperatura experimental. Os parâmetros utilizados foram os mesmos apresentados na Tabela 6.9, conforme demonstrado pela Figura 6.11.

Figura 6.10 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.9.



Fonte: o autor (2017).

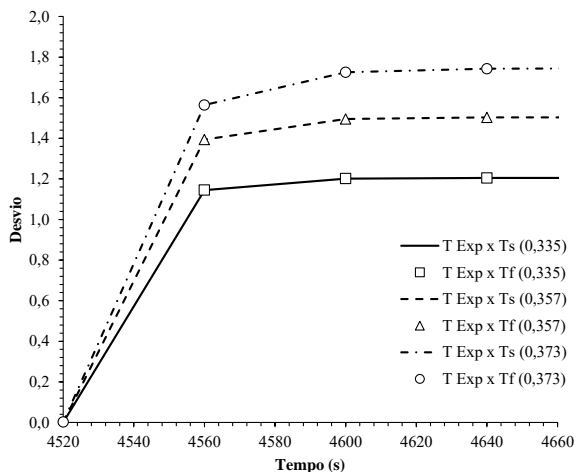
Figura 6.11 – Temperatura das fases sólida e fluida da placa cerâmica para diferentes porosidades comparadas com a temperatura experimental.



Fonte: o autor (2017).

O intervalo de tempo analisado foi durante o início da decomposição dos carbonatos (calcita) e nota-se, na da Figura 6.11, que até os primeiros 40 s de decomposição, as temperaturas das fases sólida ( $T_s$ ) e fluida ( $T_f$ ) diminuem em relação à temperatura experimental (forno) devido ao início do consumo da energia absorvida pelo material cerâmico. Não é possível perceber diferença de temperatura entre as fases sólida e fluida, pois como as partículas estão em contato, o transporte de energia entre as fases é muito rápido de acordo com o valor do termo  $a_p h$ . Isto acontece para todas as porosidades analisadas. Após os primeiros 40 s, a diferença de temperatura entre as fases mantém-se praticamente constante e este desvio pode ser observado pela Figura 6.12, confirmando a redução do grau de conversão em virtude da redução da temperatura das fases sólida e fluida.

Figura 6.12 – Desvio de temperatura entre a temperatura experimental e a temperatura das fases sólida e fluida para diferentes porosidades.



Fonte: o autor (2017).

Para continuar a investigação da diferença do grau de conversão entre os dados experimentais comparados com os resultados numéricos foram realizadas outras duas simulações variando os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial). Nota-se que durante a determinação destes parâmetros, a energia de ativação apresentou uma grande variação entre o início e o fim da decomposição dos carbonatos. A Tabela 6.10 apresenta os parâmetros utilizados para

estas simulações. O caso 17 tem os mesmos parâmetros utilizados no caso 12.

Tabela 6.10 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de desgaseificação dos materiais cerâmicos para diferentes energias de ativação e fator pré-exponencial.

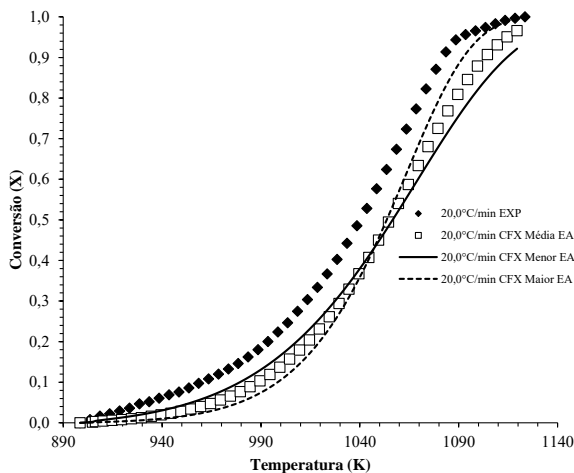
Parâmetros	Caso 16	Caso 17	Caso 18
$T_{aq}$ (K·min <sup>-1</sup> )		20,0	
$E_A$ (J·mol <sup>-1</sup> )	198541	230175	265209
$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	3,387842.10 <sup>9</sup>	1,462549.10 <sup>11</sup>	9,340427.10 <sup>12</sup>
$\Delta H^\circ_{reação}$ (J·mol <sup>-1</sup> )*		179756,07	
$T_{amb}$ (K)		303,55	
$T_0$ (K)		898,55	
$\varepsilon_\beta$		0,357	
$D_{\beta\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)		8,868178E-05	
$D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)		2,741175E-05	
$D_{\sigma\sigma}$ (m <sup>2</sup> /s)		1,207015E-04	
$a_v k_t$ (s <sup>-1</sup> )		197361,0506	
$K_{\beta\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		0,013950257	
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		0,024594885	
$K_{\sigma\sigma}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		0,138812314	
$a_v h$ (W·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )		1791316039,02	

Fonte: o Autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

A Figura 6.13 apresenta os resultados obtidos com as simulações para a variação dos parâmetros cinéticos. O mecanismo de reação química em estado sólido é o de primeira ordem, conforme determinado através das avaliações dos parâmetros cinéticos. Percebe-se que a utilização da energia de ativação média descreve exatamente o comportamento médio da decomposição dos carbonatos. Comparado aos resultados apresentados pela maior e menor energia de ativação nota-se que ocorre uma mudança de comportamento da decomposição dos carbonatos. O início da decomposição dos carbonatos, avaliada para a uma menor energia de ativação, tem uma melhor proximidade dos resultados experimentais, demonstrando que nesta etapa tem-se uma maior velocidade de reação. Isto deve-se ao fato de que a decomposição da partícula de carbonato ocorre de fora para dentro e, assim, a molécula de CO<sub>2</sub> difunde-se mais rapidamente para fora da placa cerâmica até uma conversão de aproximadamente de 43%. A partir deste ponto, a partícula de calcita confere uma maior resistência à difusão da molécula de CO<sub>2</sub>, fazendo com que a decomposição da calcita seja controlada pelo processo de difusão interna na partícula, diminuindo o grau de

conversão obtido, devido à formação de uma estrutura porosa ao redor da partícula de calcita. Já para a maior energia de ativação, o efeito é contrário, ou seja, o início do processo a velocidade de reação é mais lenta e, desta forma, os resultados numéricos estão bem distantes dos valores experimentais até uma conversão de, aproximadamente, 43%. Nota-se que as linhas da maior e menor energia de ativação se cruzam, e o efeito da maior energia de ativação passa a promover um aumento do grau de decomposição dos carbonatos, diminuindo o efeito apresentado pela resistência interna do processo de difusão das moléculas de  $\text{CO}_2$ . Esta alteração no comportamento do grau de conversão, também é observado pelo trabalho realizado por Garcia-Ten (2005) e Escardino *et al.* (2010).

