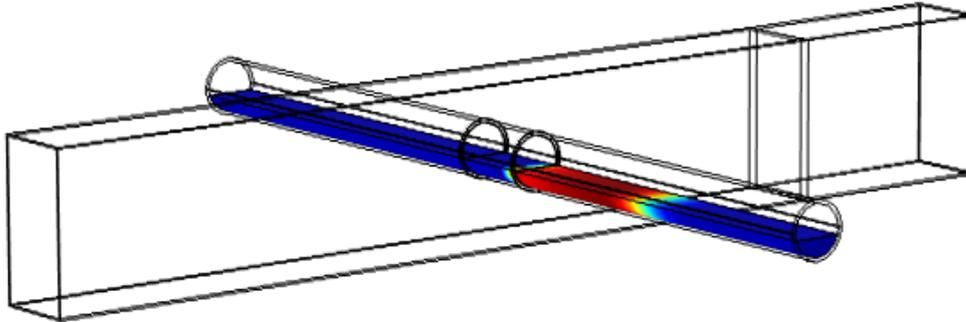




TÉCNICO
LISBOA



Simulação numérica e otimização do processo de produção de pigmentos cerâmicos com recurso a micro-ondas

Pedro André Varela Ramos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Mecânica

Orientadores: Prof. José Carlos Fernandes Pereira
Prof. Duarte Manuel Salvador Freire Silva de Albuquerque

Júri

Presidente: Prof. José Manuel Da Silva Chaves Ribeiro Pereira
Orientador: Prof. Duarte Manuel Salvador Freire Silva de Albuquerque
Vogal: Prof. Jorge Emanuel Pereira Navalho

Fevereiro 2021

Ao meu grande amigo Luís Ruas,
que teria sido um Engenheiro brilhante.

Agradecimentos

O primeiro agradecimento é para os Professores que orientaram esta Tese e que estiveram sempre dispostos a dar o seu contributo para torná-la melhor e mais completa. Ao Prof. José Carlos Pereira e ao Prof. Duarte Albuquerque, o meu agradecimento pelo tempo e energia que despenderam na leitura deste documento, e pelas ideias que deram. A todos os colegas do *LASEF*, o meu obrigado pelo acompanhamento que deram ao longo destes meses. Em segundo lugar, quero agradecer aos parceiros do projeto europeu *DESTINY* pela disponibilidade em fornecerem os dados necessários para as simulações efetuadas.

O agradecimento mais importante vai para os meus pais, por me terem sempre incentivado a seguir o Ensino Superior e por terem suportado o significativo investimento monetário que isso acarretou. A eles, o meu eterno agradecimento – sem eles, esta Tese nunca teria existido. Quero também agradecer à minha irmã e minha melhor amiga por me ter ajudado a superar os momentos menos bons e por ter tornado esta jornada um pouco mais fácil.

A todos os meus amigos, o meu sincero agradecimento por todo o apoio que prestaram durante os meses de Tese, em especial ao Duarte, pelo contributo que deu na revisão do documento, e à Tatiana, pela amizade incondicional. Ao Paulo, à Pilar, à Patrícia e ao Miguel, o meu obrigado por terem acompanhado de perto este processo e por toda a ajuda que me foram dando.

Por fim, um agradecimento especial à Dra. Guida Jorge, pela força e motivação que me deu. A todos os que contribuíram para a realização desta Dissertação, um grande bem-haja.

Resumo

Os pigmentos cerâmicos são usados em diversas indústrias em todo o mundo para dar coloração. As elevadas temperaturas de formação destes pigmentos fazem deste setor um dos maiores consumidores energéticos, contribuindo para a emissão de gases de efeito de estufa se for usado aquecimento convencional. O objetivo desta Tese é avaliar a possibilidade de produção de pigmentos cerâmicos através de aquecimento eletromagnético e contribuir para a criação de um processo de alta eficiência que permita a produção de pigmentos com micro-ondas, evitando problemas térmicos como pontos quentes e pontes térmicas. Neste estudo, foi feita a modelação da produção contínua de pigmentos por micro-ondas através do *COMSOL Multiphysics*, juntamente com um controlador desenvolvido em *MATLAB* para gerir automaticamente a potência de entrada e a impedância da cavidade. Uma cavidade simples, que opera a 2.45 GHz, e uma guia de onda retangular foram usadas. Foi desenvolvido um modelo químico usando dados experimentais e o método do modelo ajustado para prever a conversão química com o tempo. O modelo matemático inclui acoplamento bidirecional entre as equações de *Maxwell* e a equação da energia, bem como entre as interfaces térmica e química. Um estudo paramétrico que inclui variação da velocidade e do coeficiente de convecção na fronteira também foi desenvolvido para avaliar o impacte destas variáveis na eficiência do processo. De forma a mostrar a influência das propriedades físicas no mecanismo de aquecimento, foram usados dois pigmentos nas simulações. Foi realizada Verificação de Solução para garantir a fiabilidade dos resultados.

Palavras-chave: Produção contínua de pigmentos cerâmicos, Aquecimento por micro-ondas, Simulação numérica, Otimização de eficiência, Correspondência automática de impedância, Controlo de potência de entrada.

Abstract

Ceramic pigments are widely used to give colouration in several industries. The high temperatures that characterize pigment formation make this sector a very energy intensive one, contributing to greenhouse gas emissions if conventional heating is used. The aim of this Thesis is to access the possibility of producing ceramic pigments using electromagnetic heating and contribute to a high efficiency process that allows pigment production using microwaves while avoiding temperature related problems such as hot-spots and thermal-runaway. In this study, the continuous microwave production of pigments was modelled using *COMSOL Multiphysics* together with a controller developed in *MATLAB* to automatically manage the input power and cavity impedance. A single-mode cavity operating at 2.45 GHz, together with a rectangular waveguide, was used. A chemical model using experimental data was developed using a model-fitting approach to predict chemical conversion with time. Mathematical model includes two-way coupling between Maxwell's equations and energy equation as well as between thermal and chemical interfaces. A parametric study including variation in velocity and convection coefficient was also performed to access the impact of these variables in the process efficiency. To show the influence of physical properties in the heating mechanism two pigments were used in the simulations. Solution Verification was performed to sustain results reliability.

Keywords: Ceramic pigments continuous production, Microwave heating, Numerical simulation, Efficiency optimization, Automatic impedance matching, Input power control.

Conteúdo

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Símbolos	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Sumário	4
1.4 Revisão bibliográfica	4
1.4.1 Análise cinética	4
1.4.2 Processo convencional da produção de pigmentos	5
1.4.3 Aquecimento por micro-ondas na produção de pigmentos	6
1.4.4 Controlo do aquecimento por micro-ondas	7
2 Enquadramento Teórico	9
2.1 Cinética química	9
2.1.1 Método do modelo ajustado	10
2.1.2 Equação de <i>Avrami</i>	12
2.2 Transporte de espécies químicas	13
2.3 Transporte de energia	15
2.3.1 Balanço de energia	15
2.4 Interface eletromagnética	17
2.4.1 Equações de <i>Maxwell</i>	17
2.4.2 Propagação em meios dielétricos dissipativos	19
2.4.3 Balanço de energia eletromagnética – teorema de <i>Poynting</i>	20
2.4.4 Guia de onda retangular em modo TE_{10}	21
2.5 Simulação numérica	23
2.5.1 Acoplamento de fenómenos físicos	23

3	Validação e Verificação dos Modelos	25
3.1	Noções básicas	25
3.2	Pigmento amarelo – $(Pr, Zr)SiO_4$	28
3.3	Pigmento castanho – $(Ti, Sb, Cr)O_2$	33
4	Modelo Matemático	37
4.1	Descrição da cavidade	37
4.2	Condições de fronteira e iniciais	39
4.3	Propriedades dos materiais	41
4.3.1	Pigmento amarelo	42
4.3.2	Pigmento castanho	44
4.4	Controlador numérico em <i>MATLAB</i>	45
5	Resultados e Discussão	47
5.1	Verificação de solução	47
5.2	Balço de energia	51
5.3	Escolha do tamanho do tubo	53
5.4	Análise do histórico de convergência	56
5.4.1	Pigmento amarelo	56
5.4.2	Pigmento castanho	60
5.5	Estudo paramétrico de velocidade e coeficiente de convecção	64
5.5.1	Pigmento amarelo	64
5.5.2	Pigmento castanho	71
5.6	Modelo 3D	74
6	Conclusões	79
6.1	Resultados alcançados	80
6.2	Trabalho futuro	80
	Bibliografia	81
A	Balço de Energia	89
B	Análise Cinética Combinada	92
C	Pigmento Branco – TiO_2	94
C.1	Modelo químico	94
C.2	Modelo químico/térmico	100

Lista de Tabelas

3.1	Resultados obtidos para os parâmetros de <i>Avrami</i> do pigmento amarelo.	28
3.2	Resultados obtidos para os parâmetros de <i>Arrhenius</i> do pigmento amarelo.	29
3.3	Resultados obtidos no estudo de convergência efetuado para o grau de conversão médio à taxa de aquecimento $\beta = 3 \text{ K/min}$ para o pigmento amarelo.	32
3.4	Resumo dos resultados obtidos no estudo de Verificação do modelo efetuado para o pigmento amarelo.	33
3.5	Resultados obtidos para os parâmetros de <i>Arrhenius</i> do pigmento castanho.	34
3.6	Resultados obtidos no estudo de convergência efetuado para o grau de conversão médio à taxa de aquecimento $\beta = 500 \text{ K/h}$ para o pigmento castanho.	36
3.7	Resumo dos resultados obtidos no estudo de Validação e Verificação efetuado para o pigmento castanho.	36
4.1	Parâmetros geométricos do domínio tridimensional usado.	38
4.2	Valores das cinco menores frequências de corte e respectivos modos de propagação da guia de onda WR-340.	38
4.3	Valores usados para as massas molares e densidades das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento amarelo.	42
4.4	Parâmetros de entrada para cálculo do calor específico a pressão constante das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento amarelo.	43
4.5	Resumo de alguns parâmetros obtidos no âmbito da determinação das propriedades físicas e químicas do pigmento amarelo.	43
4.6	Valores usados para as massas molares e densidades das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento castanho.	44
4.7	Parâmetros de entrada para cálculo do calor específico a pressão constante das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento castanho.	44
4.8	Resumo de alguns parâmetros obtidos no âmbito da determinação das propriedades físicas e químicas do pigmento castanho.	44
5.1	Resumo das características das malhas usadas na apresentação do estudo de convergência para ambos os pigmentos.	48
5.2	Resultados obtidos na Verificação de Solução realizada para o pigmento amarelo.	49

5.3	Resultados obtidos na Verificação de Solução realizada para o pigmento castanho. . . .	49
5.4	Resultados obtidos para o erro relativo e tempo de simulação em função da malha para ambos os pigmentos.	50
5.5	Resultados obtidos para o balanço de energia ao material sólido para os dois pigmentos estudados.	51
5.6	Resultados obtidos para o balanço de energia feito a todo o domínio para os dois pigmentos estudados.	52
5.7	Comparação do calor libertado durante a ocorrência de reações químicas no modelo presente com o respetivo valor teórico para ambos os pigmentos.	53
5.8	Conjuntos de valores testados para a velocidade e coeficiente de convecção.	64
5.9	Sistematização dos resultados obtidos por indicação do conteúdo de cada figura para cada pigmento.	64
5.10	Comparação das evoluções das temperaturas média, máxima e mínima, bem como dos tempos de residência e de reação, em função da velocidade, para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento amarelo.	69
B.1	Resultados obtidos na análise cinética combinada de um dos picos do gráfico de DTG do pigmento amarelo.	93
C.1	Parâmetros geométricos e cinemáticos do tubo usado na montagem.	94
C.2	Frações mássicas de reagentes à entrada do tubo.	94
C.3	Reações químicas, parâmetros da cinética e entalpias de reação.	95
C.4	Propriedades químicas e físicas das espécies presentes na mistura.	98
C.5	Referências utilizadas na validação do modelo cinético utilizado.	98
C.6	Parâmetros de entrada para impor a temperatura no modelo computacional.	98
C.7	Valores de erro médio obtidos na simulação química para cada uma das espécies químicas.	99
C.8	Parâmetros de entrada para simular a evaporação da água.	103
C.9	Parâmetros de entrada adicionados ao modelo químico/térmico.	104
C.10	Valores de comprimento do tubo para as combinações de fração mássica de água estudadas.	104
C.11	Resumo das combinações usadas nos casos do estudo paramétrico.	106

Lista de Figuras

2.1	Representação das interdependências entre as diferentes interfaces físicas.	24
3.1	Gráfico usado na obtenção dos parâmetros de <i>Arrhenius</i> do pigmento amarelo.	29
3.2	Resultados obtidos para a simulação isotérmica do grau de conversão do pigmento amarelo.	30
3.3	Comparação dos perfis de conversão não-isotérmicos obtidos numericamente para o pigmento amarelo.	32
3.4	Resultados obtidos no aquecimento não isotérmico do pigmento castanho.	35
4.1	Representação esquemática do aparato utilizado nos modelos desenvolvidos.	37
5.1	Resultados obtidos no estudo paramétrico do raio do tubo para ambos os pigmentos. . .	54
5.2	Evolução do comprimento de onda no material sólido e da profundidade de penetração com a temperatura para ambos os pigmentos.	56
5.3	Apresentação do histórico de convergência do pigmento amarelo.	57
5.4	Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética com o tempo para o pigmento amarelo.	57
5.5	Evolução do campo de temperatura com o tempo para o pigmento amarelo.	57
5.6	Evolução da distribuição do grau de conversão com o tempo para o pigmento amarelo. .	60
5.7	Apresentação do histórico de convergência do pigmento castanho.	61
5.8	Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética com o tempo para o pigmento castanho.	61
5.9	Evolução do campo de temperatura com o tempo para o pigmento castanho.	62
5.10	Evolução da distribuição do grau de conversão com o tempo para o pigmento castanho. .	63
5.11	Evolução temporal da posição do refletor móvel para ambos os pigmentos.	63
5.12	Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade e coeficiente de convecção na fronteira para o pigmento amarelo (potência de entrada, calor absorvido, calor sensível, perdas térmicas, temperatura máxima e temperatura de saída).	65
5.13	Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade e coeficiente de convecção na fronteira para o pigmento amarelo (eficiências eletromagnética, térmica e global e consumo específico).	67

5.14	Evolução da distribuição de temperatura na zona de reação com a velocidade para $h = 2.5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento amarelo.	67
5.15	Evolução da distribuição de temperatura na zona de reação com o coeficiente de convecção para $v = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ e para o pigmento amarelo.	68
5.16	Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade e coeficiente de convecção na fronteira para o pigmento castanho (potência de entrada, calor absorvido, calor sensível, perdas térmicas, temperatura máxima e temperatura de saída).	72
5.17	Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade e coeficiente de convecção na fronteira para o pigmento castanho (eficiências eletromagnética, térmica e global e consumo específico).	74
5.18	Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética na zona de reação com a velocidade para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento castanho.	75
5.19	Evolução da distribuição de temperatura na zona de reação com a velocidade para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento castanho.	75
5.20	Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética na zona de reação com o coeficiente de convecção para $v = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ e para o pigmento castanho.	75
5.21	Evolução da distribuição de temperatura na zona de reação com o coeficiente de convecção para $v = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ e para o pigmento castanho.	76
5.22	Resultados obtidos nas simulações tridimensionais do pigmento castanho: evolução de diversos parâmetros com a velocidade.	76
5.23	Comparação dos valores médios de emissão específica de GEF do modelo presente e do processo convencional para as simulações tridimensionais (pigmento castanho).	78
5.24	Estudo de convergência efetuado para as simulações tridimensionais do pigmento castanho.	78
B.1	Resultados obtidos na análise cinética combinada do pigmento amarelo.	93
C.1	Perfil de temperatura de sólidos.	96
C.2	Resultados obtidos para a simulação da cinética química com as reações em simultâneo.	99
C.3	Resultados obtidos na simulação da reação 1.	100
C.4	Resultados obtidos na simulação das reações 2 e 3.	100
C.5	Perfis de temperatura da parede e do gás.	103
C.6	Comparação do perfil de temperatura obtido com os resultados presentes na literatura.	105
C.7	Resultados do estudo paramétrico efetuado com o modelo químico/térmico.	106

Lista de Símbolos

Acrónimos

Cr_2O_3	Óxido de crómio
Pr_6O_{11}	Óxido de praseodímio
Sb_2O_3	Óxido de antimónio
SiO_2	Óxido de sílcio (sílica)
$\text{Ti}_{1-2x}\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{O}_{2(r)}$	Composição nominal do pigmento castanho – $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$
TiO_2	Óxido de titânio
$\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$	Composição nominal do pigmento amarelo – $(\text{Pr}, \text{Zr})\text{SiO}_2$
ZrO_2	Óxido de zircónio
GCI	Índice de convergência de malha (<i>Grid Convergence Index</i>)
GEF	Gases de efeito de estufa
SC	Superfície de controlo
TE	Transversal elétrico
VC	Volume de controlo

Constantes físicas

ϵ_0	Permitividade elétrica do vazio, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
μ_0	Permeabilidade magnética do vazio, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$
c_0	Velocidade da luz no vazio, $c_0 = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$
g	Aceleração da gravidade, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$
j	Unidade imaginária, $j = \sqrt{-1}$
p_{atm}	Pressão atmosférica, $p_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
R	Constante dos gases universais, $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$

Símbolos gregos

α	Grau de conversão
β	Coeficiente de expansão térmica [K^{-1}]; constante de propagação [m^{-1}]; taxa de aquecimento [K/s]
ΔH	Entalpia de reação [J/kg]
ΔH_{ev}	Entalpia de evaporação da água [J/kg]
δ	Profundidade de penetração [m]
δ_p	Ângulo de perda [rad]
ϵ	Permitividade elétrica [F/m]
ϵ_i	Erro absoluto para a malha i
$\epsilon_{r,i}$	Erro relativo para a malha i
η_G	Eficiência global
η_T	Eficiência térmica
η_{EM}	Eficiência eletromagnética
Γ	Ângulo de preenchimento do tubo pelos sólidos [rad]
Λ	Variável de confirmação de regime assintótico
λ	Comprimento de onda [m]
λ_0	Comprimento de onda do campo no vazio [m]
λ_g	Comprimento de onda do campo no interior da guia de onda [m]
μ	Permeabilidade magnética [H/m]; viscosidade dinâmica [$Pa \cdot s$]
ω	Fração mássica; frequência angular [rad/s]; velocidade de rotação [rad/s]
ϕ	Ângulo de fase (interface eletromagnética) [rad]; ângulo de inclinação do tubo [rad]
ϕ_0	Estimativa do valor exato da variável integrada
ϕ_i	Valor da variável integrada para a malha i
ϕ_R	Extrapolção de <i>Richardson</i>
ρ	Densidade [kg/m^3]
ρ_c	Densidade de carga elétrica [C/m^3]

ρ_s	Densidade da mistura de sólidos húmida [kg/m ³]
ρ_{seca}	Densidade da mistura de sólidos seca [kg/m ³]
σ	Condutividade elétrica [S/m]
$\sigma(T)$	Desvio-padrão do campo de temperatura [K]
φ	Funções de forma do método dos elementos finitos
ξ	Fator de atrito de <i>Darcy</i>

Símbolos romanos

A	Área [m ²]
<i>a</i>	Comprimento da secção da guia de onda retangular [m]
<i>A_s</i>	Área de sólidos no tubo [m ²]
B	Densidade de fluxo magnético [Wb/m ²]
<i>b</i>	Largura da secção da guia de onda retangular [m]; parâmetro que simula o raio do tubo (2D) [m]
c	Velocidade de propagação do campo eletromagnético [m/s]
<i>C_e</i>	Consumo específico [J/kg]
<i>C_p</i>	Calor específico a pressão constante [J/(kg K)]
<i>C_v</i>	Calor específico a volume constante [J/(kg K)]
<i>C_{p,ev}</i>	Componente do calor específico associado à mudança de fase [J/(kg K)]
<i>C_{p,s}</i>	Calor específico a pressão constante da mistura seca [J/(kg K)]
D	Densidade de fluxo elétrico [C/m ²]
<i>D</i>	Diâmetro [m]
<i>D_h</i>	Diâmetro hidráulico [m]
<i>D_i</i>	Diâmetro interior do tubo [m]
<i>D_α</i>	Difusividade artificial [m ² /s]
<i>dT</i>	Gama de temperatura de mudança de fase [K]
E	Campo elétrico [V/m]
<i>E_a</i>	Energia de ativação (cinética química) [J/mol]
<i>E_{CO_{2,eq}}</i>	Emissão específica de gases de efeito de estufa [kgCO _{2,eq} /kg]

f	Fração mássica de água na mistura (análise seca); Frequência [s^{-1}]
$f(\alpha)$	Modelo cinético (cinética química)
F_s	Fator de segurança (Verificação de Solução)
f_{GEF}	Fator de conversão de eletricidade [$kg_{CO_2,eq}/kWh$]
$f_{c,mn}$	Frequência de corte do modo de propagação (m, n) [s^{-1}]
g	Aceleração da gravidade [m/s^2]
$g(\alpha)$	Modelo cinético na forma integrada (cinética química)
GCI_{ij}	Índice de convergência entre as malhas i e j
H	Campo magnético [A/m]
h	Coeficiente de convecção [$W/(m^2 K)$]; entalpia [J/kg]
h	Coeficiente de convecção [$W/(m^2 K)$]
h_i	Comprimento típico do elemento finito para a malha i [m]
$I(T)$	Integral da constante de reação [K/s]
J	Densidade de corrente elétrica [A/m ²]
j	Unidade imaginária
k	Condutividade térmica [$W/(m K)$]; constante de reação [s^{-1}]; número de onda [m^{-1}]
k_0	Fator pré-exponencial (cinética química) [s^{-1}]; número de onda do vazio [m^{-1}]
k_c	Número de onda crítico [m^{-1}]
L	Comprimento característico [m]; comprimento do tubo [m]
(m, n)	Modo de propagação da guia de onda
\dot{m}	Caudal mássico [kg/s]
\dot{m}_p	Perda total de caudal devido à libertação de gás [kg/s]
\dot{m}_s	Caudal da mistura de sólidos húmida [kg/s]
$\dot{m}_{pk,i}$	Perda de caudal devido à libertação do gás i na reação k [kg/s]
\dot{m}_{seco}	Caudal da mistura de sólidos seca [kg/s]
M	Massa molar [kg/mol]
\hat{n}	Versor normal à superfície de controlo

N	Número de elementos da malha i
n	Expoente de <i>Avrami</i> ; ordem de reação (cinética química)
Nu	Número de <i>Nusselt</i>
\mathbf{P}_e	Polarização elétrica [C/m ²]
\mathbf{P}_m	Polarização magnética [A/m]
P	Perímetro [m]; potência [W]
p	Ordem de convergência aparente; posição do refletor móvel [m]; pressão [Pa]
p'	Estimativa da ordem de convergência aparente
Pr	Número de <i>Prandtl</i>
\dot{Q}	Taxa de energia fornecida ao sistema sob a forma de calor [W]
q''	Fluxo de calor [W/m ²]
\dot{Q}_{EM}	Fonte de calor eletromagnética [W]
\dot{Q}_{PT}	Perdas térmicas [W]
\dot{Q}_{reac}	Taxa de libertação de energia térmica durante as reações químicas [W]
Q	Calor gerado internamente [W/m ³]
R	Constante dos gases universais [J/(mol K)]; taxa de produção/consumo (equação de transporte de espécies químicas) [kg/(m ³ s)]
R^2	Coefficiente de determinação (método do modelo ajustado)
r_i	Taxa de reação (reação i) [s ⁻¹]
r_{ij}	Razão de refinamento entre as malhas i e j
Ra	Número de <i>Rayleigh</i>
Re	Número de <i>Reynolds</i>
Res_{abs}	Resíduo absoluto da equação diferencial
Res_{rel}	Resíduo relativo da equação diferencial
S	Parâmetro de dispersão (porta eletromagnética)
T	Período [s]; temperatura [K]
t	Tempo [s]
T_f	Temperatura de filme [K]

t_i	Tempo de simulação para a malha i [s]
T_{ext}	Temperatura exterior [K]
t_{reac}	Tempo de reação [s]
t_{resid}	Tempo de residência [s]
u	Energia interna específica [J/kg]
\mathbf{v}	Velocidade [m/s]
v	Volume específico [m ³ /kg]
v_s	Componente axial da velocidade de sólidos no tubo [m/s]
\dot{W}	Taxa de energia libertada pelo sistema sob a forma de trabalho [W]
\hat{x}	Coordenada axial adimensionalizada segundo o comprimento do tubo
X	Fração molar
x	Fração de dopagem (reações de formação de pigmentos alochromáticos)
X_e	Suscetibilidade elétrica
X_m	Suscetibilidade magnética
z	Coordenada axial da guia de onda [m]; cota [m]

Subscritos

0	Inicial
a	Anátase
et	Entrada
ev	Evaporação
f	Fonte
front	Fronteira
g	Gás
int	Interno
l	Líquido
m	Mistura de sólidos
max	Máximo
med	Valor médio

min	Mínimo
P	Produtos
p	Parede
R	Reagentes
r	Relativo; rútilo
reac	Reação
ref	Referência
resid	Residência
s	Sólidos com água
sd	Saída
seca	Mistura sem água
teo	Teórico
Sobrescritos	
'	Parte real
''	Parte imaginária
*	Complexo conjugado

Capítulo 1

Introdução

Neste Capítulo, são apresentadas algumas noções mais gerais acerca do tema desenvolvido, bem como a motivação do estudo desse tema e os objetivos da presente Dissertação. É feito um sumário do documento, após o qual se inicia a revisão bibliográfica, onde se incluem algumas publicações pertinentes.

Um pigmento é toda a substância sólida, insolúvel no meio onde é aplicada, e que confira uma tonalidade – branca, preta ou de uma cor – e/ou proteção a esse meio [1]. Os pigmentos alcromáticos, também designados por soluções sólidas, são substâncias em que o elemento cromóforo (elemento que confere a cor, normalmente um ião) entra na estrutura cristalina de um determinado óxido metálico, que serve de hospedeiro [2]. O pigmento é, assim, produzido por aquecimento de uma mistura do óxido metálico hospedeiro e de um óxido metálico que contém o cromóforo. Em muitos casos, é usado um terceiro óxido metálico que fornece iões que mantêm a eletroneutralidade da mistura (chamados contra-iões) [2]. A penetração do cromóforo e do contra-ião na estrutura cristalina do hospedeiro pode dar-se por substituição ou por preenchimento de interstícios. Por vezes, também é acrescentado um sal (chamado fluxo) cuja função é reduzir a temperatura de reação, por formação de uma fase líquida e/ou gasosa que promove a mobilidade dos iões no sistema reacional.

Os métodos de produção de pigmentos podem ser muito diversos, dependendo do pigmento que está a ser produzido. O método cerâmico, no qual a matéria-prima é aquecida, de forma contínua, num reator rotativo, é um dos métodos mais utilizados [2]. Neste método, uma mistura de óxidos metálicos é aquecida a alta temperatura e sofre calcinação, isto é, decomposição térmica. Como os reagentes se encontram no estado sólido, normalmente as temperaturas são elevadas para aumentar a mobilidade e reatividade das espécies químicas envolvidas [3]. A fonte de aquecimento é, tipicamente, um gás que resulta da queima de um combustível fóssil.

1.1 Motivação

Atualmente, os pigmentos são usados nas mais variadas indústrias, nomeadamente a têxtil, do papel, de fabrico de plásticos, cerâmicos e materiais de construção, de fabrico de tintas e de produtos

cosméticos. A vasta utilização de pigmentos faz com que a produção destas substâncias seja significativa – tendo sido produzidas seis milhões de toneladas de pigmentos inorgânicos, em todo o mundo, em 2005 [4].

A produção de grandes quantidades de pigmentos, aliada às altas temperaturas a que os mesmos sofrem decomposição térmica, leva a que o consumo energético neste sector seja significativo. As baixas eficiências do processo convencional aumentam ainda mais o consumo de energia. O facto de a fonte de energia do processo convencional depender da queima de combustíveis fósseis gera a libertação de grandes quantidades de gases de efeito de estufa (GEF), nomeadamente dióxido de carbono, com consequências danosas para o meio ambiente.

De forma a cumprir com as metas impostas para o aumento da temperatura média do planeta, no Acordo de Paris, estima-se que o balanço de emissões de GEF tenha de ser nulo ou negativo em 2055-2080 [5]. Como tal, as políticas ambientais evoluem no sentido de reduzir a preponderância da utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia nas mais variadas indústrias, surgindo a necessidade de recorrer a tecnologias de aquecimento que evitem a emissão de GEF. O aquecimento eletromagnético, em particular por micro-ondas, tem a vantagem de ter a eletricidade como fonte de energia, permitindo que todo o processo possa ocorrer sem necessidade de queima direta de combustíveis fósseis quando usadas energias renováveis. Note-se que a eletricidade até pode nem provir de fontes renováveis, mas garante-se que estão criadas as condições para que tal aconteça sempre que possível – por exemplo, em países onde a produção de eletricidade provém de energias renováveis.

A possibilidade de recorrer a energias renováveis não é a única vantagem do aquecimento eletromagnético. Uma das grandes vantagens deste tipo de aquecimento é a natureza volumétrica do mesmo. Enquanto que, no aquecimento convencional, o calor é transferido para as superfícies da carga por convecção e/ou radiação, e depois é difundido por todo o material por condução, no aquecimento eletromagnético o calor é gerado internamente por interação da matéria com o campo elétrico [6]. Desta forma, o aquecimento eletromagnético é mais rápido, pode ser mais uniforme se o campo elétrico penetrar em todas as zonas do material, requer menor consumo energético e é mais facilmente controlável do que o processo convencional [7].

A origem do aquecimento eletromagnético está na polarização das moléculas que constituem o material. A polarização induzida consiste no deslocamento das cargas das suas posições de equilíbrio devido a um campo elétrico aplicado. Estes deslocamentos podem ser dos eletrões em redor do núcleo (polarização eletrónica) ou dos átomos numa molécula (polarização atómica) [8]. Os momentos dipolares induzidos pelo campo somam-se aos momentos dipolares permanentes, que se verificam no caso de moléculas polares. Na presença de um campo elétrico, os dipolos interagem com este e alinham-se com o mesmo através de movimentos de rotação, que por sua vez geram calor devido ao atrito entre as partículas [7]. A este efeito, soma-se o efeito de *Joule*, isto é, dissipação de calor devido à presença de uma corrente elétrica num material resistivo [8].

A fonte de calor gerada dependerá da intensidade do campo elétrico e das propriedades dielétricas dos materiais, nomeadamente da sua permitividade, que pode ser um número complexo. Como se verá mais à frente, a parte imaginária da permitividade é responsável pela dissipação de energia elétrica no

material sob a forma de calor, pelo que os materiais susceptíveis de serem aquecidos por micro-ondas terão de ter uma permissividade imaginária relativamente alta (superior a cerca de 0.5).

No entanto, o aquecimento eletromagnético apresenta algumas desvantagens. Em materiais com permissividade complexa muito elevada, a elevada dissipação de calor leva à atenuação do campo, tornando o aquecimento um fenómeno mais superficial e menos volumétrico nestes casos. A profundidade de penetração (δ) é uma variável que quantifica a penetração do campo nos corpos: quanto maior for a profundidade de penetração, mais volumétrico e eficiente será o aquecimento. A eficiência de aquecimento diminui se a espessura da carga for muito superior à profundidade de penetração.

Outra das desvantagens do aquecimento eletromagnético são as pontes térmicas. Quando a parte complexa da permissividade aumenta com a temperatura, como é o caso dos pigmentos estudados na presente Tese, ocorre um mecanismo de retroação positiva no qual o aumento de temperatura leva ao aumento da fonte de calor e, conseqüentemente, da própria temperatura [9]. Este mecanismo, além de poder originar temperaturas não compatíveis com os materiais em certas zonas (os pontos quentes), gera gradientes térmicos significativos, o que prejudica a qualidade do material produzido. Como tal, nos sistemas alimentados por micro-ondas, há a necessidade de controlo da potência de entrada, de forma a evitar tais fenómenos. As pontes térmicas são mais frequentes em materiais de baixa condutividade, devido à baixa difusão de calor para fora dos pontos quentes [10].

1.2 Objetivos

O objetivo da presente Dissertação é a elaboração de um modelo matemático do processo contínuo de produção de pigmentos cerâmicos que usa as micro-ondas como fonte de aquecimento. Esse modelo será resolvido através do método dos elementos finitos, usando um programa comercial – o *COM-SOL Multiphysics*. A utilização deste programa deve-se à sua versatilidade e facilidade em combinar equações que regem diferentes processos num mesmo modelo.

Como se trata de um processo em que a matéria-prima sofre conversão no produto desejado, um dos objetivos é modelar matematicamente as reações químicas que estão na origem desse processo, aferindo a sua evolução ao longo do mesmo. O modelo matemático deverá, assim, ser capaz de reproduzir as relações de dependência entre as diferentes interfaces físicas: química, térmica e eletromagnética. A modelação das reações químicas será avaliada por comparação dos resultados numéricos com resultados experimentais.

Uma vez criado, o modelo servirá para avaliar se é possível produzir os pigmentos cerâmicos estudados e em que condições. Outro dos objetivos é estudar a influência de determinados parâmetros no processo produtivo e, em especial, na eficiência do mesmo, de forma a tornar esta alternativa a mais competitiva possível. Em particular, interessa saber como é que esses parâmetros afetam os campos eletromagnético, de temperatura e de distribuição de espécies químicas, de forma a contribuir para um melhor entendimento desta forma de aquecimento. Serão testados diversos valores de velocidade e coeficiente de convecção na fronteira, de forma a otimizar as condições operacionais do processo. Este estudo é feito para dois pigmentos, de forma a averiguar também a influência das propriedades

físicas no processo produtivo.

De forma a otimizar a eficiência do processo, e tendo em conta os problemas associados ao aquecimento eletromagnético referidos na Secção anterior, foi desenvolvido um controlador em *MATLAB* que ajusta a geometria da cavidade e a potência de entrada ao longo do tempo. O objetivo é obter um resultado estacionário que garanta a máxima eficiência com o menor consumo de energia possível, bem como conversão total de reagentes em produtos.

Por fim, procede-se também à Verificação da Solução numérica, de forma a aumentar o nível de fiabilidade dos resultados obtidos, por estimação do erro numérico associado ao modelo.

1.3 Sumário

Na Secção 1.4, é apresentada uma revisão bibliográfica que cobre as partes mais importantes do tema desenvolvido. No Capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos que estão na base do trabalho realizado e que permitirão interpretar os resultados obtidos. No Capítulo 3, é feito um estudo de Validação e Verificação do modelo matemático desenvolvido, cuja descrição completa se encontra no Capítulo 4. Por fim, os resultados e discussão são apresentados no Capítulo 5, após o qual se seguem as conclusões deste trabalho no Capítulo 6.

1.4 Revisão bibliográfica

Apresentam-se, de seguida, algumas publicações relacionadas com o trabalho desenvolvido. Tendo em conta que a produção de pigmentos não é das áreas mais abordadas na literatura, incluíram-se algumas publicações referentes a outros materiais, mas cujos métodos e resultados podem ser relevantes para a presente Tese.

1.4.1 Análise cinética

Vyazovkin e Wight [11] fazem uma análise cinética da decomposição de duas substâncias explosivas através de dois métodos distintos: o método do modelo ajustado e o método isoconversional. O objetivo é comparar os dois métodos em experiências isotérmicas e não-isotérmicas. Neste trabalho, concluem que o método do modelo ajustado permite obter perfis de conversão muito próximos dos experimentais, apesar dos erros induzidos na determinação dos parâmetros de *Arrhenius*. Ebrahimi Kahrizangi *et al.* [12] efetuam uma análise cinética da molibdenite através do método do modelo ajustado e destacam a elevada concordância dos perfis de conversão simulados com os obtidos experimentalmente.

Vyazovkin *et al.* [13] fazem uma compilação de recomendações a ser seguidas durante a realização de uma análise cinética através de variados métodos, onde se incluem o método do modelo ajustado e os métodos de isoconversão. Neste artigo de revisão, recomenda-se que o ponto de partida de uma análise cinética seja sempre um método isoconversional com dados experimentais obtidos a três ou mais taxas de aquecimento.

Na área dos pigmentos, Grzmil *et al.* [14] estudaram a transformação de dióxido de titânio (TiO_2) da fase anátase para a fase rútilo na presença de diversos óxidos metálicos aditivos. Neste trabalho, assumem que a transformação obedece a um modelo de nucleação e crescimento dado pela equação JMAK (conhecida por equação de *Avrami*). Yamamoto e Koga [15] efetuam uma análise cinética da decomposição de um pigmento (Azul Maia) através de um método isoconversional associado a deconvolução cinética. Foram identificados diversos mecanismos cinéticos, alguns dos quais coincidentes com a referida equação JMAK. Yamamoto *et al.* [16] efetuam uma análise cinética semelhante a derivados do pigmento Azul-Maia, que são obtidos por adição de corantes orgânicos. O método da deconvolução cinética é novamente usado para determinar os diferentes mecanismos cinéticos envolvidos. Todas estas publicações incluem parâmetros de *Arrhenius* para a formação dos pigmentos e, nestes dois últimos casos, os dados experimentais de partida incluem curvas termogravimétricas (TG).

Em relação à utilização da equação JMAK, a mesma foi amplamente utilizada na literatura para modelar a cristalização de outros materiais, como por exemplo, vidro [17, 18], polímeros durante a injeção em moldes [19] e ácido metatitânico ($TiO(OH)_2$) [20], usado na produção de dióxido de titânio, um dos pigmentos mais usados em todo o mundo.

1.4.2 Processo convencional da produção de pigmentos

O pigmento amarelo ($(Pr, Zr)SiO_4$) é uma solução sólida substitucional, formada pela reação entre três óxidos metálicos (SiO_2 , ZrO_2 e Pr_6O_{11}). Na formação deste pigmento, os íons cromóforos Pr^{4+} ocupam as posições dos íons Zr^{4+} na estrutura cristalina do silicato de zircônio ($ZrSiO_4$). Eppler [21] foi o primeiro a estudar o mecanismo de formação de silicato de zircônio. Neste trabalho, conclui-se que a reação entre a sílica (SiO_2) e o fluxo (por exemplo, NaF) produz um composto volátil que facilita a migração dos íons Si^{4+} para a estrutura cristalina do óxido de zircônio (ZrO_2). Eppler [22] conclui que o mecanismo referido também se verifica para o pigmento dopado com Pr proveniente do Pr_6O_{11} , sendo os íons Pr^{4+} também transportados pela fase volátil. Trojan [23] faz um estudo semelhante, confirmando o mecanismo de formação proposto por Eppler [22] e interpretando as curvas termogravimétricas que obteve com um conjunto de reações químicas que completava o mecanismo de formação existente.

Trojan [24] efetua uma análise semelhante, embora com silicato de zircônio como matéria-prima. Neste trabalho, é estudada a influência da concentração inicial de Pr_6O_{11} na cor do pigmento. Ocana *et al.* [25] estudaram a influência da presença do fluxo NaF na produção do pigmento, concluindo que, na ausência do fluxo, a temperatura de reação aumenta e a cor do pigmento é menos intensa. Esta conclusão está de acordo com a tese segundo a qual o fluxo promove a mobilidade do íon cromóforo para a estrutura cristalina do $ZrSiO_4$. Hill *et al.* [26] avaliam a influência da temperatura, quantidade de fluxo e tamanho de partícula na cor do pigmento, concluindo que o último parâmetro é o menos importante. Por fim, muitos autores fizeram a caracterização microscópica do pigmento, dos quais se destacam [27, 28].

O pigmento castanho ($(Ti, Sb, Cr)O_2$) é uma solução sólida substitucional que resulta da substituição dos átomos de Ti por átomos de Cr (o íon cromóforo) e Sb (o contra-íon). É, assim, produzido através

de uma mistura de três óxidos metálicos (TiO_2 , Cr_2O_3 e Sb_2O_3). Hund [29] foi o primeiro autor a estudar a formação de pigmentos que constituem soluções sólidas. Neste trabalho, são sintetizados diversos pigmentos resultantes de várias combinações de óxidos hospedeiros e iões cromóforos, que são analisados do ponto de vista macroscópico e espectroscópico. É ainda concluído que os iões cromóforos devem ter um raio comparável aos iões que substituem na estrutura do hospedeiro. Eppler [30] estudou a influência da presença do óxido de antimônio na conversão de anátase em rútilo, concluindo que este óxido promove a transformação entre as duas fases. Neste trabalho, também se conclui que a concentração de Sb_2O_3 influencia a tonalidade do pigmento obtido.