Figura 6.13 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.8 para a decomposição dos carbonatos (calcita).

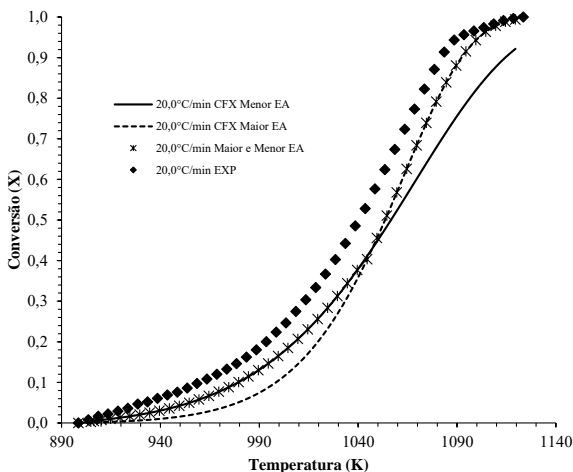


Fonte: o autor (2017).

Desta forma, pode-se dizer que existe uma melhor rota para descrever ou aproximar a resolução numérica da decomposição dos carbonatos perante os resultados experimentais, que seria a simulação com a menor energia de ativação até a conversão de 43% e, a partir deste ponto, seria com a maior energia de ativação, conforme a Figura 6.14. Apesar disto, ainda existe uma diferença entre a solução numérica e os resultados experimentais. Isto mostra que a diferença entre a

simulação numérica e os resultados experimentais estão associados à mudança na cinética da decomposição devido ao efeito da difusão da molécula de  $\text{CO}_2$  do interior da partícula de calcita até a sua superfície e também a difusão até a superfície da partícula de pó atomizado.

Figura 6.14 – Avaliação da rota de decomposição dos carbonatos (calcita) em relação a maior e menor energia de ativação.



Fonte: o autor (2017).

Reforçando o que foi verificado na Figura 6.14, a análise estatística confirma a influência energia de ativação no comportamento do grau de conversão da decomposição da calcita, conforme apresentado pela Tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Avaliação estatística referente as simulações relacionadas com a influência da energia de ativação da decomposição da calcita, referentes aos dados da Tabela 6.10.

Energia de Ativação	R <sup>2</sup>	valor-p	Fator F
Maior	0,9737	2,10.10 <sup>-36</sup>	1629
Média	0,9798	6,43.10 <sup>-39</sup>	2132
Menor	0,9847	1,40.10 <sup>-41</sup>	2832
Maior e Menor	0,9807	2,69.10 <sup>-39</sup>	2220

Fonte: o autor (2017).

O modelo de duas equações também foi validado através das simulações para a desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e a decomposição dos carbonatos (calcita) para os parâmetros cinéticos obtidos com o aparato de determinação da perda de massa elaborado por este estudo.

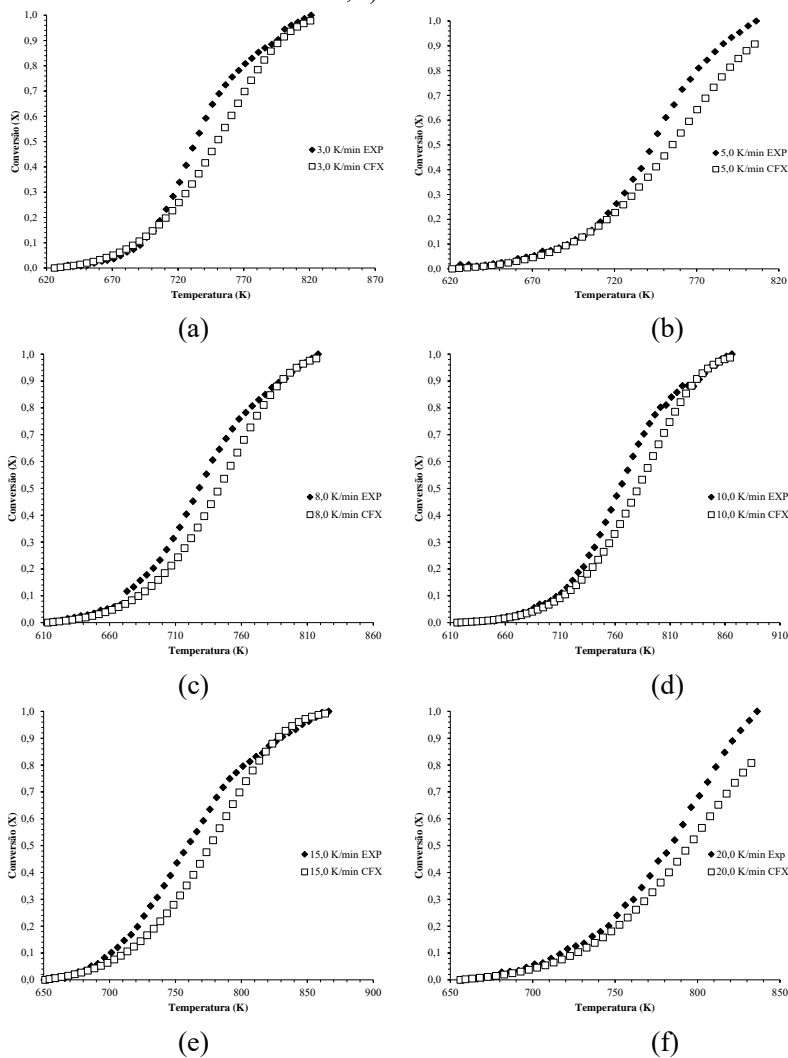
A Tabela 6.12 apresenta os parâmetros utilizados para as simulações da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) dos corpos-de-prova e os resultados estão apresentados na Figura 6.15.

Tabela 6.12 – Parâmetros utilizados nas simulações da desidroxilação dos argilominerais do processo de desgaseificação dos corpos-de-prova pelo aparato de determinação da perda de massa por este estudo.