Huguenin e Chopin [31] estudam a influência da pureza do óxido metálico hospedeiro na qualidade do pigmento produzido e concluem que a detecção de vestígios de rútilo na matéria-prima prejudica a obtenção de um pigmento homogêneo. Esta conclusão deve-se à menor difusividade dos iões cromóforos na fase rútilo. Matteucci *et al.* [32] produzem pigmentos resultantes da dopagem de TiO_2 por diversos cromóforos, de forma a avaliar o impacto de cada um dos cromóforos na temperatura de transformação de fase de anátase para rútilo. Neste trabalho, concluem que a combinação referente ao pigmento castanho estudado na presente Tese é das que sofre uma maior redução na temperatura de transformação de fase. Dondi *et al.* [33] estudam a influência dos mesmos iões cromóforos na cor e nas propriedades óticas e espectroscópicas dos pigmentos obtidos. Hanaor e Sorrell [34] fazem uma revisão exaustiva da transformação de anátase em rútilo, confirmando que o crómio e o antimônio são elementos que promovem essa transformação. Este efeito deve-se ao aumento dos defeitos na estrutura cristalina do TiO_2 , nomeadamente o aumento do número de falhas de átomos de oxigénio.

Em relação à produção contínua de pigmentos cerâmicos em reatores rotativos, não existem publicações que tenham como alvo os pigmentos estudados na presente Tese. O dióxido de titânio é um dos pigmentos mais estudados e modelados na literatura: Dumont e Belanger [35] foram os primeiros a formular um modelo matemático para a produção de um pigmento, estudando a influência do caudal de combustível na temperatura do reator. Ao longo dos anos, outros modelos foram surgindo, passando a incluir a modelação do escoamento de ar dentro do tubo [36] e das reações químicas [37, 38], bem como o estudo termodinâmico do reator [39] e o seu controlo e automação [40].

1.4.3 Aquecimento por micro-ondas na produção de pigmentos

A produção de pigmentos com recurso a micro-ondas é uma área em lenta expansão, na qual a produção científica é ainda escassa. No que se refere ao pigmento amarelo, Blosi *et al.* [41] produziram pequenas quantidades (cerca de 5 g) com recurso a pré-aquecimento (por via convencional) seguido de aquecimento dielétrico. O aquecimento convencional destina-se a aumentar a temperatura até níveis em que a fonte de calor eletromagnética seja significativa, sendo necessárias temperaturas superiores a 600°C para que a produção por micro-ondas seja possível. A cinética de produção do pigmento é relativamente lenta e a cor pouco intensa, principalmente a baixas temperaturas de pré-aquecimento. A título de exemplo, quando a matéria-prima é pré-aquecida a 900°C , a fração de silicato de zircónio (ZrSiO_4) é de apenas 11%. Bagranyan *et al.* [42] produziram silicato de zircónio com recurso a micro-

ondas e a alta temperatura, embora recorrendo a métodos não convencionais. Neste trabalho, destaca-se a cinética de produção mais rápida em comparação com o método cerâmico tradicional.

Em relação ao pigmento castanho, o dióxido de titânio não dopado é o pigmento mais estudado. Kudra *et al.* [43] aqueceram pó de rútilo e verificaram que existe elevada absorção de micro-ondas até temperaturas de cerca de 250° C. Ikuma *et al.* [44] aqueceram anátase peletizada através de micro-ondas, tendo concluído que os gradientes de temperatura são maiores quando comparado com o processo convencional. Borkar e Dharwadkar [45] estudaram a transformação de anátase para rútilo na presença de micro-ondas e de agentes dopantes, tendo concluído que a utilização de micro-ondas promove a transformação de fase e reduz a temperatura da mesma. É proposto um mecanismo cinético para a transformação na presença de micro-ondas e segundo um processo não convencional.

1.4.4 Controlo do aquecimento por micro-ondas

Diversos autores simularam o aquecimento contínuo de materiais por micro-ondas. Zhu *et al.* [46] estudaram o aquecimento eletromagnético de produtos alimentares no estado líquido no interior de um tubo, avaliando a influência do diâmetro e posição do tubo, bem como da forma da cavidade e das propriedades dielétricas na eficiência do processo. Concluem que existe um diâmetro para o qual a eficiência do aquecimento é máxima. Salvi *et al.* [47] estudaram o aquecimento contínuo de água e de uma solução aquosa por micro-ondas, incluindo o acoplamento com as equações de balanço de quantidade de movimento. Neste estudo, destaca-se a relativa concordância entre resultados numéricos e experimentais. Santos *et al.* [48] simulam o aquecimento de um material cerâmico por micro-ondas, analisando a evolução do campo de temperatura ao longo do tempo. Neste trabalho, concluem que, a altas temperaturas, o aquecimento é um fenómeno muito superficial devido à baixa profundidade de penetração, e que existe um atraso entre as mudanças das interfaces eletromagnética e térmica que deve ser tido em conta no controlo das pontes térmicas.

Em relação ao controlo do processo de aquecimento, Mimoso *et al.* [49] simulam a produção de vidro através da fusão da matéria-prima com recurso a micro-ondas. A eficiência é maximizada por variação discreta do comprimento da cavidade, alterando, assim, a sua geometria. São assinaladas reduções de 50% no consumo específico de energia em relação ao processo convencional. Gao *et al.* [50] estudam o aquecimento de um filme de água e a influência da posição da porta eletromagnética, localização da carga, geometria da cavidade e espessura do filme na eficiência do aquecimento. A uniformidade do aquecimento é também estudada e concluem que pode ter de existir necessidade de compromisso entre a eficiência e a uniformidade do aquecimento. Todas as publicações mencionadas nesta Subsecção até ao momento, com exceção da primeira, recorrem ao programa comercial *COMSOL Multiphysics* para obter os resultados, o que é indicativo da sua versatilidade de utilização.

Outras formas de controlo e otimização do aquecimento foram estudadas, nomeadamente alteração contínua da posição da carga [51], variação da frequência do campo elétrico [52] e introdução de movimento de rotação na porta eletromagnética [53]. Outros autores estudaram os problemas associados ao aquecimento por micro-ondas. Wu *et al.* [54] usam uma cavidade de comprimento variável para evitar

a ocorrência de pontes térmicas, afastando os picos do campo elétrico da carga quando tal fenômeno está prestes a ocorrer. A escala de tempo reduzida da interface eletromagnética faz com que esta abordagem resulte satisfatoriamente. Por fim, Wang *et al.* [55] estudam a ocorrência de pontos quentes num aglomerado de dois materiais com tendências de absorção de micro-ondas muito distintas. Concluem que a tendência de formação de pontos quentes depende da geometria da carga, aumentando com o volume da mesma e diminuindo com a taxa de transmissão de calor para o exterior.

Capítulo 2

Enquadramento Teórico

2.1 Cinética química

A formação de um pigmento pressupõe a ocorrência de reações químicas nas quais a matéria-prima usada no processo produtivo se converte quimicamente no produto desejado. A qualidade de um pigmento é altamente dependente da sua composição química, da qual também dependem as propriedades dielétricas e térmicas que, por sua vez, afetam a interação com o campo elétrico e o campo de temperatura, respetivamente. Torna-se necessário determinar a composição química da mistura ao longo da reação e modelar computacionalmente o processo de conversão de reagentes em produtos.

Os pigmentos estudados na presente Tese são produzidos através do método cerâmico, no qual a matéria-prima é aquecida no estado sólido até à temperatura desejada [56]. Em cinética no estado sólido, é comum definir a taxa de reação, dada pela variação temporal instantânea do grau de conversão (α), através da Equação (2.1). Esta equação refere-se a uma evolução isotérmica, podendo ser adaptada para o caso não-isotérmico em que a taxa de aquecimento ($\beta = dT/dt$) seja constante, obtendo-se a Equação (2.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.1)$$

Em que α é o grau de conversão, t é o tempo [s], k é a constante de reação [s^{-1}], T é a temperatura [K] e $f(\alpha)$ é o modelo cinético.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) \quad (2.2)$$

Em que β é a taxa de aquecimento [K/s].

A Equação (2.1), assume que a reação química ocorre num único passo [11], variando a taxa de reação simultaneamente com a temperatura (através da constante de reação, $k(T)$) e com o grau de conversão (através do modelo cinético, $f(\alpha)$). A constante de reação segue a tradicional evolução de *Arrhenius*, dada pela Equação (2.3). Ao conjunto do modelo cinético ($f(\alpha)$), fator pré-exponencial (k_0)

e energia de ativação (E_a) dá-se o nome de tripleto cinético (*kinetic triplet* na literatura inglesa). Na presente Tese, admitiu-se que o tripleto cinético não é influenciado pela presença do campo elétrico, pelo que foram usados dados experimentais relativos ao processo convencional.

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Em que k_0 é o fator pré-exponencial [s^{-1}], E_a é a energia de ativação [J/mol] e $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ é a constante dos gases universais.

As reações químicas envolvidas na produção de pigmentos são muito variadas e complexas, o que torna a sua modelação uma tarefa difícil ou impossível. O facto de as diferentes reações poderem ocorrer ao mesmo tempo, de poder haver interdependência entre elas e de estas estarem dependentes de condicionantes geométricas aumenta ainda mais a complexidade do problema, dificultando o estudo de tais sistemas reacionais [15]. Ao longo dos anos, surgiram diversos métodos de análise de cinética do estado sólido, sendo a análise regressiva não-linear um dos mais utilizados em processos mais complexos [57]. Tendo em conta a complexidade deste método e que o mesmo não se enquadra no âmbito desta Tese, optou-se por recorrer a uma abordagem mais tradicional, o método do modelo ajustado.

2.1.1 Método do modelo ajustado

No método do modelo ajustado, assume-se um determinado modelo cinético e determinam-se as constantes de *Arrhenius* (k_0 e E_a) válidas para esse modelo. No caso isotérmico, integrando a Equação (2.1), obtém-se a Equação (2.4a), onde se introduziu o modelo de reação na sua forma integrada ($g(\alpha)$) e se assumiu $\alpha = \alpha_0$ como condição inicial. Note-se que a constante de reação numa experiência isotérmica não varia com o tempo. Aplicando a função logaritmo a ambos os membros da Equação (2.3), obtém-se a Equação (2.4b).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \Leftrightarrow \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \Leftrightarrow \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = k(T)t \quad (2.4a)$$

$$\ln[k(T)] = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.4b)$$

Em que $g(\alpha)$ é o modelo cinético na forma integrada.

Através da Equação (2.4a), é possível determinar a constante de reação a cada temperatura pelo declive do gráfico de $g(\alpha)$ com t . O ponto de partida do caso isotérmico é um conjunto de pontos experimentais (t_i, α_i) obtidos à mesma temperatura. Sabendo as constantes de reação para todas as temperaturas estudadas, é possível usar a Equação (2.4b) para determinar os parâmetros de *Arrhenius*. Essa determinação é feita através da reta que melhor se ajusta ao conjunto de pontos de $\ln(k(T))$ em função de $1/T$ – o declive fornece a energia de ativação (E_a) e a ordenada na origem o fator pré-exponencial (k_0).

No caso não-isotérmico, integrando a Equação (2.2), obtém-se a Equação (2.5), onde se assumiu

$\alpha = \alpha_0$ para $T = T_0$ como condição inicial. Na Equação (2.5), surge o integral de $\exp[-E_a/(RT)]$ com a temperatura, que não pode ser avaliado de forma exata, tendo sido por isso aproximado. Vários autores propuseram diferentes formas de aproximar o integral em causa [58]. Na presente Tese, é adotada a abordagem de Coats e Redfern [59], que usam uma expansão em série para aproximar o referido integral. O resultado desta aproximação é a conhecida Equação de *Coats-Redfern* (Equação (2.6)).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) \Leftrightarrow \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k(T)}{\beta} dT \Leftrightarrow \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (2.5)$$

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{k_0 R}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.6)$$

Em que \bar{T} é a temperatura média da experiência não-isotérmica [K].

Os parâmetros de *Arrhenius* no caso não-isotérmico são, portanto, obtidos do gráfico de $\ln[g(\alpha)/T^2]$ em função de $1/T$, sendo o ponto de partida da análise cinética o conjunto de pontos experimentais (T_i, α_i) obtidos a uma dada taxa de aquecimento, β .

Note-se que a utilização das Equações (2.4a) e (2.6) para os casos isotérmico e não-isotérmico, respetivamente, pressupõe o conhecimento ou existência de um modelo cinético ($f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$). Assim, os parâmetros de *Arrhenius* determinados são específicos do modelo cinético adotado, não se garantindo significado físico dos mesmos, o que constitui uma das desvantagens deste método.

Outra das desvantagens do método do modelo ajustado é a incoerência entre os parâmetros de *Arrhenius* obtidos por experiências isotérmicas e não-isotérmicas [11]. Vyazovkin e Wight [11] encontram duas explicações para esta incoerência. A lei cinética (Equação (2.1) ou (2.2)) prevê a dependência da velocidade de reação com a temperatura (através da constante de reação) e com o grau de conversão da reação, α (através do modelo cinético). No caso isotérmico, como a temperatura é constante, é possível fazer uma separação dessas duas dependências; já no caso não-isotérmico, como o grau de conversão e a temperatura variam simultaneamente, torna-se mais difícil aferir a influência de cada uma dessas variáveis na velocidade de reação. Ou seja, o método permite, no caso não-isotérmico, que um vasto conjunto de modelos de reação possam ajustar-se aos dados experimentais pela variação dos parâmetros de *Arrhenius*, que não se encontram tão condicionados quando a temperatura varia. Como tal, usar a abordagem isotérmica para simular perfis não-isotérmicos terá menor erro associado do que o inverso, uma vez que, na abordagem isotérmica, o número de parâmetros determinados por ajuste é menor, porque a temperatura é constante. Nos casos em que o modelo de reação é desconhecido – como o caso presente –, usar a abordagem não-isotérmica pode induzir erros significativos nos parâmetros cinéticos determinados, o que não significa que os perfis de conversão simulados não correspondam aos perfis experimentais.

Tendo em conta estas desvantagens do método do modelo ajustado, seria conveniente usar outros métodos de análise cinética, tais como o método de isoconversão [11, 15, 60], o método de deconvolução cinética [15, 57, 60] ou o método de análise cinética combinada [57, 60]. Estes métodos produziriam resultados mais fiáveis [61] mas têm o inconveniente de tornar o modelo cinético mais

complexo e de exigirem dados experimentais que nem sempre estão disponíveis na literatura. Além disto, o método do modelo ajustado permite a simulação dos perfis de conversão, nos casos isotérmico e não-isotérmico, com elevada precisão, como se verá no Capítulo 3. Como tal, optou-se por usar o método do modelo ajustado, apesar dos inconvenientes apresentados.

2.1.2 Equação de Avrami

Como referido, a aplicação do método do modelo ajustado necessita da assumpção de um modelo cinético. O modelo utilizado corresponde à Equação de *Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov* (Equação JMAK) ou Equação de *Avrami* (Equação (2.7)). A Equação de *Avrami* é um dos modelos mais utilizados em cinética de transformação de fase e de estrutura cristalina, assumindo nucleação aleatória e isotrópica. Tendo em conta que Grzmil *et al.* [14] recorrem à Equação de *Avrami* para modelar a formação de pigmentos cerâmicos (mais especificamente, a transformação de anátase, $\text{TiO}_{2(a)}$, em rútilo, $\text{TiO}_{2(r)}$, na presença de aditivos), optou-se por usar o modelo JMAK.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.7)$$

Em que n é o expoente de *Avrami*.

Apesar de a Equação de *Avrami* original (Equação (2.7)) ser amplamente utilizada, é de notar que esta equação assume que a taxa de reação global (k) é independente do expoente de *Avrami* (n), o que pode não se verificar. Quando tal acontece, Khanna e Taylor [62] concluem que a Equação de *Avrami* original conduz à determinação de taxas de reação erradas. Propõem, por isso, uma Equação de *Avrami* modificada, Equação (2.8), que tem em conta essa interdependência.

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2.8)$$

Aplicando o operador logaritmo natural duas vezes à Equação (2.8), obtém-se a Equação (2.9). No caso de uma experiência isotérmica, o expoente de *Avrami* (n) e a taxa de reação (k) são retirados da reta que melhor se ajusta ao conjunto de pontos do gráfico de $\ln t$ com $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$. A utilização da Equação (2.9) permite a determinação simultânea do expoente de *Avrami* e da constante de reação sem que seja necessário arbitrar esses valores – ao contrário do que aconteceria se fosse utilizada a Equação (2.4a). Por esta razão, e por ter sido a abordagem usada por Grzmil *et al.* [14], optou-se por usar a Equação (2.9) como alternativa ao método clássico do modelo ajustado.

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (2.9)$$

No caso não-isotérmico, há que determinar o modelo cinético ($f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$) correspondente à teoria JMAK. Tal pode ser feito derivando a Equação (2.8), obtendo-se a Equação (2.10) após as devidas simplificações. Comparando as Equações (2.1) e (2.10), é possível determinar o modelo cinético, $f(\alpha)$ – Equação (2.11). O modelo cinético na sua forma integrada, $g(\alpha)$, é obtido através da sua definição,

onde se assumiu $\alpha_0 = 0$ – Equação (2.12). Sabendo o modelo cinético na sua forma integrada ($g(\alpha)$), procede-se à análise cinética via Equação de *Coats-Redfern* como descrito na Secção 2.1.1 – Equação (2.6).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) n (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1 - \frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

$$f(\alpha) = n (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1 - \frac{1}{n}} \quad (2.11)$$

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\tilde{\alpha}}{f(\tilde{\alpha})} = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} \quad (2.12)$$

Depois de ser conhecido o tripleto cinético (constituído pelos parâmetros de *Arrhenius* e pelo modelo cinético, i.e. expoente de *Avrami*), é possível reproduzir os perfis de conversão, sejam estes isotérmicos ou não-isotérmicos. Os perfis isotérmicos podem ser obtidos por substituição direta na Equação de *Avrami* modificada – Equação (2.8). Os perfis de conversão não-isotérmicos podem ser obtidos a partir da Equação (2.5), depois de serem feitas as devidas simplificações – Equações 2.13. Neste conjunto de equações, introduziu-se a variável $I(T)$ correspondente ao integral da constante de reação (Equação (2.13b)); o perfil de conversão não-isotérmico é, assim, dado pela Equação (2.13c).

$$g(\alpha) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{1}{\beta} I(T) \quad (2.13a)$$

$$I(T) = \int_{T_0}^T k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (2.13b)$$

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = \frac{I(T)}{\beta} \Leftrightarrow \alpha(T) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{I(T)}{\beta}\right)^n\right] \quad (2.13c)$$

Como referido na Secção 2.1.1, não existe solução analítica para os perfis de conversão não-isotérmicos. Nos casos em que não existem dados experimentais para a conversão não-isotérmica, seria conveniente ter uma forma de verificar os resultados do programa comercial por comparação direta com a solução numérica obtida por outra via. A integração numérica é uma ferramenta útil quando é necessário lidar com integrais complexos ou que não têm solução conhecida. Optou-se por aproximar o integral da Equação (2.13b) através da fórmula de *Newton-Cotes* composta de primeira ordem, dada formalmente pela Equação (2.14).

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{f(a) + f(b)}{2} (b - a) \quad (2.14)$$

2.2 Transporte de espécies químicas

Após a obtenção de um modelo cinético que descreva adequadamente os fenómenos químicos que ocorrem no sistema reacional, torna-se necessário implementar esses modelos na equação de transporte de espécies químicas. A equação de transporte para cada espécie química é dada pela

Equação (2.15) [63].

$$\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla \omega_i) = R_i \quad (2.15)$$

Em que ρ é a densidade [kg/m³], ω é a fração mássica, \mathbf{v} é o vetor velocidade [m/s], R é a taxa de produção/consumo devido às reações químicas [kg/(m³ s)] e i é o índice da espécie química.

A Equação (2.15) é resolvida para $N - 1$ espécies químicas, determinando o valor das respectivas $N - 1$ frações mássicas. A fração mássica remanescente é calculada através da Equação (2.16), que é uma consequência da definição de fração mássica.

$$\sum_{i=1}^N \omega_i = 1 \quad (2.16)$$

O transporte de espécies químicas inclui os fenômenos de convecção, bem como a conversão de reagentes em produtos através de reações químicas. Na Equação de transporte (2.15), o primeiro membro da equação inclui a variação temporal e o termo convectivo, respetivamente, e o segundo membro inclui as fontes/poços resultantes da ocorrência de reações químicas. No caso da presente Tese, os efeitos difusivos foram desprezados devido à falta de informação das propriedades de transporte, i.e., de um modelo de difusão e respetivas difusividades. A interface do programa comercial utilizado (*COM-SOL Multiphysics*) intitula-se *Transport of Concentrated Species*. O modelo desta interface admite que nenhuma das espécies químicas é considerada solvente, pelo que todas têm concentrações da mesma ordem de grandeza [63]. Tal significa que as propriedades da mistura dependem fortemente da sua composição química.

A Equação (2.15) só pode ser resolvida com a formulação de condições de fronteira e iniciais adequadas ao problema a resolver, dadas pelo conjunto de Equações (2.17) [63]. À entrada, é aplicada uma condição de fronteira de *Dirichlet* (Equação (2.17a)) e à saída é imposto fluxo difusivo normal à fronteira nulo (Equação (2.17b)), o que equivale a admitir que a convecção é o fenómeno de transporte dominante (o que acontece sempre no caso presente). A Equação (2.17a) assegura a presença de reagentes e ausência de produtos à entrada e a Equação (2.17b) é do tipo *Neumann* com a particularidade de afetar apenas a componente normal do gradiente. Nas restantes fronteiras, é imposto fluxo nulo (Equação (2.17c)).

$$\omega_{et,i} = \omega_{0,i} \quad (2.17a)$$

$$-\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla(-D_i \omega_i) = 0 \quad (2.17b)$$

$$-\hat{\mathbf{n}} \cdot (\rho \mathbf{v} \omega_i) = 0 \quad (2.17c)$$

Em que $\omega_{et,i}$ é a fração mássica de entrada da espécie i , $\hat{\mathbf{n}}$ é o versor normal à fronteira e D_i é a difusividade [m²/s].

2.3 Transporte de energia

O transporte de energia é modelado através da equação da energia, Equação (2.18). No primeiro membro desta equação, surgem o termo temporal, o termo convectivo e a difusão de calor através de condução, respetivamente. No segundo membro, surge o termo associado a fontes ou poços de calor, por exemplo, devido à ocorrência de reações químicas. O fluxo térmico (\dot{q}'') é calculado através da Lei de *Fourier*, Equação (2.19). Nos modelos térmicos usados, foram desprezadas trocas de calor por radiação térmica.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_p T) + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho C_p T) + \nabla \cdot \dot{\mathbf{q}}'' = Q \quad (2.18)$$

Em que C_p é o calor específico a pressão constante [J/(kg K)], $\dot{\mathbf{q}}''$ é o fluxo de calor [W/m²] e Q é o calor gerado internamente [W/m³].

$$\dot{\mathbf{q}}'' = -k \nabla T \quad (2.19)$$

Em que k é a condutividade térmica [W/(m K)].

À semelhança da secção anterior, segue-se o conjunto das condições de fronteira e iniciais usadas na resolução da equação da energia – conjunto de Equações (2.20). Na fronteira de entrada, é aplicada a condição de fronteira de *Dirichlet*, Equação (2.20a). Outra condição de fronteira que é possível aplicar é o isolamento térmico de uma superfície, a que corresponde a Equação (2.20b), que constitui uma condição de fronteira de *Neumann*. Esta equação também pode ser usada nas fronteiras de saída do domínio para desprezar o fluxo de calor por condução através da fronteira, admitindo, portanto, que a convecção é o fenómeno de transporte de calor preponderante. Por fim, há que considerar a condição de fronteira de convecção, Equação (2.20c), que estabelece trocas de calor por convecção através de um coeficiente de convecção h especificado.

$$T_{\text{et}} = T_0 \quad (2.20a)$$

$$-\hat{\mathbf{n}} \cdot \dot{\mathbf{q}}'' = 0 \quad (2.20b)$$

$$-\hat{\mathbf{n}} \cdot \dot{\mathbf{q}}'' = h(T_{\text{ext}} - T) \quad (2.20c)$$

Em que T_{et} é a temperatura de entrada, h é o coeficiente de convecção [W/(m² K)] e T_{ext} é a temperatura exterior.

2.3.1 Balanço de energia

Por uma questão formal e como forma de teste, apresenta-se, de seguida, a formulação do balanço de energia. O balanço de energia permite aferir quantitativamente os fluxos térmicos do sistema e,

assim, determinar quais os fenómenos físicos a que esses fluxos correspondem. Ou seja, o balanço de energia permite saber o destino da energia fornecida ao sistema e em que proporções.

A Equação (2.21) constitui o balanço de energia à mistura de sólidos tendo como base de partida a equação de transporte de energia na forma integral para um volume de controlo arbitrário. A dedução completa encontra-se no Apêndice A.

$$\frac{d}{dt} \iiint_{VC} \rho \left(\int_{T_{et}}^T C_p dT \right) dV + \dot{m}_{sd} \int_{T_{et}}^{T_{sd}} C_p dT = \iiint_{VC} \nabla \cdot (k \nabla T) dV + \dot{Q}_{int} \quad (2.21)$$

Em que VC designa volume de controlo, \dot{m} é o caudal [kg/s], sd designa saída e Q_{int} é o calor gerado internamente [W], dado pela Equação (2.22a).

$$\dot{Q}_{int} = \dot{Q}_{EM} + \dot{Q}_{reac} \quad (2.22a)$$

$$\dot{Q}_{reac} = \iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha (-\Delta H) \rho dV \quad (2.22b)$$

Em que \dot{Q}_{EM} é a fonte de calor eletromagnética [W], \dot{Q}_{reac} é o termo associado à ocorrência de reações químicas [W] e ΔH é a entalpia de reação [J/kg].

A Equação (2.21) refere-se ao balanço de energia para a mistura de sólidos. Como se verá mais à frente, para efeitos de controlo da energia que entra no sistema, vai ser importante fazer um balanço de energia a todo o domínio, isto é, ao conjunto da mistura de sólidos e do ar. Para tal, integre-se a equação da energia mais genérica, Equação (2.18), o que permitirá obter a Equação (2.23):

$$\iiint_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) dV + \iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla (\rho C_p T) dV + \iiint_{VC} \nabla \cdot \dot{\mathbf{q}}'' dV = \dot{Q} \quad (2.23)$$

Desta vez, tendo em conta que o balanço está a ser feito a todo o domínio, o terceiro termo do primeiro membro da Equação (2.23) é facilmente avaliado tendo em conta a condição de fronteira imposta em todas as fronteiras que não sejam de entrada ou de saída (Equação (2.20c), correspondente a trocas de calor por convecção). Fazendo um balanço de energia às superfícies em que ocorre convecção, obtém-se a Equação (2.24). Nesta equação, usou-se a abreviação SC_1 para designar as zonas da fronteira em que foi imposta a condição de fronteira de convecção e SC_2 para designar as restantes fronteiras. O calor gerado internamente \dot{Q} foi substituído pelo calor fornecido pelo aquecimento eletromagnético e pelo calor associado à ocorrência de reações químicas, à semelhança do que foi feito anteriormente. Após estas simplificações, obtém-se a Equação (2.25), que constitui o balanço de energia a todo o sistema.

$$\begin{aligned} \iiint_{VC} \nabla \cdot \dot{\mathbf{q}}'' dV &= \iint_{SC} \dot{\mathbf{q}}'' \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \\ &= \iint_{SC_1=SC:h \neq 0} h(T - T_{ext}) dA + \iint_{SC_2=SC:h=0} (-k \nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA \end{aligned} \quad (2.24)$$

Em que SC_1 é o conjunto das superfícies de controlo em que há trocas de calor por convecção e SC_2 o conjunto das restantes superfícies de controlo.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{EM} + \dot{Q}_{reac} = & \iiint_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) dV + \iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla (\rho C_p T) dV + \\ & + \iint_{SC_1} h(T - T_{ext}) dA + \iint_{SC_2} (-k \nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.4 Interface eletromagnética

As ondas eletromagnéticas consistem numa perturbação elétrica e magnética com direção transversal à direção de propagação, classificando-se, assim, por ondas transversais. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência entre 3 – 300 GHz, a que correspondem comprimentos de onda entre 10 cm e 1 mm, respetivamente. A relação entre comprimento de onda e frequência é dada pela equação fundamental da onda, Equação (2.26).

$$v = \frac{ds}{dt} = c = \frac{\lambda}{T} = \lambda f \quad (2.26)$$

Em que s é a coordenada de propagação [m], c é a velocidade do campo no meio [m/s], λ é o comprimento de onda [m], T é o período [s] e f a frequência [Hz].

Como os comprimentos de onda das micro-ondas se situam na mesma ordem de grandeza das dimensões dos componentes nos quais estas se propagam, são de esperar variações espaciais significativas dos campos elétrico e magnético nos mesmos. Como tal, as simplificações da teoria geral de circuitos não são aplicáveis neste caso, havendo a necessidade de resolver as Equações de *Maxwell* [6].

2.4.1 Equações de *Maxwell*

As Equações de *Maxwell* possibilitam uma descrição macroscópica completa do campo eletromagnético em todos os pontos de espaço e apresentam-se, na sua forma diferencial, no conjunto de Equações (2.27).

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.27a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (2.27b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_c \quad (2.27c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.27d)$$

Em que \mathbf{E} é o campo elétrico [V/m], \mathbf{B} é a densidade de fluxo magnético [Wb/m²], \mathbf{H} é o campo magnético [A/m], \mathbf{D} é a densidade de fluxo elétrico [C/m²], \mathbf{J} é a densidade de corrente elétrica [A/m²] e ρ_c é a densidade de carga elétrica [C/m³].

Assumindo uma dependência harmónica para \mathbf{B} e \mathbf{D} , as Equações (2.27a) e (2.27b) podem ser escritas na sua forma fasorial, obtendo-se as Equações (2.28).

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\mathbf{B} \quad (2.28a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = j\omega\mathbf{D} + \mathbf{J} \quad (2.28b)$$

As relações constitutivas são dadas pelo conjunto de Equações (2.29) [6], que são válidas em qualquer meio em que se verifique polarização elétrica (Equação (2.29a)) e/ou magnética (Equação (2.29b)). A Equação (2.29c) é a Lei de *Ohm* e traduz a dissipação de energia devido às perdas resistivas.

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E} \quad (2.29a)$$

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (2.29b)$$

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \quad (2.29c)$$

Em que $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ é a permitividade elétrica [F/m], $\mu = \mu' - j\mu''$ é a permeabilidade magnética [H/m] e σ é a condutividade [S/m].

No conjunto de Equações (2.30), apresentam-se as condições de fronteira da interface eletromagnética. A Equação (2.30a) corresponde a um condutor elétrico perfeito. A Equação (2.30b) corresponde à condição de fronteira de porta eletromagnética, na qual o parâmetro S é dado pela razão entre a intensidade de radiação que retorna à porta e a intensidade de radiação por esta emitida. O parâmetro S é, assim, uma medida da eficiência eletromagnética, que é dada pela Equação (2.31). Note-se que quanto maior a intensidade da radiação que retorna, menor absorção ocorreu, o que leva a maiores valores do parâmetro S e a uma menor eficiência eletromagnética. A Equação (2.30c) também é prescrita na porta, de forma a fixar a potência eletromagnética da mesma – e que constitui a potência de entrada do sistema.

$$\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2.30a)$$

$$S = \frac{\int_{\partial\omega} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_1) \cdot \mathbf{E}_1}{\int_{\partial\omega} \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1} \quad (2.30b)$$

$$P_{\text{porta}} = P_0 \quad (2.30c)$$

Em que S é o parâmetro de dispersão e P_{porta} é a potência da porta eletromagnética [W].

$$\eta_{EM} = 1 - |S|^2 \quad (2.31)$$

Em que η_{EM} é a eficiência eletromagnética.

2.4.2 Propagação em meios dielétricos dissipativos

Quando o campo elétrico se propaga num material dielétrico, ocorre polarização elétrica, o que contribui para o aumento da densidade de fluxo elétrico (\mathbf{D}). Este aumento deve-se à geração de momentos dipolares, que são uma consequência da polaridade dos constituintes do material dielétrico [6]. Matematicamente, este fenómeno é tido em conta através da Equação (2.32). Nesta equação, assumiu-se que a polarização elétrica é dada por $\mathbf{P}_e = \epsilon_0 X_e \mathbf{E}$, em que X_e é a susceptibilidade elétrica, que quantifica a tendência que os materiais têm de sofrerem polarização elétrica na presença de um campo elétrico.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_e = \epsilon_0(1 + X_e) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.32)$$

Em que $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m é a permitividade elétrica do vácuo.

A polarização magnética é traduzida através da Equação (2.33), na qual se assume $\mathbf{P}_m = X_m \mathbf{H}$, em que X_m é a susceptibilidade magnética, que quantifica a capacidade que os materiais têm de sofrerem polarização magnética.

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{P}_m) = \mu_0(1 + X_m) \mathbf{H} = \mu \mathbf{H} \quad (2.33)$$

Em que $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a permeabilidade magnética do vácuo.

Na secção anterior, foi referido que a permitividade elétrica e a permeabilidade magnética podem ser valores complexos. A parte real da permitividade elétrica quantifica a capacidade dos materiais de armazenarem energia elétrica e o valor real da permeabilidade magnética avalia a capacidade de armazenamento de energia magnética [64]. A parte imaginária de cada uma destas variáveis está relacionada com o decaimento dos momentos dipolares elétricos (no caso da permitividade complexa) e dos momentos dipolares magnéticos (no caso da permeabilidade complexa) [6]. Esse decaimento origina a dissipação de energia elétrica ou magnética sob a forma de calor e, portanto, as partes complexas da permitividade e da permeabilidade irão depender de o meio ser dissipativo ou não.

Combinando a Equação (2.28b) com as relações constitutivas (2.29a) e (2.29c), é possível obter a Equação (2.34), através da qual é possível concluir que tanto o efeito de *Joule*, devido à resistência elétrica, como o decaimento dielétrico contribuem para a dissipação de energia sob a forma de calor.

$$\nabla \times \mathbf{H} = j\omega\epsilon' \mathbf{E} + (\omega\epsilon'' + \sigma) \mathbf{E} \quad (2.34)$$

A razão entre a parte real e a parte imaginária de $\nabla \times \mathbf{H}$ é chamada de tangente do ângulo de perda ($\tan \delta_p$) e é dada pela Equação (2.35). Esta variável compara a capacidade de os materiais acumularem

energia elétrica com a capacidade de dissiparem essa energia sob a forma de calor. Os materiais que tenham um ângulo de perda (δ) maior têm também maior capacidade de serem aquecidos através de ondas eletromagnéticas.

$$\tan \delta_p = \frac{\omega \epsilon'' + \sigma}{\omega \epsilon'} \quad (2.35)$$

Combinando as Equações (2.28) com as relações constitutivas (2.29), é possível obter a Equação de *Helmholtz*, Equação (2.36), resolvida para o campo elétrico no domínio da frequência. Esta equação permite determinar o campo elétrico em todo o domínio computacional, possibilitando a determinação das restantes variáveis através das relações constitutivas.

$$\nabla \times \frac{1}{\mu_r} (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2.36)$$

Em que $\mu_r = \mu/\mu_0$ é a permeabilidade magnética relativa, $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ é a permissividade elétrica relativa e $k_0 = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ é o número de onda do vácuo [m^{-1}].

Por fim, o comprimento de onda do campo elétrico num meio dielétrico dissipativo é dado pela Equação (2.37) [6] e a profundidade de penetração num meio dissipativo que não sofre polarização magnética é dada pela Equação (2.38) [64]. A profundidade de penetração é a distância, medida na direção de propagação, para a qual o campo elétrico decresce para 1/e do valor que se verifica à superfície (ou seja, para cerca de 37%) [64]. É, portanto, uma medida da intensidade da atenuação do campo elétrico e influenciará fortemente, como se verá mais à frente, o processo de aquecimento eletromagnético.

$$\lambda_{\text{sólido}} = \frac{2\pi}{\text{Im}(j\omega \sqrt{\mu \epsilon})} = \frac{2\pi}{\omega} \left\{ \frac{\mu \epsilon'}{2} \left[1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2 \right]^{0.5} - 1 \right\}^{-0.5} \quad (2.37)$$

$$\delta = \frac{c_0}{2\pi f \sqrt{2\epsilon_r''}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \right)^2 \right]^{0.5} - 1 \right\}^{-0.5} \quad (2.38)$$

Em que $c_0 = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ é a velocidade da luz no vácuo [m/s].

2.4.3 Balanço de energia eletromagnética – teorema de *Poynting*

Através do teorema de *Poynting*, é possível estabelecer um balanço de energia eletromagnética. Tendo em conta que a análise detalhada da interface eletromagnética não é o objetivo da presente Tese, apresenta-se apenas o resultado final do teorema de *Poynting* na Equação (2.39) [6].

$$P_f = \frac{1}{2} \oint_{\text{SC}} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \cdot d\mathbf{s} + \int_{\text{VC}} \frac{\sigma}{2} |\mathbf{E}|^2 dV + \int_{\text{VC}} \frac{\omega}{2} (\epsilon'' |\mathbf{E}|^2 + \mu'' |\mathbf{H}|^2) dV + \frac{j\omega}{2} \int_{\text{VC}} (\mu' |\mathbf{H}|^2 - \epsilon' |\mathbf{E}|^2) dV \quad (2.39)$$

Em que P_f é a potência da fonte e \mathbf{H}^* é o complexo conjugado de \mathbf{H} [A/m^2].

Em relação ao segundo membro da Equação (2.39), o primeiro integral avalia a energia que atravessa a fronteira do sistema. O segundo integral avalia a dissipação de energia devido à resistência elétrica (efeito de *Joule*) e o terceiro integral avalia a dissipação de energia devido à atenuação dos momentos dipolares elétricos e magnéticos. O último integral refere-se à energia elétrica e magnética acumulada no volume de controlo. A soma destes termos é igual à energia fornecida pela fonte (P_f), traduzindo o balanço de energia eletromagnética.

O teorema de *Poynting* permite determinar a fonte de calor do aquecimento eletromagnético, que é dada pela Equação (2.40). Na obtenção destas equações assumiu-se permeabilidade imaginária nula ($\mu'' = 0$), tendo sido feita a distinção entre as perdas resistivas por efeito de *Joule* (\dot{Q}_J) e as perdas devido à atenuação dos momentos dipolares formados como consequência da polarização elétrica (\dot{Q}_D).

$$\dot{Q}_{EM} = \dot{Q}_J + \dot{Q}_D = \int_{VC} \frac{\sigma}{2} |\mathbf{E}|^2 dV + \int_{VC} \frac{\omega\epsilon''}{2} |\mathbf{E}|^2 dV \quad (2.40)$$

2.4.4 Guia de onda retangular em modo TE_{10}

A guia de onda é a estrutura na qual os campos eléctrico e magnético se propagam em direcção à carga. Nesta secção, as Equações de *Maxwell* vão ser adaptadas ao caso particular de uma guia de onda de secção retangular de dimensões $a \times b$, em que $a > b$.

Se assumir-se que a direcção longitudinal da guia de onda coincide com o eixo Oz e que a mesma se encontra em modo transversal eléctrico (modo *TE*), então $E_z = 0$ e a Equação de *Helmholtz* pode ser simplificada, permitindo a determinação das duas componentes do campo eléctrico E_x e E_y . O campo magnético pode ser determinado combinando as Equações (2.28a) e (2.29b). A solução obtida para o campo eléctrico e magnético numa guia de onda retangular é dada pelo conjunto de Equações (2.41). Uma vez conhecidos os campos eléctrico e magnético, as variáveis \mathbf{D} , \mathbf{B} e \mathbf{J} podem ser determinadas pelas relações constitutivas (conjunto de Equações (2.29)).

$$E_x = \frac{j\omega\mu n\pi}{k_c^2 b} A_{mn} \cos \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} e^{-j\beta z} \quad (2.41a)$$

$$E_y = \frac{-j\omega\mu m\pi}{k_c^2 a} A_{mn} \sin \frac{m\pi x}{a} \cos \frac{n\pi y}{b} e^{-j\beta z} \quad (2.41b)$$

$$H_x = \frac{j\beta m\pi}{k_c^2 a} A_{mn} \sin \frac{m\pi x}{a} \cos \frac{n\pi y}{b} e^{-j\beta z} \quad (2.41c)$$

$$H_y = \frac{j\beta n\pi}{k_c^2 b} A_{mn} \cos \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} e^{-j\beta z} \quad (2.41d)$$

$$H_z = A_{mn} \cos \frac{m\pi x}{a} \cos \frac{n\pi y}{b} e^{-j\beta z} \quad (2.41e)$$

Em que a combinação (m, n) é o modo de propagação da guia de onda, A_{mn} é uma constante a

determinar com base nas condições de fronteira aplicadas à Equação de *Helmholtz*, $\beta = \sqrt{k^2 - k_c^2}$ é a constante de propagação [1/m], $k = \omega\sqrt{\mu\epsilon}$ é o número de onda [1/m] e k_c é o número de onda crítico [1/m].