Parâmetros	Caso 19	Caso 20	Caso 21	Caso 22	Caso 23	Caso 24
$T_{aq}$ (K·min <sup>-1</sup> )	3,0	5,0	8,0	10	15	20
$E_A$ (J·mol <sup>-1</sup> )	116592					
$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	1,08.10 <sup>7</sup>	1,55.10 <sup>7</sup>	3,46.10 <sup>7</sup>	1,58.10 <sup>7</sup>	2,71.10 <sup>7</sup>	2,26.10 <sup>7</sup>
$\Delta H^\circ_{reação}$ (J·mol <sup>-1</sup> )*	168478,13					
$T_{amb}$ (K)	291,15	291,15	293,15	291,15	296,15	296,15
$T_0$ (K)	626,20	621,23	613,28	616,32	651,15	656,15
$\varepsilon_\beta$	0,315					
$D_{\beta\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,57254E-06					
$D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	5,74846E-07					
$D_{\sigma\sigma}$ (m <sup>2</sup> /s)	3,57253E-06					
$a_v k_t$ (s <sup>-1</sup> )	4382,17					
$K_{\beta\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,012637534					
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,022253985					
$K_{\sigma\sigma}$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,156665549					
$a_v h$ (W·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	19274933					

Fonte: o autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

Figura 6.15 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.12: a) caso 19; b) caso 20; c) caso 21; d) caso 22; e) caso 23; f) caso 24.



Fonte: o autor (2017).

Na Figura 6.15, os resultados das simulações da desidroxilação dos argilominerais (caulinita) demonstram ter uma boa concordância



com os resultados experimentais de conversão, evidenciando a robustez da metodologia empregada para a resolução dos problemas de fechamento e principalmente na solução do modelo de duas equações para esta etapa do processo de desgaseificação de revestimentos cerâmicos.

Estes resultados permitem concluir que a metodologia empregada para determinação da perda de massa de revestimentos cerâmicos utilizando amostras com maior volume de material é capaz de reproduzir os fenômenos que acontecem nas queimas em fornos intermitentes, em se tratando da desidroxilação dos argilominerais (caulinita).

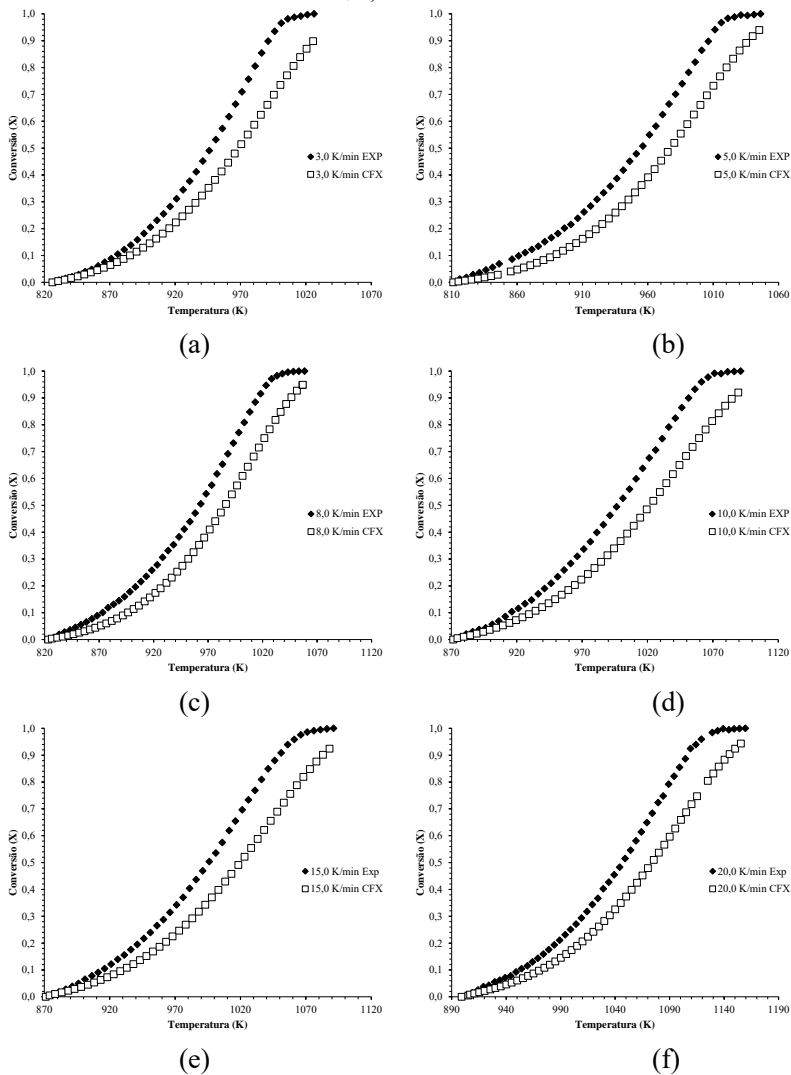
Este procedimento também foi adotado para a decomposição dos carbonatos (calcita) e a Tabela 6.13 apresenta os parâmetros utilizados para as simulações desta etapa da desgaseificação. A Figura 6.16 apresenta os resultados obtidos destas simulações.

Tabela 6.13 – Parâmetros utilizados nas simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) do processo de desgaseificação dos corpos-de-prova.

Parâmetros	Caso 25	Caso 26	Caso 27	Caso 28	Caso 29	Caso 30
$T_{\text{aq}}$ ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ )	3,0	5,0	8,0	10	15	20
$E_A$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )				116617		
$k_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$3,37\cdot 10^4$	$4,73\cdot 10^4$	$6,63\cdot 10^4$	$4,82\cdot 10^4$	$7,47\cdot 10^4$	$4,46\cdot 10^4$
$\Delta H^\circ_{\text{reação}}$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )*				179756,07		
$T_{\text{amb}}$ (K)	291,15	291,15	293,15	291,15	296,15	296,15
$T_0$ (K)	826,20	811,23	823,28	871,48	871,15	899,15
$\varepsilon_\beta$				0,357		
$D_{\beta\beta}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )				8,868178E-05		
$D_{\beta\sigma} = D_{\sigma\beta}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )				2,741175E-05		
$D_{\sigma\sigma}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )				1,207015E-04		
$a_v k_t$ ( $\text{s}^{-1}$ )				197361,0506		
$K_{\beta\beta}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )				0,013950257		
$K_{\beta\sigma} = K_{\sigma\beta}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )				0,024594885		
$K_{\sigma\sigma}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )				0,138812314		
$a_v h$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ )				1791316039,02		

Fonte: o autor (2017). \*Ferrer *et al.* (2015).