Se a constante de propagação for complexa ($k < k_c$), as componentes dos campos elétrico e magnético são dados por uma sinusoidal amortecida (Equações (2.41)), tendendo para zero à medida que a distância à fonte aumenta. Como tal, um determinado modo de propagação só se verifica se a constante de propagação for um número real [6], o que implica $k > k_c$. Esta condição é dada pela Equação (2.42), onde se inclui a definição de número de onda crítico.

$$k = \omega\sqrt{\mu\epsilon} > k_c = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (2.42)$$

Tendo em conta a definição de k e que $\omega = 2\pi f$, a condição (2.42) é equivalente a $f > f_c$, em que f_c é a frequência crítica ou frequência de corte, dada pela Equação (2.43) [6]. Na prática, no projeto de guias de onda, é comum usar-se apenas o modo de propagação dominante, correspondente ao modo de propagação com a frequência de corte mais baixa, o que pode ser feito manipulando as dimensões da guia de onda de forma a que a frequência de serviço esteja entre as duas frequências de corte mais baixas. Como, neste caso, se tem $a > b$, o modo de propagação dominante corresponde ao modo TE_{10} , para o qual se tem $f_{c,10} = (2a\sqrt{\mu\epsilon})^{-1}$.

$$f_{c,mn} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (2.43)$$

Em que $f_{c,mn}$ é a frequência de corte do modo de propagação (m, n) .

Como se verá mais à frente, na guia de onda usada apenas se verifica o modo de propagação 10, pelo que será conveniente sumarizar as equações que descrevem o campo elétrico e magnético numa guia de onda retangular em modo TE_{10} – Equações (2.44) [6].

$$E_x = E_z = H_y = 0 \quad (2.44a)$$

$$E_y = \frac{-j\omega\mu a}{\pi} A_{10} \sin \frac{\pi x}{a} e^{-j\beta z} \quad (2.44b)$$

$$H_x = \frac{j\beta a}{\pi} A_{10} \sin \frac{\pi x}{a} e^{-j\beta z} \quad (2.44c)$$

$$H_z = A_{10} \cos \frac{\pi x}{a} e^{-j\beta z} \quad (2.44d)$$

Por fim, o comprimento de onda do campo eletromagnético no interior da guia de onda é dado pela Equação (2.45). Como se verá mais à frente, o valor de λ_g é importante para definir o comprimento da guia de onda e afetará o curso do refletor móvel.

$$\lambda_g = \frac{c_0}{f \sqrt{1 - \frac{f_{c,10}^2}{f^2}}} \quad (2.45)$$

2.5 Simulação numérica

As equações apresentadas anteriormente, juntamente com as respectivas condições de fronteira e iniciais, formam o modelo matemático do processo físico que se pretende estudar, neste caso o aquecimento por micro-ondas. As equações que fazem parte do modelo podem ser resolvidas através de uma série de procedimentos e simplificações que constituem o método numérico. No caso desta Tese, usou-se o método dos elementos finitos e o programa comercial *COMSOL Multiphysics*.

Se u for a propriedade cuja distribuição se pretende determinar, a respetiva equação do modelo pode ser escrita na sua forma residual, i.e. $f(x, y, z, t, u) = 0$. No método dos elementos finitos, o domínio físico é dividido em várias porções, chamadas elementos, nos quais a equação que faz parte do modelo é integrada de forma ponderada (Equação (2.46)). Além disto, assume-se que a distribuição de u é aproximada por uma combinação linear de funções φ previamente conhecidas – as funções de forma: $u \approx u_h = \sum c_i \varphi_i$. Fazendo $w = \varphi$ e substituindo u por u_h na Equação (2.46), é possível obter a formulação matemática para cada elemento, que é, assim, tratado como se fosse o próprio domínio. A conectividade entre cada elemento e o domínio completo leva à obtenção de um sistema de equações lineares que permite a determinação das constantes c_i , que são as incógnitas do problema [65].

$$\int_{\Omega} w f(x, y, z, t, u) = 0 \quad (2.46)$$

Em que Ω é um elemento finito arbitrário, w é uma função de peso e f é a função de resíduo.

2.5.1 Acoplamento de fenómenos físicos

Como se viu ao longo deste capítulo, existem três interfaces físicas que fazem parte do modelo matemático que acopla as várias equações, nomeadamente, a química, a térmica e a eletromagnética. Tratando-se de um problema multifísico, há que ter em conta as interações e dependências entre as diferentes interfaces.

As interfaces térmica e eletromagnética relacionam-se mutuamente devido à dependência das propriedades dielétricas com a temperatura ($\epsilon(T) = \epsilon'(T) - j \epsilon''(T)$). Além disto, a fonte de calor eletromagnética, dada pela Equação (2.40), depende do campo elétrico e das propriedades dielétricas e deverá ser introduzida como termo fonte na equação da energia.

A interface química também se relaciona com a térmica, uma vez que as reações químicas são controladas pela temperatura através da constante de reação (Equação (2.3)) e, no caso do pigmento amarelo, do expoente de *Avrami*, que vai depender da temperatura, como se verá no Capítulo 3. Além disto, a entalpia de reação origina a libertação de energia como consequência da ocorrência de reações químicas, pelo que o termo fonte da equação da energia também depende da solução da interface química. Como se verá no Capítulo 4, o calor específico a pressão constante (C_p) vai depender também

da composição química da mistura, ou seja, do grau de conversão da reação química, introduzindo, assim, outra dependência entre as interfaces química e térmica.

Uma das consequências de as propriedades variarem com a temperatura e/ou com o grau de conversão é que o problema se torna não-linear, o que obriga à necessidade de iterar a solução até se obter convergência – i.e. até a solução obtida ser igual à arbitrada. Sabendo o campo inicial de temperatura, é possível resolver a interface eletromagnética e determinar a fonte de calor. De seguida, são resolvidas as interfaces térmica e química, cuja solução irá permitir atualizar todas as propriedades do sistema. Neste processo, a Equação de *Helmholtz* é resolvida no domínio da frequência, uma vez que a escala de tempo da interface eletromagnética é muito menor do que a escala de tempo das interfaces química e térmica.

Por fim, as relações entre as interfaces química e eletromagnética dão-se apenas através da interface térmica, uma vez que não se considerou dependência das propriedades dielétricas com a composição química. As interdependências entre as diferentes interfaces são resumidas na Figura 2.1.

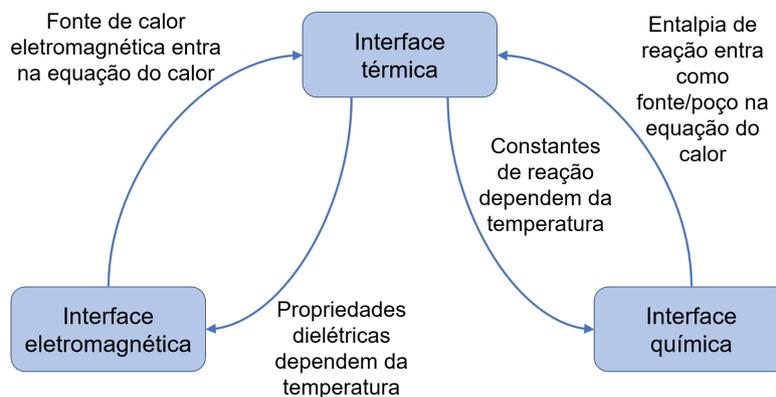


Figura 2.1: Representação das interdependências entre as diferentes interfaces físicas.

Capítulo 3

Validação e Verificação dos Modelos

3.1 Noções básicas

Neste capítulo, é feito um estudo de Verificação e Validação dos modelos desenvolvidos. A simulação computacional é uma ferramenta útil na resolução dos mais diversos problemas. No entanto, para garantir que os resultados produzidos nestas simulações são credíveis e fiáveis, há que efetuar a Verificação e/ou Validação dos modelos utilizados.

Verificação e Validação são tarefas distintas cujo objetivo é avaliar a qualidade dos resultados obtidos: a Validação serve o propósito de avaliar o erro de modelação decorrente das aproximações e/ou simplificações usadas no modelo do sistema físico real, avaliando também se as equações que fazem parte desse modelo são adequadas à realidade que se pretende simular [66]; por outro lado, a Verificação é uma tarefa matemática que procura avaliar o erro numérico das soluções obtidas, focando a atenção na correta resolução das equações que fazem parte do modelo [66]. Tipicamente, a tarefa de Verificação é dividida em duas partes: Verificação de Código, que pretende mostrar que o código computacional usado resolve adequadamente as equações envolvidas no modelo; e Verificação de Solução, cujo objetivo é estimar o erro associado à solução obtida [66].

Existem três tipos de erro afetos a qualquer modelo computacional [67]: erros de modelação, que são uma consequência do facto da realidade estar a ser descrita por um modelo matemático; erros de programação, que possam existir no código gerado para resolver as equações diferenciais que modelam o sistema físico; e erros numéricos, nomeadamente erros de arredondamento, erros iterativos e erros de discretização [67].

Os erros de arredondamento são uma consequência da precisão finita dos computadores e os erros iterativos decorrem das não-linearidades das equações diferenciais resolvidas, bem como dos métodos iterativos usados na resolução do sistema de equações. Os erros de discretização resultam do facto de se ter transformado a formulação contínua das equações diferenciais num sistema discreto de equações algébricas e, pela sua definição, este erro decresce com o refinamento de malha. A quantificação dos erros de modelação é o objetivo da Validação, enquanto que a Verificação de Código pretende eliminar os erros de programação. Na presente Tese, assumiu-se que os erros de discretização são a principal

contribuição para o erro numérico, desprezando-se os erros de arredondamento e os erros iterativos, o que pode não se verificar necessariamente [67].

É comum assumir-se uma expansão em série de potência para exprimir a evolução do erro de discretização com o refinamento de malha. Desprezando os termos de maior ordem e absorvendo apenas o termo dominante, obtém-se a Equação (3.1).

$$\epsilon_i = \phi_i - \phi_0 \approx \alpha h_i^p \quad (3.1)$$

Onde ϵ é o erro, ϕ é o valor da variável integrada escolhida para fazer o estudo de convergência, ϕ_0 é uma estimativa do valor exato dessa variável, α é uma constante a ser determinada, h é o comprimento típico dos elementos [m], p é a ordem de convergência aparente e i é o índice da malha, que diminui com o refinamento de malha.

A utilização da Equação (3.1) pressupõe a verificação de dois requisitos [66]: as malhas utilizadas encontram-se no regime assintótico, de forma a que os termos de ordem superior possam ser desprezados e que o erro possa ser aproximado pelo termo dominante; e as malhas utilizadas são geometricamente semelhantes (a razão de refinamento é constante em todo o domínio), garantindo que o grau de refinamento da malha pode ser quantificado por um único parâmetro (o comprimento típico das células).

Aplicando logaritmos a ambos os membros da Equação (3.1), é possível obter a Equação (3.2), que permite a determinação da ordem de convergência aparente (p) e da constante α através da reta que melhor se ajusta aos pontos da função $\ln(\epsilon_i)$ com $\ln(h_i)$.

$$\ln(\epsilon_i) = \ln(\phi_i - \phi_0) = \ln(\alpha) + p \ln(h_i) \quad (3.2)$$

Nos casos estudados na presente Tese, o valor exato (ϕ_0) não é conhecido, pelo que é necessário usar-se uma estimativa. Recorrendo às duas malhas mais refinadas, é possível determinar uma estimativa (ϕ_R) do valor exato através de uma extrapolação de *Richardson*, dada pela Equação (3.3) [68].

$$\phi_0 \approx \phi_R = \phi_1 + \frac{\phi_1 - \phi_2}{r_{21}^p - 1} + O(h^{p+1}) \quad (3.3)$$

Onde $r_{21} = h_2/h_1$ é a razão de refinamento. Note-se que, na Equação (3.3), o termo $(\phi_1 - \phi_2)/(r_{21}^p - 1)$ pode ser visto como uma correção feita à malha mais refinada, podendo ser interpretado como um estimador do erro calculado em relação ao valor obtido pela extrapolação de *Richardson*.

A determinação de ϕ_0 através da Equação (3.3) requer o conhecimento da ordem de convergência p , que ainda não é conhecida. Uma estimativa da ordem de convergência (p') pode ser feita através da Equação não linear (3.4) [66], resolvida numericamente. Note-se que a Equação (3.4) só pode ser usada no caso de $0 < (\phi_1 - \phi_2)/(\phi_2 - \phi_3) < 1$, o que equivale ao regime de convergência monótona, caso em que a ordem de convergência estimada (p') é maior do que zero, uma vez que $h_1 < h_2$.

Sabendo uma estimativa da ordem de convergência, é possível determinar uma estimativa de ϕ_0 através da extrapolação de *Richardson* e, de seguida, determinar a ordem de convergência global (p) e

a constante α através da Equação (3.2).

$$\frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_2 - \phi_3} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^p \left(\frac{\left(\frac{h_2}{h_1}\right)^p - 1}{\left(\frac{h_3}{h_2}\right)^p - 1}\right) \quad (3.4)$$

Como referido anteriormente, a Verificação de Código procura despistar eventuais erros no código computacional gerado para resolver as equações numericamente. Tal equivale a mostrar que a ordem de convergência aparente coincide com a ordem de convergência teórica, a qual depende do método de discretização usado. Esta igualdade entre as ordens de convergência aparente e teórica nem sempre acontece [66]. Além disto, tem o objetivo de mostrar que o erro numérico tende para a precisão da máquina utilizada com o refinamento de malha, isto é, que $\epsilon \rightarrow 0$ quando $h \rightarrow 0$ [67]. A quantificação do erro numérico é feita durante a Verificação de Solução.

No estudo de convergência, é utilizado o método do índice de convergência de malha (método GCI – *Grid Convergence Index*, na literatura inglesa). Neste método, usa-se a variável GCI, definida pela Equação (3.5) para as duas malhas mais refinadas [69], e que tem em conta a variação das quantidades integradas com o refinamento de malha, mas também a ordem de convergência e a razão de refinamento. O método GCI constitui uma forma normalizada e uniformizada publicada por Roache [69] para apresentar estudos de convergência de malha.

$$GCI_{12} = \frac{F_s}{r_{21}^p - 1} \left| \frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1} \right| \quad (3.5)$$

Onde F_s é um fator de segurança.

A variável GCI é uma medida da incerteza numérica, uma vez que resulta do produto de um estimador do erro por um fator de segurança, F_s . Note-se que $(\phi_1 - \phi_2)/[\phi_1(r_{21}^p - 1)]$ é o erro relativo da malha mais refinada em relação à extrapolação de *Richardson* (Equação (3.3)). O fator de segurança (F_s) depende das características do estudo de convergência efetuado. As normas de Verificação [68] recomendam que seja usado $F_s = 1.25$ quando três ou mais malhas geometricamente semelhantes são usadas no estudo de convergência e quando é usada a ordem de convergência observada, para obter uma incerteza com um intervalo de confiança de 95%. Para malhas que não sejam geometricamente semelhantes, as quais poderão produzir oscilações na evolução das variáveis com o refinamento, é recomendado usar um valor mais conservativo, $F_s = 3$. A incerteza numérica associada à malha mais refinada, assumindo 95% de intervalo de confiança, é dada simplesmente por $U_{num} = GCI_{12}$ [68].

Por fim, como foi referido anteriormente, é importante ter em consideração que a extrapolação de *Richardson* só é válida se o regime assintótico tiver sido atingido, pelo que é conveniente fazer essa verificação através da variável Λ que é dada pela Equação (3.6) e que tende para a unidade quando o regime assintótico é atingido.

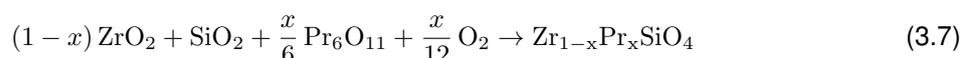
$$\Lambda = \frac{GCI_{23}}{r_{21}^p GCI_{12}} \approx 1 \quad (3.6)$$

Para cada pigmento, são apresentados os resultados obtidos para a análise cinética descrita na Secção 2.1. É feita a Verificação dos modelos, com vista à escolha da malha mais adequada e à

estimação da incerteza numérica. Na tentativa de determinar eventuais erros de modelação e proceder à Validação do modelo, escolheu-se uma referência da literatura com resultados experimentais, os quais se pretendem reproduzir e comparar com as soluções obtidas pelas simulações computacionais.

3.2 Pigmento amarelo – (Pr, Zr)SiO₄

No estudo do pigmento amarelo, usou-se o trabalho de Trojan [23] como guia no desenvolvimento de um modelo químico. A reação química global é dada pela Equação química global (3.7) e a composição química nominal do pigmento é Zr_{1-x}Pr_xSiO₄, em que x é a fração de substituição.



Apesar de Trojan [23] fazer algumas sugestões de modelos cinéticos – diferentes para cada uma das cinco temperaturas estudadas – e propor valores de constantes de reação para cada um desses modelos, optou-se por desenvolver um modelo cinético alternativo com base na Equação de *Avrami* modificada (Equação (2.8)). O facto de o modelo cinético depender da temperatura e de existir elevada incerteza quanto ao modelo cinético mais adequado constituem as principais razões para não serem usados os valores propostos por Trojan [23]. Além disto, os modelos e constantes de reação propostos induzem erros muito significativos em relação aos resultados experimentais.

Como tal, usou-se o método do modelo ajustado para obter o triploto cinético da formação deste pigmento para as condições estudadas por Trojan [23]. Tendo em conta que os dados experimentais disponíveis se referem a experiências isotérmicas, foi utilizada a Equação (2.9). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.1 para as cinco temperaturas estudadas. O coeficiente de determinação (R^2) obtido é superior a 0.98 para todas as temperaturas, pelo que a Equação de *Avrami* modificada serve adequadamente o propósito de modelar a evolução da conversão da reação (3.7).

Tabela 3.1: Resultados obtidos para os parâmetros de *Avrami* do pigmento amarelo e comparação com os modelos propostos por Trojan [23].

T [° C]	k [s ⁻¹]	n	R^2	Modelo proposto por Trojan [23]
750	3.96×10^{-5}	3.71	0.9896	F1
800	4.54×10^{-5}	2.81	0.9955	R3
850	1.13×10^{-4}	1.98	0.9875	R2
900	1.30×10^{-4}	1.95	0.9971	ZLT
1000	2.71×10^{-4}	2.05	0.9978	ZLT

Através da Tabela 3.1, é possível concluir que a cinética de produção deste pigmento é altamente dependente da temperatura, corroborando uma das conclusões de Trojan [23]. A constante de reação aumenta com a temperatura, o que é típico das reações de produção de pigmentos cerâmicos, e o expoente de *Avrami* diminui com a temperatura até aos 900° C. A diminuição do expoente de *Avrami* pode significar alteração dos mecanismos cinéticos elementares que predominam nas diferentes temperaturas, o que vai de encontro ao que Trojan [23] defende. Note-se que Trojan [23] propõe um modelo

de nucleação aleatória para as temperaturas mais baixas (modelo F1, entre 700 e 800° C), um outro modelo de reação numa interface tridimensional (R3) ou bidimensional (R2) a temperaturas intermédias (entre 800 e 900° C) e um modelo de difusão volumétrica (ZLT) para temperaturas superiores (entre 900 e 1000° C). Assim, é possível perceber que a gama de temperatura em que n varia mais (750 – 850° C) nos resultados obtidos coincide com a gama de temperatura em que o modelo cinético proposto por Trojan [23] é diferente para cada uma das temperaturas – para temperaturas superiores, o expoente de *Avrami* obtido é relativamente constante, o que está de acordo com o facto de Trojan [23] propor o mesmo modelo para 900 e 1000° C. No entanto, e tendo em conta que os resultados foram obtidos com o método do modelo ajustado, não é possível concluir com toda a certeza qual o mecanismo elementar predominante em cada temperatura apenas a partir do expoente de *Avrami*.