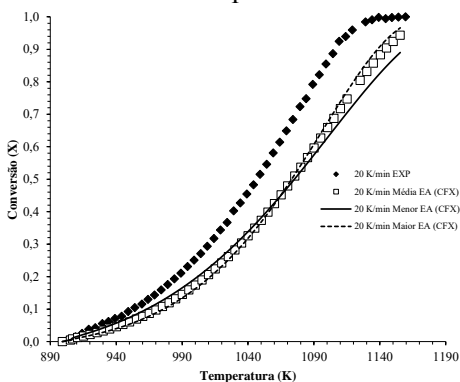
Figura 6.16 – Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de acordo com os parâmetros apresentados pela Tabela 6.13: a) caso 25; b) caso 26; c) caso 27; d) caso 28; e) caso 29; f) caso 30.



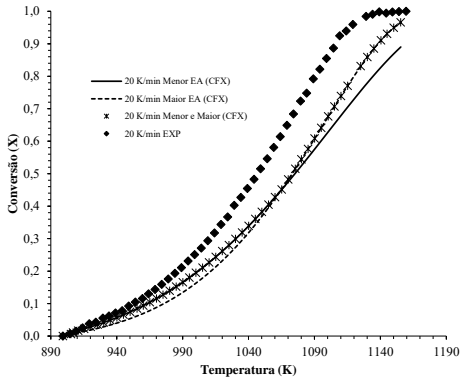
Fonte: o autor (2017).

Na Figura 6.16, pode-se verificar o mesmo comportamento observado com as simulações da decomposição dos carbonatos (calcita) obtidos com os parâmetros obtidos pela Análise Termogravimétrica do pó atomizado (Figura 6.9). Isto evidencia a robustez da metodologia utilizada para o estudo da desgaseificação de revestimentos cerâmicos. Uma comparação entre a menor e maior energia de ativação pode ser realizada também para esta condição de processamento e pode-se verificar na Figura 6.17 este comportamento. Ocorre uma mudança de mecanismo quando o grau de conversão atinge um valor de aproximadamente 45%, mas diferentemente dos resultados apresentados pela Figura 6.14, a variação da energia de ativação é muito menor, logo esta diferença pode estar atribuída pelo fenômeno de difusão de  $\text{CO}_2$  dentro da partícula de  $\text{CaCO}_3$ .

Figura 6.17 – Avaliação da rota de decomposição dos carbonatos (calcita) em relação a maior e menor energia de ativação para os corpos-de-prova.



(a)



(b)

Fonte: o Autor (2017).

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

#### 7.1 CONCLUSÕES

O objetivo majoritário deste estudo foi o de aplicar o Método da Média no Volume na obtenção de equações de transporte para avaliar o comportamento do processo de desgaseificação de revestimentos cerâmicos e resolver os problemas de fechamento através da simulação numérica. Este método permite avaliar as propriedades efetivas da escala de projeto a partir das propriedades locais em escalas de comprimento menores. Neste desenvolvimento foram obtidas duas equações finais (fase fluida e fase sólida) para as espécies químicas (caulinita e calcita) e mais duas equações finais (fase fluida e sólida) para as temperaturas das espécies químicas. O problema analisado era do tipo difusivo com a presença de reação química, tanto para as equações das espécies químicas como para as equações da energia.

Os problemas de fechamento da microescala foram resolvidos em diferentes geometrias de células unitárias encontradas na literatura e apresentaram boas concordâncias com os resultados obtidos por diversos autores que utilizaram estas mesmas geometrias, demonstrando que é possível a utilização do software comercial escolhido para a solução dos problemas de fechamento.

Os problemas de fechamento da escala intermediária foram resolvidos de maneira acoplada, ou seja, resolvendo simultaneamente a equação da variável de fechamento da fase fluida com a equação da variável de fechamento da fase sólida. Os resultados dos adimensionais dos tensores difusividade efetiva e condutividade efetiva e os coeficientes de transferência de massa e calor foram corroborados com os da literatura, mostrando novamente que para diferentes escalas do problema, pode-se utilizar esta técnica para determinação das variáveis de fechamento.

Estas soluções permitiram calcular os parâmetros de transporte de massa e calor para as etapas de desidroxilação dos argilominerais e decomposição dos carbonatos durante a queima de revestimentos cerâmicos porosos. Estes coeficientes não são encontrados na literatura para revestimentos cerâmicos porosos compostos de uma mistura de matérias-primas naturais. Para aplicar estes coeficientes na desidroxilação dos argilominerais e decomposição dos carbonatos foram

encontrados os parâmetros cinéticos destas etapas e os mesmos foram corroborados com os existentes na literatura.

A verificação da aplicação do Método da Média no Volume através do modelo de duas equações para as espécies químicas e da energia foi avaliada utilizando uma geometria tridimensional, realizando diversas simulações numéricas para as etapas de desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e a decomposição dos carbonatos (calcita) já que representam proporcionalmente as maiores desgaseificações dos revestimentos cerâmicos. Os resultados apresentados por este estudo mostram a robustez e a validade do modelo de duas equações para a avaliação do processo de desgaseificação de revestimentos cerâmicos durante a etapa de queima em fornos intermitentes, representados pelas etapas avaliadas neste estudo, pois os resultados numéricos apresentaram o grau de conversão com a mesma tendência dos resultados experimentais.

Fica evidente que o Método da Média no Volume torna-se uma ferramenta essencial para determinação das propriedades de transporte efetivas em sistemas porosos e sua aplicação agora pode ser comprovada também na área de revestimentos cerâmicos porosos.

## 7.2 SUGESTÕES

O estudo numérico sobre a desgaseificação de revestimentos cerâmicos é extremamente completo e ainda existem muitas informações a serem exploradas com a utilização desta técnica. Assim, seguem algumas sugestões para realizações de trabalhos futuros:

- resolver o problema de fechamento da microescala considerando a geometria acoplada, ou seja, fase fluida e sólida juntas;
- resolver os problemas de fechamento da escala intermediária considerando o contato partícula-partícula, conforme os estudos apontados por Nozad *et al.* (1985) e Shonnard e Whitaker (1989);
- avaliar os problemas de fechamento da escala intermediária para geometrias mais complexas;
- aplicar o Método da Média no Volume para as etapas de desidratação e combustão da matéria orgânica, a fim de obter as propriedades efetivas destas etapas;

- simular as etapas de desidratação e combustão da matéria orgânica do processo de desgaseificação de revestimentos cerâmicos;
- analisar o comportamento para diferentes composições/matérias-primas dos revestimentos cerâmicos;
- avaliar o efeito da geometria da escala de projeto com dimensões de placas cerâmicas industriais;
- avaliar o comportamento do sistema conjunto forno-placa cerâmica durante a etapa de desgaseificação;
- aplicar esta metodologia para sistemas contínuos.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AHMADI, A.; QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media V. Two-equation model for solute transport with adsorption. **Advances in Water Resources**. v. 22, n. 1, p. 59-86, 1998.

AMORÓS, J.L.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MONZÓ, M. **Manual para el Control de la Calidad de Materias primas Arcillosas**. Valência: ITC/AICE, 1992. 178p.

AMORÓS, J. L.; BELTRAN, V.; ESCARDINO, A.; ORTS, M. J. Permeabilidad al aire de soportes cocidos de pavimento cerámico. I. Influencia de las variables de prensado y de La temperatura de cocción. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v. 31, n.1, p.33-38, Feb. 1992a.

AMORÓS, J. L.; MALLOL, G.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA, J. Diseño de silos y tolvas para el almacenamiento de materiales pulverulentos. Problemas asociados a La operación de descarga. **Recopilatorio Qualicer 1990-2006**. Castellón. v. 1, p. 41-58. 2000. CD-ROM.

AMORÓS, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: descrição da etapa de prensagem. **Revista Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.6, n.3, p. 26-32, mai./jun. 2001.

ANTAL, D.; HÚLAN, T.; STUBNA, I.; ZÁLESKÁ, M.; TRNÍK, A.. The influence of texture on elastic and thermophysical properties of kaolin- and illite-based ceramic bodies. **Ceramics International**. v.43, n.2, p.2730-2736, 2017.

ARAB, P. B.; ARAÚJO, T. P.; PEJON, O. J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. **Applied Clay Science**. v.114, p.133-140, 2015.

BACHMAT, Y. Spatial macroscopization of processes in heterogeneous systems. **Israel Journal of Technology**. v. 10, p. 391-403, 1972.

BARTHELMY, David. Mineralogy Database [Internet]. [citado em 2017 jan 3]. Disponível em: <http://www.webmineral.com/>.

BORGES DA SILVA, EDUARDO ALBERTO. **Estudo da transferência de massa em unidades de leito móvel simulado reativo**. 2004. 329f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

BORGES DA SILVA, E. A.; SOUZA, D. P.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A. Prediction of effective diffusivity tensors for bulk diffusion with chemical reactions in porous media. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 24, n. 1, p.47-60, Jan-Mar. 2007.

BOY, S.; BÖHME, K. Beitrag zur kinetic von festkörperreaktionen unter nicht-isothermen bedingungen. **Thermochimica Acta**, v.20, n.2, p. 195-209, 1977.

BOY, S.; BÖHME, K. Determination of kinetic parameters from TG curves by non-linear optimization. **Thermochimica Acta**. v. 46, n. 3, p. 229-237, 1981.

BRISTOT, V. M. **Controle de temperatura de secadores de revestimentos cerâmicos alimentados com gás natural**. 2002. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BROWN, Michael Ewart. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. 2 ed. Springer Netherlands, 2001. 264p.

BUONANNO, G.; CAROTENUTO, A. The effective thermal conductivity of a porous medium with interconnected particles. **Int. J. Heat Mass Transfer**. v. 40, n. 2, p. 393-405, 1997.

CABAÑES, F. P., Monococción y cocción rápida para la fabricación de pavimentos cerâmicos. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.**. v. 17, n. 2, p. 63-73, mar./abr. 1977.

CABRERA, J. G.; EDDLESTON, M.. Kinetics of dehydroxylation and evaluation of the crystallinity of kaolinite. **Thermochimica Acta**. v. 70, n. 1-3, p. 237-247, 1983.

CANTAVELLA, V. S. **Simulación de la deformación de baldosas cerámicas durante la cocción.** 1998. 354f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, 1998.

CARRIZOSA, I.; CRIADO, J. M.; GARCIA, F. G.; GONZALEZ, M.. Influencia de las condiciones experimentales em la cinética de la reaccion de descomposicion térmica de  $\text{CaCO}_3$ . **Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.** v. 17, n. 1, p. 23-27, 1978.

CARBONELL, R. G.; WHITAKER, S. Heat and Mass transfer in porous media, **Fundamentals of Transport Phenomena Porous**, v.1, p. 121-198, 1984.

CAVA, S. S.; CERRI, J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; MENDONÇA, T.; HERTER, C. G. Eliminación del corazón negro em revestimentos cerâmicos de monococción a través del control de la atmosfera del horno. **Recopilatorio Qualicer 1990-2006.** Castellón. v.1, 15-17. 1998. CD-ROM. 2006.

CHANG, H-C. Multi-scale analysis of effective transport in periodic heterogeneous media. **Chemical Engineering Communications.** v. 15, p. 83 – 91, 1982.

CHANG, C. C.; SZERI, A. Z. A thermal analysis of grinding. **Wear.** v. 216, n.1, p. 77-86, 1998.

CRIADO, J. M.; TRILLO, J. M.. Influencia de la dilución de la muestra en los diagramas de ATD de reacciones reversibles e irreversibles de descomposición térmica de sólidos. **Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.** v. 14, n. 6, p. 513-516, 1975.

CRIADO, J. M.; GARCIA, F. G.; MORALES, J.. Influencia del tratamiento mecánico em el mecanismo de descomposición térmica de la dolomita. **Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.** v. 15, n. 2, p. 87-93, 1976.