Tendo as constantes de reação a diferentes temperaturas, é possível determinar os parâmetros de *Arrhenius* através da Equação (2.4b). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.2 e na Figura 3.1, através das quais é possível concluir que as constantes de reação obtidas seguem praticamente uma evolução de *Arrhenius*, como se pode comprovar pelo coeficiente de determinação (R^2) próximo da unidade.

Tabela 3.2: Resultados obtidos para os parâmetros de *Arrhenius* do pigmento amarelo.

E_a [J/mol]	k_0 [s ⁻¹]	R^2
87 754.27	1.09319	0.952

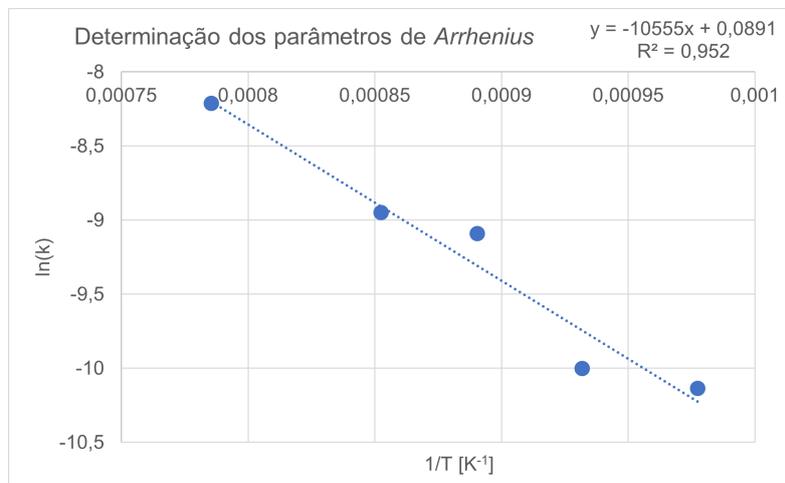


Figura 3.1: Gráfico usado na obtenção dos parâmetros de *Arrhenius* presentes na Tabela 3.2 – energia de ativação (E_a , obtida a partir do declive) e fator pré-exponencial (k_0 , obtido a partir da ordenada na origem).

O tripleto cinético obtido através da análise cinética descrita foi utilizado na simulação dos perfis de conversão isotérmicos, tendo sido usado grau de conversão inicial igual a zero. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 3.2, para as diferentes temperaturas, onde se incluíram os pontos experimentais usados como ponto de partida da análise cinética e a solução numérica obtida com o programa comercial, que corresponde à Equação de *Avrami* modificada.

Como se pode concluir através da observação da Figura 3.2, os resultados numéricos encontram-se

muito próximos dos resultados experimentais, sendo que as diferenças se devem aos coeficientes de determinação (R^2) obtidos (Tabela 3.1) não serem exatamente unitários. Assim, pode concluir-se que o modelo presente reproduz com elevada exatidão as curvas de conversão isotérmicas.

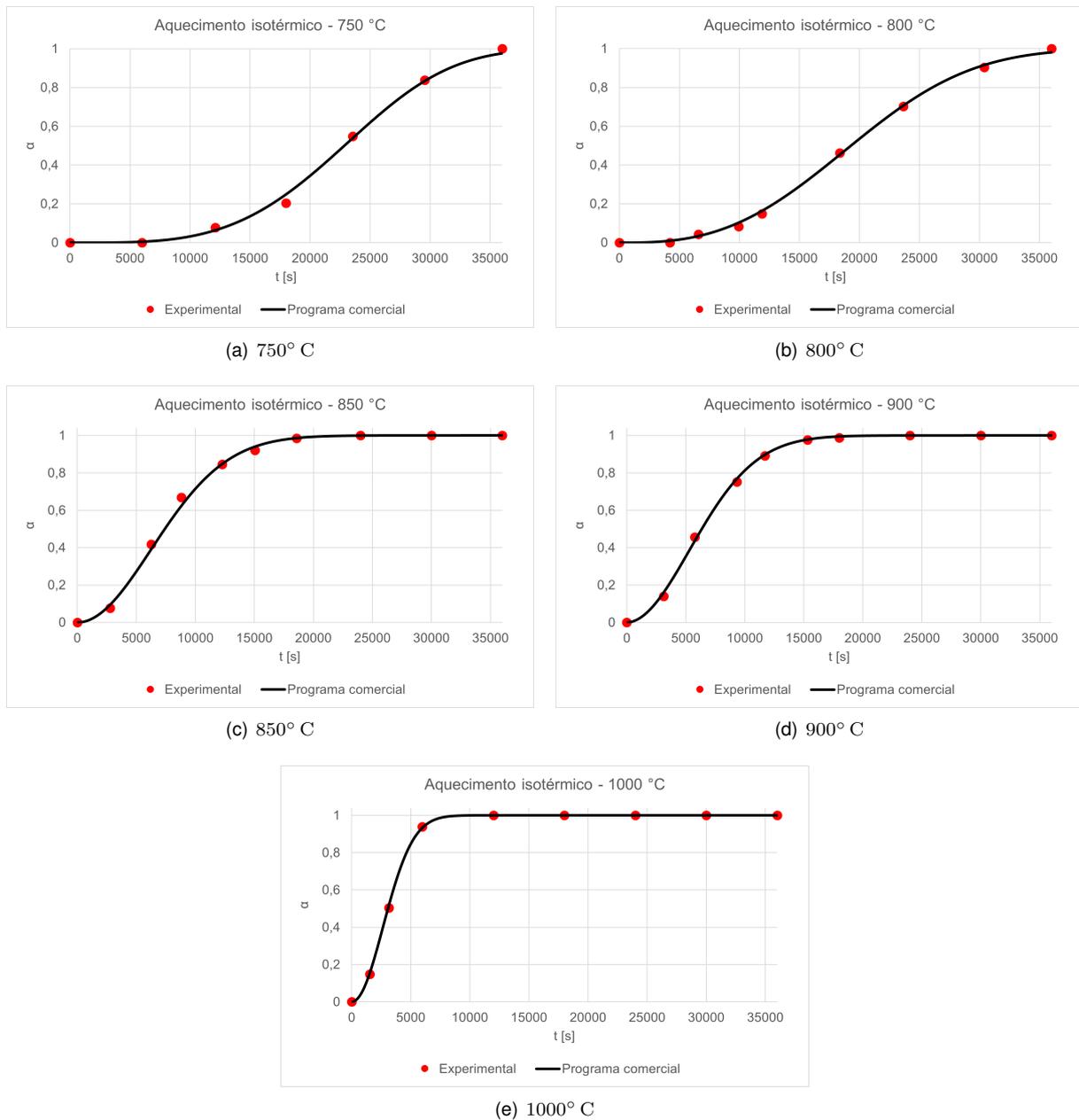


Figura 3.2: Resultados obtidos para a simulação isotérmica do grau de conversão e comparação com os valores experimentais. O tempo de simulação foi de 600 minutos, tendo sido utilizadas as constantes de reação presentes na Tabela 3.1.

Em relação ao aquecimento não-isotérmico, os perfis de conversão neste regime podem ser obtidos através da resolução da Equação (2.2). Na resolução desta equação, tendo em conta que o expoente de *Avrami* varia com a temperatura e que o mesmo só é conhecido para cinco valores de temperatura (Tabela 3.1), usou-se interpolação linear e extrapolação constante para determinar o expoente de *Avrami* em toda a gama de temperatura estudada.

Os resultados obtidos encontram-se a verde na Figura 3.3. É possível concluir que, quando a

taxa de aquecimento aumenta, a temperatura à qual se atinge a conversão total também aumenta, o que é explicado pela diminuição do tempo de aquecimento, uma vez que as temperaturas inicial e final são as mesmas nos quatro casos. Se a velocidade (*i.e.*, taxa) de aquecimento aumenta, o tempo disponível para a ocorrência das reações químicas é menor, levando a que sejam necessárias temperaturas maiores para se atingir um dado valor de conversão. Através destes resultados, e tendo em conta que a temperatura máxima na cavidade estará na ordem dos 1300–1400 K, é possível ter uma estimativa da taxa de aquecimento média que se terá de verificar para se obter uma conversão total. Assim, a taxa de aquecimento de 3 K/min está no limite superior, pelo que a taxa de aquecimento média deverá ser inferior a este valor. Para taxas de aquecimento superiores a 3 K/min, seria necessário atingir temperaturas superiores a 1400 K para se obter conversão unitária.

Tendo em conta que o trabalho de Trojan [23] não inclui resultados experimentais em regime não-isotérmico e de forma a proceder também a uma verificação das simulações neste regime, comparou-se a solução numérica obtida com o programa comercial e a solução numérica da Equação (2.13c), resolvida usando integração numérica. Esta comparação foi feita para expoente de *Avrami* constante e igual à média dos expoentes de *Avrami* obtidos para as cinco temperaturas estudadas (Tabela 3.1) – tem-se, portanto, $n_{med} = 2.5$.

Os resultados encontram-se na Figura 3.3, sendo possível concluir que os perfis obtidos por integração numérica e pelo programa comercial são praticamente indistinguíveis no caso de expoente de *Avrami* constante. Também é possível concluir que ter em consideração a variação do expoente de *Avrami* leva a alterações significativas dos resultados, face ao caso de expoente constante. Em particular, quando o expoente de *Avrami* passa a variar, a reação fica mais lenta e necessita de temperaturas ligeiramente maiores para que ocorra de forma completa, o que é explicado pelo facto de o expoente de *Avrami* ser uma função decrescente com a temperatura. Note-se que as diferenças surgem a temperaturas tanto menores quanto menor for a taxa de aquecimento, uma vez que a reação se inicia a temperaturas mais baixas para taxas de aquecimento inferiores. As diferenças significativas entre os dois casos (expoente de *Avrami* constante e variável) justificam o facto de se ter considerado aquele parâmetro variável com a temperatura.

Por fim, de forma a garantir a independência dos resultados em relação à malha utilizada, efetuou-se um estudo de convergência de malha baseado no grau de conversão médio do aquecimento não-isotérmico. Os resultados obtidos para a taxa de aquecimento $\beta = 3$ K/min encontram-se na Tabela 3.3, onde se incluíram os erros associados a cada malha em relação ao valor obtido pela extrapolação de *Richardson*. Através desta tabela, é possível perceber que o erro diminui assintoticamente para zero com o refinamento de malha, com os valores obtidos a tenderem para a extrapolação de *Richardson*. Estas conclusões são coerentes com a assumpção inicial em que se desprezaram as contribuições dos erros iterativos e de arredondamento. Note-se que as três malhas mais refinadas produzem resultados muito próximos entre si e muito próximos do valor obtido pela extrapolação de *Richardson*.

Tendo em conta a evolução do erro com o refinamento de malha, optou-se por escolher a malha com $h = 1.25 \times 10^{-3}$ m (a negrito na Tabela 3.3), por proporcionar um erro negligenciável (cerca de 0.0094%) sem necessidade de grandes recursos computacionais, nomeadamente memória física. O

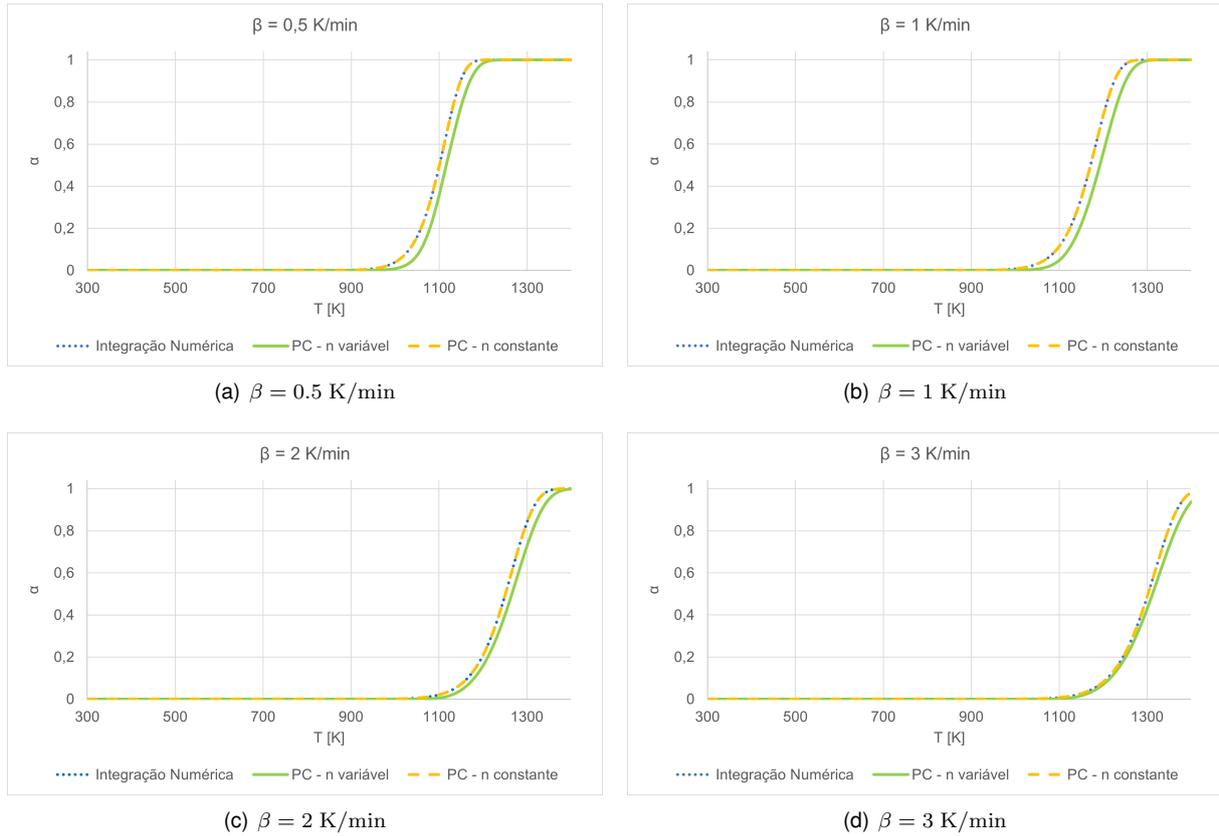


Figura 3.3: Comparação dos perfis de conversão não-isotérmicos obtidos a partir do programa comercial (PC) para expoente de *Avrami* constante e variável com os obtidos por integração numérica da Equação (2.13c) usando a regra de *Newton-Cotes* fechada de primeira ordem para expoente de *Avrami* constante. Nos casos em que o expoente de *Avrami* é constante, foi utilizado o valor médio dos valores obtidos para as cinco temperaturas estudadas – Tabela 3.2. Note-se que os resultados obtidos através de integração numérica e do programa comercial para expoente de *Avrami* constante são praticamente indistinguíveis.

tempo de computação foi inferior a cinco segundos para todas as malhas, pelo que não foi considerado como critério de escolha da malha.

Tabela 3.3: Resultados obtidos no estudo de convergência efetuado para o grau de conversão médio à taxa de aquecimento $\beta = 3 \text{ K/min}$. O erro apresentado refere-se à diferença em relação ao valor obtido pela extrapolação de *Richardson* ($\phi_R = 0.0863030899$).

i	h [m]	α_{med}	Erro – ϵ_i	Erro relativo – $\epsilon_{r,i}$ [%]
6	1×10^{-2}	0.086776888	4.74×10^{-4}	0.55
5	5×10^{-3}	0.086428251	1.25×10^{-4}	0.14
4	2.5×10^{-3}	0.08633514	3.21×10^{-5}	0.037
3	1.25×10^{-3}	0.086311187	8.10×10^{-6}	0.0094
2	6.25×10^{-4}	0.086305137	2.05×10^{-6}	0.0024
1	3.125×10^{-4}	0.086303608	5.18×10^{-7}	0.00060

Na Tabela 3.4, é possível observar os resultados resumidos da Verificação efetuada para o pigmento amarelo e para todas as taxas de aquecimento. Nesta tabela, é possível concluir que as ordens de convergência obtidas estão próximas da ordem de convergência teórica do método de discretização

usado – neste caso, tendo-se usado elementos quadráticos, a ordem teórica é 2. Tendo em conta que a ordem de convergência aparente corresponde à teórica e que o erro numérico tende para zero, conclui-se que a Verificação de Código é efetuada com sucesso. A ordem de convergência obtida apenas com as três malhas mais refinadas (p') é mais próxima da teórica do que a ordem de convergência global (p) obtida com todas as malhas. Isto pode ser uma consequência de as malhas menos refinadas (que contribuem para a determinação de p mas não para a determinação de p') ainda não estarem no regime assintótico, fora do qual a Equação (3.1) não é válida.

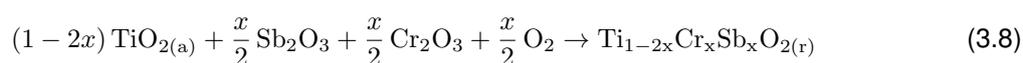
Tabela 3.4: Resumo dos resultados obtidos no estudo de Verificação do modelo efetuado para o pigmento amarelo.

Parâmetro	3 K/min	2 K/min	1 K/min	0.5 K/min
p'	1.9836	1.9836	1.9889	1.9723
ϕ_R	0.0863030899	0.126699757	0.191941988	0.259187774
p	1.9707	1.9689	1.9655	1.9441
GCI_{23}	3.00×10^{-5}	2.30×10^{-5}	2.10×10^{-5}	1.03×10^{-4}
$GCI_{12} = U_{num}$	7.59×10^{-6}	5.81×10^{-6}	5.30×10^{-6}	2.61×10^{-5}
Λ	0.999	0.999	0.999	0.999
ϵ_3	8.10×10^{-6}	9.22×10^{-6}	1.26×10^{-5}	8.13×10^{-5}
ϵ_1	5.18×10^{-7}	5.89×10^{-7}	7.97×10^{-7}	5.28×10^{-6}

Em relação à Verificação de Solução, a mesma é concluída através da estimação da incerteza numérica U_{num} . Note-se que o erro obtido para a malha mais refinada é inferior à incerteza estimada, como esperado. A incerteza é maior para a menor taxa de aquecimento (ou seja, para a menor velocidade). Tendo em conta que o número de iterações atingido para $\beta = 0.5$ K/min foi o maior das quatro taxas de aquecimento estudadas, é possível que tenha havido alguma contaminação do erro iterativo, fazendo aumentar a incerteza obtida.

3.3 Pigmento castanho – (Ti, Sb, Cr)O₂

Na validação e verificação do modelo cinético do pigmento castanho, utilizaram-se os resultados de Matteucci *et al.* [32]. Os dados disponíveis são de uma experiência não-isotérmica a taxa de aquecimento constante ($\beta = 200$ °C/h). A reação global de produção do pigmento castanho é dada pela Equação (3.8) e a composição nominal do pigmento é $Ti_{1-2x}Cr_xSb_xO_{2(r)}$, em que x é a fração de substituição.



Matteucci *et al.* [32] não fazem qualquer tipo de consideração acerca dos mecanismos cinéticos que estão na origem da formação do pigmento castanho mas disponibilizam um perfil de conversão de anátase em rútilo com a temperatura. Tendo em conta que a cor se desenvolve ao mesmo tempo que a conversão de anátase em rútilo [32], é possível assumir que aquela transformação coincide com a formação do pigmento. Tendo em conta que os dados disponíveis se referem a experiências não-

isotérmicas, foi utilizada a Equação de *Coats-Redfern* (Equação (2.6)), com o modelo cinético na forma integrada dado pela Equação (2.12).