CRIADO, J. M.; GONZÁLEZ, M.; MÁLEK, J.; ORTEGA, A. The effect of the CO<sub>2</sub> pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate. **Thermochemica Acta**. v. 254, p. 121-127, 1995.

DAVARZANI, H.; MARCOUX, M.; QUINTARD, M. Theoretical predictions of the effective thermodiffusion coefficients in porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 53, n. 7-8, p. 1514-1528, 2010.

DE NONI Jr, A. **Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas cerâmicas de monoqueima processadas por via úmida**. 2005. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DE NONI Jr, A.; MODESTO, C.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.. Dimensional modeling and control of ceramic tile. **American Ceramic Society Bulletin**. v. 85, n. 11, p. 9201 – 9205, 2006.

DOLLIMORE, D.; TONG, P.; ALEXANDER, K. S. The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation. **Thermochemica Acta**. v. 282–283, p. 13-27, 1996.

ENRIQUE, J.E., CANTAVELLA, V., MONFORT, E., MALLOL, G. Estimación del perfil interno de temperatura en baldosas cerâmicas durante la cocción. **Recopilatorio Qualicer 1990-2006**. Castellón. v.1, 767-771. 1996. CD-ROM. 2006.

ESCARDINO, A.; GARCÍA-TEN, J.; SORIANO, M. Estudio de La descomposición de La calcita durante La cocción de los azulejos. **Recopilatorio Qualicer 1990-2006**. Castellón. v. 1, p. 275-290. 2006. CD-ROM. 2006.

ESCARDINO, A.; GARCIA-TEN, J.; FELIU, C. Kinetic study of calcite particle (power) thermal decomposition: Part I. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, n. 16, p. 3011-3020, 2008.

ESCARDINO, A.; GARCIA-TEN, J.; FELIU, C.; MORENO, A. Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during

firing. I. Kinetic study. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 30, n. 10, p. 1989-2001, 2010.

ESCARDINO, A.; GARCIA-TEN, J.; FELIU, C.; GOZALBO, A. Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing. II. Influence of body thickness and calcite content. **Ceramics International**. v. 38, n. 4, p. 3141-3147, 2012.

ESCARDINO, A.; GARCIA-TEN, J.; SABURIT, A.; FELIU, C.; GÓMEZ-TENA, M.P. Calcium carbonate decomposition in white-body tiles during firing in the presence of carbon dioxide. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6379-6390, 2013.

FARIA, Ana Paula da Silva. **Modelagem matemática e simulação numérica de um reator de biodegradação em leito fixo**. 2016. 188f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

FERRARI, K. R.; FIGUEIREDO, P. M. F.; MACHADO, L. A.; PASCHOAL, J. O. A.. Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico. **Cerâmica Industrial**. v. 5, n. 2, p. 53-58, Mar./Abr. 2000.

FERRER, S.; MESQUITA, A.; GOMEZ-TENA, M. P.; MACHI, C.; MONFORT, E.. Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions. **Applied Clay Science**. v. 108, p. 28-39, 2015.

FIGUEIREDO, EDGAR ROMEO HERRETA DE. **Condutividade Térmica de Rochas: Uma aplicação para Granitos Ornamentais**. 2006. 110f. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

GALLAGHER, P. K.; JOHNSON Jr, D. W.. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of  $\text{CaCO}_3$ . **Thermochemica Acta**. v. 6, n. 1, p. 67-83, 1973.

GARCÍA, E.; DE PABLOS, A.; BENGOCHEA, M. A.; GUAITA, L.; OSENDI, M. I.; MIRANZO, P., Thermal conductivity studies on ceramic floor tiles. **Ceramics International**. v. 37, n. 1, p. 369-375, Jan. 2011.

GARCÍA TEN, F. J. **Descomposición durante la cocción del carbonato cálcico contenido en el soporte crudo de los azulejos.** 2005. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, 2005.

GARCÍA TEN, J.; ORTS, M. J.; SABURIT, A.; SILVA, G., Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature. **Ceramics International.** v. 36, n. 6, p. 1951-1959, Aug. 2010a.

GARCÍA TEN, J.; ORTS, M. J.; SABURIT, A.; SILVA, G., Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition. **Ceramics International.** v. 36, n. 7, p. 2017-2024, Sep. 2010b.

GASPARINI, E.; TARANTINO, S. C.; GHIGNA, P.; RICCARDI, M. P.; CEDILLO-GONZÁLEZ, E. I.; SILIGARDI, C.; ZEMA, M. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. **Applied Clay Science.** v. 80-81, p. 417-425, 2013.

GRAY, W. G. A derivation of the equations for multiphase transport. **Chemical Engineering Science,** v. 30, n. 2, p. 229-233, 1975.

GRAY, W. G.; LEE P. C. Y. On the theorems for local volume averaging of multiphase systems. **International Journal of Multiphase Flow.** v. 3, n. 4, p. 333–340, 1977.

GÜLER, Ç; SARIER, N. Kinetics of the thermal dehydration of acid-activated montmorillonite by the rising temperature technique. **Thermochimica Acta.** v. 159, p. 29-33, 1990.

HAGER, J.; WIMMERSTEDT, R.; WHITAKER, S. Steam drying a bed of porous spheres: theory and experiment. **Chemical Engineering Science.** v. 55, n. 9, p. 1675-1698, 2000.

HIRONO, T.; TANIKAWA, W. Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetics. **Earth and Planetary Science Letters.** v. 307, n. 1-2, p. 161-172, 2011.

HOWES, F. A.; WHITAKER, S. The spatial averaging theorem revisited. **Clerical Engineering Science**, v. 40, n. 8, p. 1387-1392, 1985.

HURTADO, F. S. V. **Formulação tridimensional de volumes finitos para simulação de reservatórios de petróleo com malhas não-estruturadas híbridas**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

IBAÑEZ, A.; SANDOVAL, F. La cocción rápida. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.** v. 35, n. 6, p. 433-438, nov./dic. 1996.

JOHNSON, J. S.; CLARK, J.; ANTONIO, S. M.; ROBINS, D.; SCHIFFER, M. B.; SKIBO, J. M. Effects of firing temperature on the fate of naturally occurring organic matter in clays. **Journal of Archaeological Science**. v. 15, n. 4, p. 403-414, 1988.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State kinetic models: basics and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 35, n. 110, p. 17315-17328, 2008.