A utilização da Equação de *Coats-Redfern* pressupõe o conhecimento do modelo cinético, o que, no caso de uma evolução de *Avrami*, equivale a conhecer o expoente de *Avrami*, n . Como esse parâmetro não é conhecido, o estudo cinético foi realizado para vários valores do expoente de *Avrami*. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi posteriormente usado como critério de seleção do expoente de *Avrami*. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Resultados obtidos para os parâmetros de *Arrhenius* do pigmento castanho, através da Equação de *Coats-Redfern*, e respetivos coeficientes de determinação para os diferentes expoentes de *Avrami* considerados.

n	0.1	1	1.5	2	3	4
E_a [J/mol]	2.41×10^6	2.25×10^5	1.44×10^5	1.04×10^5	6.32×10^4	4.29×10^4
k_0 [s ⁻¹]	4.09×10^{110}	4.09×10^7	4.54×10^3	44.1	0.386	3.45×10^{-2}
R^2	0.9979	0.9974	0.9970	0.9966	0.9956	0.9943

Através da Tabela 3.5, é possível concluir que os parâmetros de *Arrhenius* obtidos são muito diferentes para os expoentes de *Avrami* considerados, apesar de o coeficiente de determinação ser relativamente constante e próximo da unidade para todos os valores de n . O facto de existirem múltiplos tripletos cinéticos adequados aos dados experimentais é consistente com o facto de o ajuste ser feito apenas com uma equação, aumentando o número de parâmetros que estão a ser ajustados ao mesmo tempo. Note-se que, tratando-se de um ajuste de dados não-isotérmicos, existem três parâmetros que estão a ser ajustados através de apenas uma equação.

Uma vez que o coeficiente de determinação obtido é praticamente unitário para todos eles, pode-se assumir que todos os tripletos cinéticos enumerados se adequam aos dados experimentais. O objetivo desta análise cinética não é determinar os parâmetros de *Arrhenius* que tenham significado físico, mas sim um triplete cinético que permita reproduzir os dados experimentais nas condições em que estes foram obtidos. Como tal, foi escolhido o modelo cinético para $n = 1.5$ (a negrito, na tabela).

Sendo conhecidos os parâmetros de *Arrhenius*, é possível determinar a constante de reação (através da Equação (2.3)) e reproduzir os perfis de conversão não-isotérmicos no programa comercial. Tendo em conta que apenas no caso de $\beta = 200^\circ \text{C/h}$ é que existem dados experimentais para efetuar a validação, recorreu-se à integração numérica como forma de verificação, com $\Delta T = 5 \text{ K}$ (passo da regra de integração), $T_0 = 800 \text{ K}$ e $T_f = 1300 \text{ K}$. Os resultados encontram-se na Figura 3.4.

Através dos resultados da Figura 3.4, é possível concluir que existe excelente concordância entre os resultados numéricos e os pontos experimentais (para $\beta = 200 \text{ K/h}$), bem como entre os resultados obtidos pelo programa comercial e por integração numérica.

Além disto, é possível concluir que a taxa de aquecimento de 500 K/h está perto da taxa de aquecimento máxima para a qual se verifica conversão total nesta gama de temperatura. Relembre-se que, no caso do pigmento amarelo, para uma temperatura máxima de 1400 K , a taxa de aquecimento máxima que permite conversão total era de cerca de 3 K/min , muito inferior à taxa de aquecimento de 500 K/h (cerca de 8.3 K/min) obtida no caso do pigmento castanho para temperatura máxima de 1300 K . No

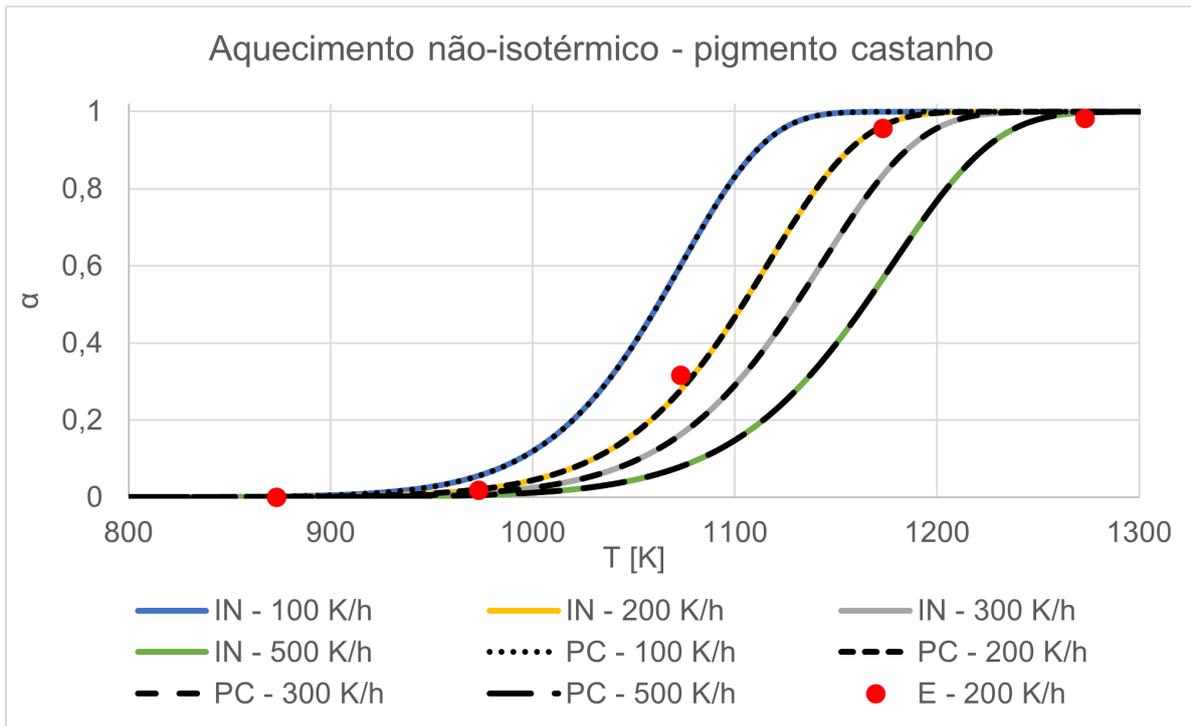


Figura 3.4: Comparação dos resultados obtidos no aquecimento não-isotérmico, para diferentes taxas de aquecimento, usando integração numérica (IN) e o programa comercial (PC). Apenas no caso de $\beta = 200 \text{ K/h}$ é que existem dados experimentais (E) para efetuar a comparação, razão pela qual se usou integração numérica, via regra de *Newton-Cotes* fechada de primeira ordem, para verificar os resultados. Note-se que os resultados obtidos através da integração numérica e do programa comercial são praticamente indistinguíveis. O expoente de *Avrami* e os parâmetros de *Arrhenius* usados encontram-se a negrito na Tabela 3.5.

caso do pigmento amarelo, se a temperatura máxima for de 1300 K, a taxa de aquecimento máxima para a qual se verifica conversão total é de cerca de 1.5 K/min , o que é consequência da menor reatividade dos reagentes usados no pigmento amarelo. No caso do pigmento castanho, devido à sua maior reatividade, é possível obter conversão total a temperaturas inferiores e/ou a taxas de aquecimento mais elevadas.

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos no estudo de convergência efetuado no âmbito do processo de Verificação. Novamente, o estudo de convergência foi baseado no valor médio do grau de conversão obtido nas simulações de aquecimento não-isotérmico. Na Tabela 3.6, apresentam-se os resultados obtidos para a taxa de aquecimento mais elevada ($\beta = 500 \text{ K/h}$).

Através da Tabela 3.6, é possível concluir que o erro diminui com o refinamento de malha, aproximando-se assintoticamente do valor obtido pela extrapolação de *Richardson*. Esta conclusão é coerente com o facto de se ter assumido que o erro de discretização domina o erro numérico e de se terem desprezado os erros iterativos e de arredondamento. Novamente, as três malhas mais refinadas produzem resultados praticamente indistinguíveis entre si e muito próximos do valor extrapolado. Tendo em conta que a malha com $h = 1.25 \times 10^{-3} \text{ m}$ produz resultados com erro negligenciável, optou-se por usar esta malha na apresentação dos resultados, por ser a que proporciona melhor compromisso entre precisão e memória computacional e por não existir benefício significativo em refinar a malha para

valores de comprimento dos elementos abaixo de $h = 1.25 \times 10^{-3}$ m.

Tabela 3.6: Resultados obtidos no estudo de convergência efetuado para o grau de conversão médio à taxa de aquecimento $\beta = 500$ K/h. O erro apresentado refere-se à diferença em relação ao valor obtido pela extrapolação de *Richardson* ($\phi_R = 0.285127761$).

i	h [m]	α_{med}	Erro $-\epsilon_i$	Erro relativo $-\epsilon_{r,i}$ [%]
6	1×10^{-2}	0.285218442	9.07×10^{-5}	3.18×10^{-2}
5	5×10^{-3}	0.285151316	2.35×10^{-5}	8.26×10^{-3}
4	2.5×10^{-3}	0.285133960	6.20×10^{-6}	2.17×10^{-3}
3	1.25×10^{-3}	0.285129370	1.61×10^{-6}	5.64×10^{-4}
2	6.25×10^{-4}	0.285128100	3.39×10^{-7}	1.19×10^{-4}
1	3.125×10^{-4}	0.285127833	7.15×10^{-8}	2.51×10^{-5}

Na Tabela 3.7, encontram-se os resultados da Verificação para todas as taxas de aquecimento, através da qual é possível concluir que a incerteza obtida é superior ao erro, como esperado. Uma das diferenças em relação ao pigmento amarelo é a obtenção de ordens de convergência aparentes (p e p') diferentes entre si e também diferentes relativamente à ordem teórica.

A origem desta discrepância está na condição de fronteira implementada à saída (Equação (2.17b)), que impõe derivada espacial segundo a direção x igual a zero ($d\alpha/dx = 0$). Esta condição de fronteira é inadequada quando o grau de conversão se aproxima da unidade: partindo da Equação (2.13c) e derivando α em ordem a x , obtém-se a Equação (3.9).

Através desta equação, é possível concluir que a única forma de a derivada ser nula é o operador $I(T)$ ser nulo. Tendo em conta a definição de $I(T)$ – Equação (2.13b) –, tal só acontece para $T = T_0$, ou seja, em $x = 0$ e nunca em $x = L$. Com efeito, impor gradiente nulo à saída quando tal é fisicamente impossível tem como consequência a alteração da velocidade com que o erro de discretização tende para zero, influenciando a ordem de convergência.

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dx} = \exp \left[- \left(\frac{I(T)}{\beta} \right)^n \right] \frac{1}{\beta^n} n I^{n-1} k(T) \frac{dT}{dx} \quad (3.9)$$

Tabela 3.7: Resumo dos resultados obtidos no estudo de Validação e Verificação efetuado para o pigmento castanho.

Parâmetro	500 K/h	300 K/h	200 K/h
p'	2.2459	1.6658	1.8506
ϕ_R	0.285127761	0.353334651	0.404776707
p	2.0527	1.7478	1.8486
GCI_{23}	1.77×10^{-6}	2.36×10^{-6}	6.90×10^{-6}
$GCI_{12} = U_{num}$	3.73×10^{-7}	7.44×10^{-7}	1.91×10^{-6}
Λ	0.999	0.999	0.999
ϵ_3	1.61×10^{-6}	2.30×10^{-6}	8.04×10^{-6}
ϵ_1	7.15×10^{-8}	2.28×10^{-7}	6.18×10^{-7}

Capítulo 4

Modelo Matemático

Neste capítulo, é feita uma descrição completa do modelo matemático de cada pigmento. O capítulo inicia-se com uma descrição da cavidade (Secção 4.1), seguindo-se a apresentação das condições de fronteira e iniciais impostas (Secção 4.2) e de todos os parâmetros de entrada de cada um dos modelos para as 3 interfaces: química, térmica e eletromagnética (Secção 4.3). Na Secção 4.4 é feita uma descrição do controlador numérico usado para promover as altas eficiências eletromagnética e térmica.

4.1 Descrição da cavidade

Na presente Dissertação, foram testadas duas cavidades, uma bidimensional e outra tridimensional. No caso bidimensional, foi usada uma cavidade retangular atravessada pela secção transversal de um tubo que contém o material a ser processado. Tratando-se de um problema a duas dimensões, admitiu-se que a secção do tubo se encontra cheia de material. Na Figura 4.1a, encontra-se uma representação esquemática do aparato utilizado.

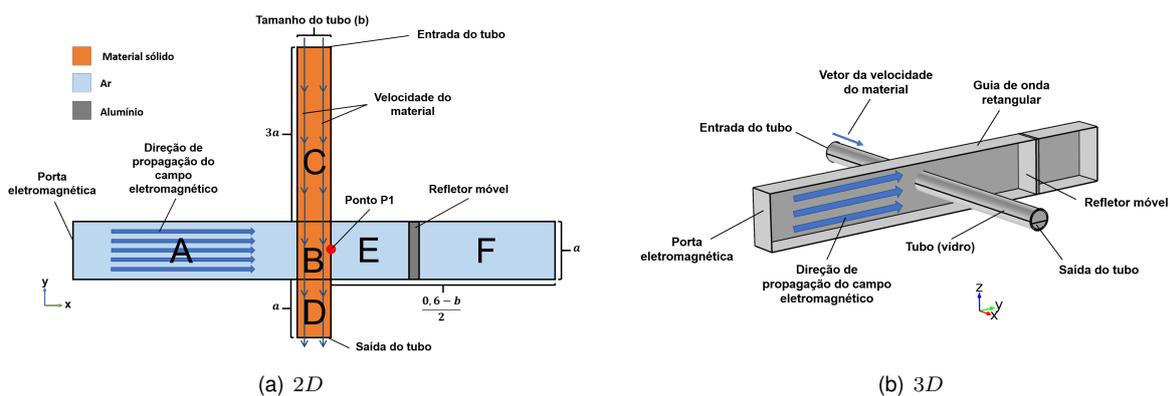


Figura 4.1: Representação esquemática do aparato utilizado nos modelos desenvolvidos. Nas simulações bidimensionais, usou-se $a = 86.36$ mm.

No caso tridimensional, a cavidade é também retangular e está disposta na horizontal. Os parâmetros geométricos do domínio tridimensional encontram-se na Tabela 4.1, sendo possível visualizar o mesmo na Figura 4.1b. Quer no caso bidimensional como no caso tridimensional, a cavidade

está cheia de ar à pressão atmosférica e o material entra à temperatura ambiente, sendo aquecido à medida que vai percorrendo o tubo, ao longo do qual a conversão da matéria-prima em pigmento vai ocorrendo.

Tabela 4.1: Parâmetros geométricos do domínio tridimensional usado.

Parâmetro	Valor
Diâmetro do tubo – D_i [mm]	28
Espessura do tubo [mm]	2
Comprimento do tubo – L [m]	0.5
Ângulo de preenchimento – Γ [°]	120
Comprimento da cavidade [m]	0.6
Espessura da cavidade [mm]	2
Espessura do refletor móvel [mm]	5

A guia de onda usada corresponde à WR-340, cuja secção transversal é um retângulo de dimensões 86.36×43.18 [mm]. Tendo em conta a Equação (2.43), é possível determinar as frequências de corte de cada um dos modos de propagação, com $a = 86.36$ mm e $b = 43.18$ mm. Na Tabela 4.2, encontram-se as cinco menores frequências de corte e os respetivos modos de propagação. Tendo em conta que a frequência de serviço é de 2.45 GHz, conclui-se que o único modo de propagação que existe corresponde ao modo TE_{10} , tratando-se, portanto, de uma cavidade simples.

Tabela 4.2: Valores das cinco menores frequências de corte e respetivos modos de propagação da guia de onda WR-340. As frequências de corte foram calculadas através da Equação (2.43) com $a = 86.36$ mm e $b = 43.18$ mm. Note-se que a única frequência de corte abaixo da frequência de serviço ($f = 2.45$ GHz) é a correspondente ao modo TE_{10} , donde se conclui que se trata de uma cavidade simples.

Modo de propagação – TE_{mn}	TE_{10}	TE_{01}	TE_{20}	TE_{11}	TE_{21}
f_c [GHz] – Equação (2.43)	1.737	3.474	3.474	3.884	4.913

Sabendo o modo de propagação da cavidade, é possível determinar o comprimento de onda no interior da guia de onda, através da Equação (2.45), conduzindo a $\lambda_g = 173$ mm. Este valor é importante para definir o comprimento da mesma, que foi modificado de forma a permitir que o curso do refletor móvel seja superior a λ_g . O objetivo desta modificação é que o refletor móvel se possa deslocar ao longo da guia de onda com amplitude suficiente para manter o pico do campo elétrico próximo do material a ser processado. Note-se que a energia eletromagnética dissipada é proporcional ao quadrado da norma do campo elétrico (Equação (2.40)). A norma do campo elétrico é máxima nos extremos (máximos e mínimos) do mesmo, pelo que a eficiência eletromagnética deverá ser máxima para posições do refletor móvel separadas por uma distância de $\lambda_g/2$.

No Capítulo 2, foram apresentadas as equações que modelam os diferentes fenómenos que coexistem no domínio estudado, nomeadamente: equação de transporte de espécies químicas, Equação (2.15), resolvida apenas no material sólido (domínio assinalado com as letras B, C e D na Figura 4.1a); equação de transporte de energia, Equação (2.18), resolvida em todo o domínio; e Equação

de *Helmholtz*, Equação (2.36), resolvida em todas as zonas à esquerda do refletor móvel (domínio assinalado com as letras A, B, C, D e E na Figura 4.1a).

4.2 Condições de fronteira e iniciais

As equações referidas na secção anterior só podem ser resolvidas se forem prescritas as devidas condições de fronteiras e iniciais. Na interface química, e utilizando a terminologia indicada na Figura 4.1, foi utilizado o conjunto de Equações (2.17): à entrada, aplicou-se a Equação (2.17a) com $\omega = \alpha$, obtendo-se $\alpha_{et} = 0.001$; à saída, a Equação (2.17b) foi prescrita, impondo fluxo difusivo nulo; nas restantes fronteiras, foi imposto fluxo total nulo, Equação (2.17c). Em relação à condição inicial, foi imposta a equação $\alpha_{t=0} = 0.001$, garantindo consistência com as condições de fronteira. O valor 0.001 imposto à entrada e no início da simulação destina-se a evitar problemas numéricos, uma vez que $\alpha = 0$ é uma singularidade do termo fonte da equação de transporte de espécies químicas.

Em relação à interface térmica, e utilizando a terminologia indicada na Figura 4.1, foi utilizado o conjunto de Equações (2.20) para impor as condições de fronteira e iniciais: à entrada, a Equação (2.20a) foi utilizada para impor temperatura ambiente, resultando $T_{et} = 300$ K; à saída, foi prescrita a Equação (2.20b), impondo gradiente nulo (fronteira adiabática); nas restantes fronteiras, a Equação (2.20c) foi prescrita com $T_{ext} = 293.15$ K, indicando trocas de calor por convecção; a temperatura inicial foi prescrita com um perfil linear de temperatura entre $T_1 = 300$ K à entrada e à saída $T_2 = 1200$ K para o pigmento amarelo e $T_2 = 900$ K para o pigmento castanho, garantindo consistência com as restantes condições. A condição adiabática à saída deve-se ao facto de se assumir que a temperatura do pigmento se manteria constante depois da secção de saída.

Como se verá no Capítulo 5, nas simulações bidimensionais, foram testados diversos valores de coeficiente de convecção (h , na Equação (2.20c)) para aferir a influência do isolamento térmico na eficiência da produção do pigmento. No caso tridimensional, o coeficiente de convecção foi retirado das correlações de convecção natural que se apresentam de seguida [70, 71]. Na utilização destas correlações, assumiu-se que o ar em contacto com a fronteira é estacionário e que as componentes tangenciais à fronteira do gradiente de temperatura são baixas, pelo que se podem usar correlações referentes a superfícies isotérmicas. Além disto, assumiu-se que o ar é um gás perfeito, caso em que o coeficiente de expansão térmica é dado por $\beta = 1/T$ (Equação (4.1)) [71]. Em todas as correlações referentes a paredes, o número de *Rayleigh* (Ra_L) é definido pela Equação (4.2). Nas Equações (4.2) a (4.7), todas as propriedades se referem ao ar e são avaliadas à temperatura de filme $T_f = 0.5(T + T_{ext})$.

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\rho} \frac{p}{RT^2} = \frac{1}{T} \quad (4.1)$$

Em que β é o coeficiente de expansão térmica [K^{-1}], ρ é a densidade [kg/m^3], T é a temperatura absoluta [K], p é a pressão [Pa] e $R = 8.314$ J/(mol K) é a constante dos gases universais.

$$Ra_L = \frac{g\beta\rho^2 C_p |T - T_{ext}| L^3}{k\mu} \quad (4.2)$$

Onde $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ é a aceleração da gravidade, C_p é o calor específico a pressão constante $[\text{J}/(\text{kg K})]$, T é a temperatura da superfície $[\text{K}]$, T_{ext} é a temperatura do ar $[\text{K}]$, L é o comprimento característico $[\text{m}]$, k é a condutividade térmica $[\text{W}/(\text{m K})]$ e μ é a viscosidade dinâmica $[\text{Pa s}]$.