KILLINGLEY, J. S.; DAY, S. J. Dehydroxylation kinetics of kaolinite and montmorillonite from Queensland Tertiary oil shale deposits. **Fuel**. v. 69, n. 9, p. 1145-1149, 1990.

KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. **Journal of Applied Physics**. v.30, n.3, p. 301-306, 1959.

KINGERY, W. D; BOWEN, H. K; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramic**. 2 ed. Cambridge: John Wiley & Sons, 1975. 1032p.

KRISTÓF, J.; VASSÁNYI, I.; NEMECZ, E.; INCZÉDY, J. Study of the dehydroxylation of clay minerals using continuous selective water detector. **Thermochimica Acta**. v.93, p.625-628, 1985.

LEVY, J. H.; HURST, H. J. Kinetics of dehydroxylation, in nitrogen and water vapour, of kaolinite and smectite from Australian Tertiary oil shales. **Fuel**. v. 72, n. 6, p. 873-877, 1993.

LIGHTHILL, M. J. **Fourier Analysis and Generalised Functions**. Cambridge University Press, London, 1958.

LUZ, Cleuzir da. **Modelagem matemática aplicando o método da média no volume e simulação numérica de colunas de leito fixo aplicadas à separação de compostos BTX e p-xileno**. 2014. 457f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

L'VOV, BORIS V. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates Review Article. **Thermochimica Acta**. v. 386, n. 1, p. 1-16, 2002.

MACHADO, C.M.; CARGNIN, M.; DE NONI JR, A.; TASSI, R.; HOFFMAN, I.; DE BONNA, R. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 58°, 2014, Bento Gonçalves. **Anais do 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2014, v. 1, p. 1388-1398.

MALISKA, Clóvis R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 453p.

MALKAWI, A. I. H.; ALAWNEH, A. S.; ABU-SAFAQAH, O. T. Effects of organic matter on the physical and the physicochemical properties of an illitic soil. **Applied Clay Science**. v. 14, n. 5-6, p. 257-278, 1999.

MARITAN, L.; NODARI, L.; MAZZOLI, C.; MILANO, A.; RUSSO, U. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter. **Applied Clay Science**. v. 31, n. 1-2, p. 1-15, Jan. 2006.

MICHOT, A.; SMITH, D. S.; DEGOT, S.; GAULT, C., Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, n. 14, p. 2639-2644, Oct. 2008.

MICHOT, A.; SMITH, D. S.; DEGOT, S.; LECOMTE, G. L. Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 31, n. 8, p. 1377-1382, 2011.



MIKHAIL, R. Sh; GUINDY, N.M.; HANAFI, S. Effect of structure on the mechanism of dehydration of clay minerals. **Thermochemica Acta**. v. 29, n. 2, p. 289-293, 1979.

MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C. M. F. Solid state sintering of red ceramics at lower temperatures. **Ceramics International**. v.30, n.3, p. 381-387, 2004.

MOYNE, C. Two-equation model for a diffusive process in porous media using the volume averaging method with an unsteady-state closure. **Advances in Water Resources**. v. 20, n. 2-3, p. 63-76, 1997.

NAVARRO, J.E.E.; ALBARO, J.L.A.; FUSTER, M.M. Tecnología de La Fabricación Cerámica. Secado y Cocción. In: UNIVERSIDAD DE VALENCIA. **Tecnología Cerámica**. Valencia, 1985. v.4, p. 490-790.

NOZAD, I.; CARBONELL, R. G; WHITAKER, S. Heat conduction in multiphase systems I. Theory and experiment for two-phase systems. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 5, p. 843-855, 1985a.

NOZAD, I.; CARBONELL, R. G; WHITAKER, S. Heat conduction in multiphase systems II. Experimental method and results for three-phase systems. **Chemical Engineering Science**, v.40, n. 5, p. 857-863, 1985b.

OCHOA, J. A.; STROEVE, P.; WHITAKER, S. Diffusion and reaction in cellular media. **Chemical Engineering Science**, v.41, n.12, p. 2999-3013, 1986.

OCHOA, J. A.; STROEVE, P.; WHITAKER, S. Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and Maxwell's theory for isotropic and anisotropic systems. **Chemical Engineering Science**, v.49, n.5, p. 709-726, 1994.

OCHOA-TAPIA, J. A.; ANTONIO DEL PIO, J.; WHITAKER, S. Bulk and surface diffusion in porous media: an application of the surface averaging theorem. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 11, p.2061-2082, 1993.

OCHOA-TAPIA, J. A.; WHITAKER, S. Heat transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid. **Int. J. Heat Mass Transfer**. v. 40, n. 11, p.2691-2707, 1997.

ONDRUŠKA, J.; TRNÍK, A.; MEDVED, I. Estimation of mass transfer parameters during dehydroxylation in a large ceramic body by inverse methods. **Ceramic International**. v. 37, n. 8, p. 3299-3305, Dec. 2011.

ORTEGA, A.; ROUQUEROL, F.; AKHOUAYRI, S.; LAUREIRO, Y.; ROUQUEROL, J. Kinetic study of the thermolysis of kaolinite between -30°C and 1000°C by controlled rate evolved gas analysis. **Applied Clay Science**. v. 8, n. 2-3, p. 207-214, 1993.

PRICE, D.; FATEMI, N.; DOLLIMORE, D.; WHITEHEAD, R. Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid-state decomposition reactions. Part 2: calcium carbonate. **Thermochimica Acta**. v. 94, n. 2, p. 313-322, 1985.

PRODANOVIĆ, D.; ŽIVKOVIĆ, Ž.D.; DUMIĆ, M. The kinetics of dehydroxylation and mullitization of zettlitz kaolin in the presence of calcium (II) as an ingredient **Thermochimica Acta**, v. 156, n. 1, p. 61-67, 1989.

PRODANOVIĆ, D.; ŽIVKOVIĆ, Ž.B.; RADOSAVLJEVIĆ, S. Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality, Serbia. **Applied Clay Science**. v. 12, n. 3, p. 267-274, 1997.

PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**. v.501, n.1-2, p. 24-29, 2010a.

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVÁ, M.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas Analysis technique. **Powder Technology**. v.203, n.2, p. 272-276, 2010b.

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**. v.208, n.1, p. 20-25, 2011.

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; WASSERBAUER, J.; MÁŠILKO, J.; BARÁČEK, J. The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**. v.33, n.13-14, p. 2793-2799, 2013.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Two-phase flow in heterogeneous porous media I: The influence of large spatial and temporal gradients. **Transport in Porous Media**, v. 5, p. 341-379, 1990.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. One and Two-Equation Models for Transient Diffusion Processes in Two-Phase Systems. **Advances in Heat Transfer**, v.23, p.369-465, 1993.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media: volume-averaged equations, closure problems and comparison with experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 14, p. 2537-2564, 1993a.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media II. Generalized volume averaging. **Transport in Porous Media**, v. 14, p. 179-206, 1994.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Local thermal equilibrium for transient heat conduction: theory and comparison with numerical experiments. **Int. J. Heat Mass Transfer**. v. 38, n. 15, p. 2779-2796, 1995.

QUINTARD, M.; KAVIANY, M.; WHITAKER, S. Two-medium treatment of heat transfer in porous media: numerical results for effective properties. **Advances in Water Resources**. v. 20, n. 2-3, p. 77-94, 1997.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media IV: large-scale mass equilibrium for solute transport with adsorption. **Advances in Water Resources**. v. 22, n. 1, p. 33-57, 1998.

QUINTARD, M.; BLETZACKER, L.; CHENU, D.; WHITAKER, S. Nonlinear, multicomponent, mass transport in porous media. **Chemical Engineering Science**. v. 61, n. 8, p. 2643-2669, 2006.

RAJESWARA RAO, T. Kinetics of calcium carbonate decomposition. **Chemical Engineering & Technology**. v. 19, n. 4, p. 373-377, 1996.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Revista Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.6, n.2, p. 7-11, Mar./Abr. 2001.

ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. MA. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**. v.6, n. 9, p. 1647-1652, 2006.

RYAN, D.; CARBONELL, R.G.; WHITAKER, S. A theory of diffusion and reaction in porous media. **American Institute of Chemical Engineers Symposium Series**, v.77, n. 202, p. 46-62, 1981.

RYAN, D. **The theoretical determination of effective diffusivities for reactive, spatially periodic porous media**. 1983. Tese (mestrado), Department of Chemical Engineering, University of California at Davis. 1983.

SAIKIA, N.; SENGUPTA, P.; GOGOI, P. K.; BORTHAKUR, P. C. Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge. **Applied Clay Science**. v.22, n.3, p. 93-102, 2002.

SALVADOR, A. R.; CALVO, E. G.; APARICIO, C. B. Effects of sample weight, particle size, purge gas and crystalline structure on the observed kinetic parameters of calcium carbonate decomposition. **Thermochimica Acta**. v. 143, p. 339-345, 1989.

SHONNARD, D. R.; WHITAKER, S. The effective thermal conductivity for a point-contact porous medium: an experimental study. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 32, n. 3, p. 503-512, 1989.

SILVA, C.C.G. **Otimização de uma unidade de air-stripping para remover BTEX de águas residuárias.** 2004. 229p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

SILVA, E. A. B.; SOUZA, D. P.; ULSON DE SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M. A. G. Prediction of effective diffusivity tensors for bulk diffusion with chemical reactions in porous media. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** v. 24, n. 1, p. 47-60, 2007.

SLATTERY, J. C. Flow of viscoelastic fluids through porous media. **AIChE-American Institute of Chemical Engineers.** v.13, p.1066-107, 1967.

SLOVÁK, V. Determination of kinetic parameters by direct non-linear regression from TG curves. **Thermochemica Acta.** v. 372. p. 175-182, 2001.

SOUZA, DILÊNIO PACHECO. **Aplicação do método da média no volume para simulação do tingimento de fios empacotados com corantes reativos** 2004. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

TEKLAJ, A.; YIN, C.; ROSENDAHL, L.; BOJER, M. Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. **Cement and Concrete Research.** v. 61-62, p. 11-19, 2014.

ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; WHITAKER, S. Mass transfer in porous media with heterogeneous chemical reaction. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** v. 20, n. 2, p. 191-199, Apr-Jun, 2003.

VALDÉS-PARADA, F. J.; AGUILAR-MADERA, C. G.; ÁLVAREZ-RAMÍREZ, J. On diffusion, dispersion and reaction in porous media. **Chemical Engineering Science.** v. 66, n. 10, 2177-2190, 2011.

VERDUCH, A. G., Algunos conceptos basicos de la coccion rapida. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.** v. 23, n. 6, p. 387-392, nov./dic. 1984.

VIEIRA, L.E. **Avaliação do comportamento térmico de uma placa cerâmica ao longo do processo de monoqueima em forno a rolos.** 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

WHITAKER, S. The equations of motion in porous media. **Chemical Engineering Science.** v. 21, n. 3, p. 291-300, 1966.

WHITAKER, S. Diffusion and dispersion in porous media. **AIChE American Institute of Chemical Engineers.** v. 13, p. 420-427, 1967.

WHITAKER, S. Advances in theory of fluid motion in porous media. **Industrial & Engineering Chemistry.** v. 61, p. 14-28, 1969.

WHITAKER, S. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: A theory of drying. **Advances in Heat Transfer.** v.13, p. 119-203, 1977.

WHITAKER, S. Local thermal equilibrium: an application to packed bed catalytic reactor design. **Chemical Engineering Science.** v. 41, n. 8, p. 2029-2039, 1986.

WHITAKER, S. **Theory and applications of transport in porous media: The method of volume averaging.** London: Kluwer Academic, 1999.

WOOD, B.D.; WHITAKER, S. Diffusion and reaction in biofilms. **Chemical Engineering Science,** v. 53, n. 3, p. 397-425, 1998.

WOOD, B.D.; WHITAKER, S. Multi-species diffusion and reaction in biofilms and cellular media. **Chemical Engineering Science,** v. 55, n. 17, p. 3397-3418, 2000.

ZHANG, H. Y.; HUANG, X. Y. Volumetric heat transfer coefficients in solid-fluid porous media: closure problem, thermal analysis and model improvement with fluid flow. **International Journal of Heat and Mass Transfer.** v. 43, n. 18, p. 3417-3432, 2000.

ZANOTTI, F.; CARBONELL, R. G. Development of transport equations for multiphase systems – III – Application to heat transfer in packed beds. **Chemical Engineering Science.** v. 39, n. 2, p. 299-311, 1984.