Nas fronteiras verticais, usou-se a correlação dada pelas Equações (4.3), em que o comprimento característico L é dado pela altura da parede vertical.

$$h_1 = \frac{k}{L} \left\{ 0.68 + \frac{0.67 Ra_L^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{0.492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right]^{4/9}} \right\} \quad \text{se } Ra_L \leq 10^9 \quad (4.3a)$$

$$h_1 = \frac{k}{L} \left\{ 0.825 + \frac{0.387 Ra_L^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0.492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad \text{se } Ra_L > 10^9 \quad (4.3b)$$

Onde h_1 é o coeficiente de convecção $[\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})]$ associado às paredes verticais.

Nas fronteiras horizontais, usaram-se as Equações (4.4) para as superfícies que estão no topo da cavidade e a Equação (4.5) para as superfícies que estão na base da mesma, assumindo-se em ambos os casos superfícies quentes ($T_s > T_{\text{ext}}$). No caso de paredes horizontais, o comprimento característico L é dado pela razão entre a área da superfície e o seu perímetro, *i.e.*, $L = A_s/P_s$.

$$h_2 = \frac{k}{L} 0.54 Ra_L^{1/4} \quad \text{se } 10^4 \leq Ra_L \leq 10^7 \quad (4.4a)$$

$$h_2 = \frac{k}{L} 0.15 Ra_L^{1/3} \quad \text{se } 10^7 \leq Ra_L \leq 10^{11} \quad (4.4b)$$

Onde h_2 é o coeficiente de convecção $[\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})]$ associado às paredes horizontais superiores.

$$h_3 = \frac{k}{L} 0.27 Ra_L^{1/4} \quad \text{se } 10^5 \leq Ra_L \leq 10^{10} \quad (4.5)$$

Onde h_3 é o coeficiente de convecção $[\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})]$ associado às paredes horizontais inferiores.

No caso do tubo, tratando-se de um cilindro horizontal, usou-se a Equação (4.7), na qual o número de *Rayleigh* baseado no diâmetro do tubo (Ra_D) é dado pela Equação (4.6).

$$Ra_D = \frac{g \beta \rho^2 C_p |T - T_{\text{ext}}| D^3}{k \mu} \quad (4.6)$$

Em que D é o diâmetro exterior do tubo $[\text{m}]$.

$$h_4 = \frac{k}{D} \left\{ 0.6 + \frac{0.387 Ra_D^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0.559k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\} \quad \text{se } Ra_D \leq 10^{12} \quad (4.7)$$

Onde h_4 é o coeficiente de convecção $[\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})]$ associado ao tubo.

Por fim, no que diz respeito à interface eletromagnética, e utilizando novamente a terminologia

indicada na Figura 4.1, recorde-se o conjunto de Equações (2.30): as Equações (2.30b) e (2.30c) foram usadas como condição de fronteira na porta, sendo a potência associada à porta determinada pelo controlador, como se verá na Secção 4.4; nas restantes fronteiras, foi imposta a condição de fronteira de condutor elétrico perfeito, Equação (2.30a); como condição inicial, foi utilizada a equação $\mathbf{E}_0 = 0$ em todo o domínio.

4.3 Propriedades dos materiais

Nesta secção, são apresentadas as propriedades físicas e químicas usadas como parâmetros de entrada do modelo desenvolvido para cada um dos pigmentos estudados. Começando pela interface eletromagnética, as propriedades dielétricas dos pigmentos estudados são crescentes com a temperatura. O pigmento amarelo exhibe maior permitividade imaginária e maior ângulo de perda (δ_p) do que o pigmento castanho. Em relação à condutividade, usou-se $\sigma = 0 \text{ S/m}$, uma vez que as perdas resistivas foram incluídas na parte imaginária da permitividade elétrica; no que diz respeito à permeabilidade magnética usou-se $\mu_r = 1$, ou seja, permeabilidade magnética igual à do vazio. Note-se que a permeabilidade magnética, ao contrário da permitividade elétrica, é um valor real, o que implica ausência de dissipação de calor devido ao campo magnético.

Antes da apresentação das restantes propriedades, em subsecção específica para cada pigmento, é apresentada a metodologia usada para calcular as propriedades efetivas da mistura reacional a partir das propriedades das espécies químicas presentes na mistura. Esta metodologia é comum a ambos os pigmentos e é uma simplificação feita para contornar a complexidade das reações químicas envolvidas na produção dos pigmentos.

Tendo em conta que, para ambos os pigmentos, a reação ocorre num único passo, assume-se que só existem no sistema reacional reagentes ou produtos, sendo desprezada a formação de espécies químicas intermédias. Os reagentes correspondem aos óxidos metálicos que servem de matéria-prima, enquanto que os produtos correspondem aos pigmentos produzidos (Equações (3.7) e (3.8)). A mistura de entrada é determinada através da reação nominal estequiométrica, através da qual são calculadas as frações molares de cada óxido metálico na mistura. Sabendo a fração molar de uma dada espécie química numa mistura, é possível determinar a sua fração mássica nessa mistura através da Equação (4.8). A massa molar da mistura (M_m) pode ser calculada através da Equação (4.9), em que N é o número de componentes que a mistura contém.

$$\omega_i = \frac{M_i}{M_m} X_i \quad (4.8)$$

Em que ω é a fração mássica, M é a massa molar [kg/mol], X é a fração molar, i designa a espécie química e m a mistura resultante.

$$M_m = \sum_{i=1}^N X_i M_i \quad (4.9)$$

Sabendo a densidade das espécies que constituem a mistura, é possível determinar a densidade

da mesma a partir da Equação (4.10) e o seu calor específico a partir da Equação (4.11).

$$\rho_m = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\omega_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^N \omega_i C_{p,i} \quad (4.11)$$

A densidade foi assumida constante ao longo de toda a simulação e igual à densidade da mistura de reagentes obtida com a Equação (4.10). Sabendo o calor específico da mistura de reagentes e do produto (*i.e.*, do pigmento), é possível estabelecer uma ponderação entre reagentes e produto a partir da Equação (4.12).

$$C_p = (1 - \alpha) C_{p,R} + \alpha C_{p,P} \quad (4.12)$$

Em que *R* designa os reagentes e *P* os produtos.

Nas subsecções seguintes, apresentam-se os valores que servem de entrada das equações introduzidas nos parágrafos anteriores, bem como os respetivos resultados para cada pigmento.

4.3.1 Pigmento amarelo

Relembrando a equação química de formação do pigmento amarelo (Equação (3.7)), no presente modelo, optou-se por usar a fração de substituição obtida por Trojan [23], $x = 0.0189$. Tendo em conta que não existem propriedades físicas e químicas deste pigmento disponíveis na literatura, optou-se por usar as propriedades do silicato de zircónio ($ZrSiO_4$), ou seja, assumiu-se que a dopagem com praseodímio (elemento responsável pela atribuição da cor amarela) não afeta as propriedades do pigmento. Esta aproximação tem o inconveniente de não distinguir pigmentos com diferentes frações de substituição. No entanto, tendo em conta que a fração de substituição usada é muito baixa, optou-se por recorrer à simplificação referida.

Na Tabela 4.3, estão sumarizadas as massas molares e densidades das espécies químicas intervenientes na produção do pigmento amarelo.

Tabela 4.3: Valores usados para as massas molares e densidades das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento amarelo.

Espécie química	ZrO ₂	SiO ₂	Pr ₆ O ₁₁	ZrSiO ₄
<i>M</i> [g/mol]	123.2188	60.0843	1021.5059	183.3031
ρ [kg/m ³] [72]	5700	2650	6500	4680

Em relação ao calor específico (C_p), Gale e Totemeir [72] propõem a Equação (4.13) para quantificar a dependência com a temperatura, pelo que foram usados os dados obtidos por aqueles autores. Os valores para as constantes *a*, *b* e *c* da Equação (4.13) encontram-se na Tabela 4.4, juntamente com as gamas de temperatura em que a equação é válida. Tendo em conta que Gale e Totemeir [72] não incluem dados para o $ZrSiO_4$, os valores de calor específico desta espécie foram extraídos da

publicação de Chase [73] e, em conjunto com a Equação (4.13), foram determinadas as constantes a , b e c num programa de ajuste de curvas através do método dos mínimos quadrados. O coeficiente de determinação obtido foi de $R^2 = 0.9909$, indicando um bom ajuste da Equação (4.13) à evolução de C_p do $ZrSiO_4$.

$$C_p = 4.1868 (a + 10^{-3} bT + 10^5 cT^{-2}) \quad (4.13)$$

Tabela 4.4: Parâmetros de entrada para cálculo do calor específico a pressão constante das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento amarelo. Os valores constantes na tabela foram usados com a Equação (4.13) nas gamas de temperatura indicadas.

Espécie química	a	b	c	Gama de temperatura [K]	Fonte
$ZrO_2 - \alpha$	16.64	1.80	-3.36	298 – 1478	[72]
$SiO_2 - \alpha$	10.49	0.24	-1.44	298 – 848	[72]
$SiO_2 - \beta$	14.08	2.40	0.00	848 – 2000	[72]
Pr_6O_{11}	95.29	26.16	-9.31	298 – 1172	[72]
$ZrSiO_4$	33.22	2.487	-9.51	298 – 1500	[73]

Na Tabela 4.5, encontram-se os valores obtidos para algumas das variáveis introduzidas ao longo deste capítulo, nomeadamente frações mássicas (ω_i), massa molar (M) e densidade (ρ) da mistura (m) à entrada (et).

Tabela 4.5: Resumo de alguns parâmetros obtidos no âmbito da determinação das propriedades físicas e químicas do pigmento amarelo.

Parâmetro	$\omega_{ZrO_2,et}$	$\omega_{SiO_2,et}$	$\omega_{Pr_6O_{11},et}$	$M_{m,et}$ [g/mol]	$\rho_{m,et}$ [kg/m ³]
Valor	0.65633	0.32620	0.017470	92.827	4150.6

No que diz respeito à condutividade térmica, tendo em conta que não foram encontrados valores de condutividade medidos ao longo da reação, assumiu-se um valor constante e igual à condutividade do silicato de zircónio ($ZrSiO_4$). Note-se que os valores de condutividade utilizados não podem ser os correspondentes aos materiais compactos (amplamente disponíveis na literatura e em bases de dados de materiais), uma vez que o material sólido se encontra em pó e não na forma compacta. Além da resistência térmica das partículas de material, há que ter em conta, no valor de condutividade térmica utilizado, a resistência térmica de contacto entre as partículas, que depende da porosidade e do tamanho das mesmas [74]. Assim, é de esperar que os valores efetivos de um dado material em pó sejam inferiores aos valores disponíveis para o mesmo material na forma compacta. Tendo em conta a falta de informação na literatura científica para a condutividade deste material na forma de pó, optou-se por usar o valor disponibilizado por um fabricante de silicato de zircónio [75]: usou-se, assim, $k = 3.5 \text{ W/(m K)}$.

4.3.2 Pigmento castanho

No caso do pigmento castanho, e remetendo para a Equação (3.8), foi usada a fração de substituição obtida por Matteucci *et al.* [32] – $x = 0.03$. À semelhança do pigmento amarelo, não existem dados disponíveis para as propriedades físicas e químicas do pigmento com esta composição, pelo que se assumiu que as propriedades do pigmento são as mesmas que o dióxido de titânio na fase rútilo ($\text{TiO}_{2,r}$) – admitindo-se, portanto, que a dopagem com crómio e antimónio não altera as propriedades físicas e químicas. Novamente, esta escolha justifica-se pela fração de substituição baixa.

Na Tabela 4.6, apresentam-se os valores das massas molares e densidades das espécies químicas que intervêm na formação do pigmento castanho; na Tabela 4.7 apresentam-se os valores das constantes a , b e c que permitem calcular a dependência do calor específico (C_p) com a temperatura através da Equação (4.13) para as mesmas espécies químicas.

Tabela 4.6: Valores usados para as massas molares e densidades das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento castanho.

Espécie química	$\text{TiO}_{2,a}$	Sb_2O_3	Cr_2O_3	$\text{TiO}_{2,r}$
M [g/mol]	79.87	291.52	152.00	79.87
ρ [kg/m ³] [72]	3840	5450	5220	4200

Tabela 4.7: Parâmetros de entrada para cálculo do calor específico a pressão constante das espécies químicas envolvidas na produção do pigmento castanho. Os valores constantes na tabela foram usados com a Equação (4.13) nas gamas de temperatura indicadas.

Espécie química	a	b	c	Gama de temperatura [K]	Fonte
$\text{TiO}_{2,a}$	17.83	0.50	-4.23	298 – 1300	[72]
Sb_2O_3	19.1	17.1	0.00	298 – 930	[72]
Cr_2O_3	28.53	2.20	-3.74	350 – 1800	[72]
$\text{TiO}_{2,r}$	17.97	0.28	-4.35	298 – 1800	[72]

Na Tabela 4.8, é feito um resumo dos valores obtidos para algumas das variáveis anteriormente introduzidas, desta vez para o caso do pigmento castanho.

Tabela 4.8: Resumo de alguns parâmetros obtidos no âmbito da determinação das propriedades físicas e químicas do pigmento castanho.

Parâmetro	$\omega_{\text{TiO}_{2,et}}$	$\omega_{\text{Cr}_2\text{O}_{3,et}}$	$\omega_{\text{Sb}_2\text{O}_{3,et}}$	$M_{m,et}$ [g/mol]	$\rho_{m,et}$ [kg/m ³]
Valor	0.91860	0.027897	0.053503	84.258	3931.1

Em relação à condutividade térmica, tendo em conta que não foram encontrados valores de condutividade medidos ao longo da reação, assumiu-se um valor constante e igual à condutividade do dióxido de titânio (TiO_2). No caso deste pigmento, usou-se o valor proposto por Cabaleiro *et al.* [74], que determinaram um valor experimental na gama 0.42 – 0.61 [W/(m K)] para uma mistura em pó de 49% de $\text{TiO}_{2(r)}$ e 51% de $\text{TiO}_{2(a)}$, pelo que se utilizou o valor de 0.5 [W/(m K)] como condutividade do material sólido em todo o tubo. Na subsecção anterior, concluiu-se que é de esperar que os valores efetivos de

um dado material em pó sejam inferiores aos valores disponíveis para o mesmo material na forma compacta. Cabaleiro *et al.* [74] mostram que essa diferença pode ser de uma ordem de grandeza, uma vez que os valores de condutividade térmica de TiO_2 compacto se encontram na gama 7.4–10.4 [W/(m K)], demonstrando que a resistência térmica de contacto entre as partículas é significativa.

4.4 Controlador numérico em *MATLAB*

De forma a maximizar a eficiência do processo, foi implementado um controlador que ajusta simultaneamente a potência de entrada na porta eletromagnética e a posição do refletor móvel. O controlador foi baseado no trabalho de Mendes [76]. O ajuste da posição do refletor móvel destina-se a maximizar a eficiência eletromagnética, aumentando o calor absorvida pelo material. No início da primeira simulação, é calculada a eficiência eletromagnética para todas as posições do curso do refletor móvel tendo em conta o campo linear de temperatura inicial. Sabendo que o curso do refletor móvel é ligeiramente superior ao comprimento de onda do campo na guia de onda (λ_g), deverão ser encontradas pelo menos duas posições que garantem eficiência eletromagnética máxima, das quais uma é escolhida para a posição inicial do refletor móvel. No final de cada simulação, são testadas as posições do refletor móvel adjacentes àquela que foi utilizada, de forma a determinar a nova posição que garante eficiência máxima.

Com o objetivo de fornecer a energia mínima necessária para que seja atingido o regime estacionário, a potência de entrada foi calculada pelo controlador com base no balanço de energia proposto na Secção 2.3.1 para todo o domínio, Equação (2.25). A equação para a potência de entrada pode ser obtida a partir da Equação (2.25) se o termo transiente cair (impondo regime estacionário) e se se assumir 99.9% de conversão. O termo associado às reações químicas é alterado de forma a avaliar explicitamente a energia libertada durante a conversão de reagentes em produtos, sendo ainda multiplicado por 99.9% (último termo da Equação (4.14)). Assumir 99.9% de conversão garante que o modelo tem solução única e que a temperatura de saída é a mais baixa possível garantindo conversão total, um dos objetivos do controlador. Note-se que se fosse assumida conversão unitária todas as temperaturas acima da temperatura de reação seriam solução do modelo na fronteira de saída.

Introduzindo as simplificações enunciadas no parágrafo anterior e assumindo ainda que $\dot{Q}_{EM} = P_{porta}/\eta_{EM}$ (balanço de energia eletromagnético), obtém-se a Equação (4.14), usada para calcular a potência de entrada na porta eletromagnética (P_{porta}). O termo convectivo e as perdas são avaliados implicitamente pelo programa comercial, garantindo uma atualização contínua dos mesmos ao longo da simulação e evitando o atraso que se teria se esses termos fossem avaliados com base na solução obtida para instantes anteriores. O termo associado às reações químicas é constante e conhecido no início da simulação, dependendo apenas da velocidade escolhida. A eficiência eletromagnética é atualizada no início de cada simulação juntamente com a posição do refletor móvel segundo o procedimento descrito no primeiro parágrafo desta secção. Ou seja, a eficiência eletromagnética não é avaliada implicitamente, o que é justificado pelo facto de tal promover a estabilidade da simulação computacional.

$$P_{\text{porta}} = \frac{1}{\eta_{\text{EM}}} \left(\iiint_{\text{VC}} \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho C_p T) dV + \iint_{\text{SC}_1} h(T - T_{\text{ext}}) dA + \iint_{\text{SC}_2} (-k \nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA - 0.999 \dot{m} (-\Delta H) \right) \quad (4.14)$$

Note-se que o termo associado às reações químicas contribui negativamente para a expressão da potência de entrada quando a reação é exotérmica ($\Delta H < 0$), como é o caso dos pigmentos estudados, pelo que a energia libertada durante a formação do pigmento é descontada à potência de entrada, compensando a reação exotérmica. Este procedimento visa minimizar a ocorrência de pontes térmicas e ganha uma importância relativa superior no caso do pigmento castanho, devido à menor condutividade térmica deste pigmento.

De seguida, apresenta-se o algoritmo do controlador implementado, que resume algumas das características enunciadas nos últimos parágrafos.

1. Introduzir variáveis de entrada do modelo: velocidade, coeficiente de convecção na fronteira e tempo de simulação (igual a 15% do tempo de residência);
2. Fazer um estudo paramétrico da posição do refletor móvel ao longo de toda a sua amplitude, de forma a determinar a posição que garante eficiência máxima para o campo de temperatura inicial;
3. Atribuir posição do refletor móvel e eficiência eletromagnética aos valores determinados no ponto 2;
4. Ciclo de simulações:
 - (a) Correr simulação, determinando a potência de entrada através da Equação (4.14);
 - (b) Extrair lista de variáveis de controlo úteis para a análise de resultados;
 - (c) Ciclo de averiguação das condições de paragem:
 - i. Termo transiente inferior a 3% da potência absorvida e grau de conversão à saída superior a 0.99: simulação termina, ir para o ponto 5;
 - ii. Caso contrário: simulação prossegue.
 - (d) Ciclo de determinação da nova posição do refletor móvel que garante eficiência máxima:
 - i. Testar a posição atual e as duas posições adjacentes:
 - A. Eficiência máxima na posição central: guardar valor de eficiência e de posição do refletor móvel;
 - B. Caso contrário: a posição que, das três, garante eficiência máxima passa a ser a posição atual; voltar ao início deste ciclo (ponto 4-d-i);
 - (e) Atualizar posição do refletor móvel e valor de eficiência eletromagnética e voltar ao ponto 4-a;
5. Criar tabela das variáveis de controlo ao longo do tempo.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Verificação de solução

Antes da apresentação dos resultados propriamente ditos, é feito um estudo de convergência de malha com vista à estimação da incerteza numérica de acordo com o procedimento usado anteriormente e explicado na Secção 3.1. Tendo em conta que agora se trata de um estudo bidimensional (que exige mais recursos computacionais do que os estudos unidimensionais anteriormente apresentados), foram incluídas apenas três malhas no estudo de convergência. Este é o número mínimo de malhas que é possível usar num estudo de convergência cuja ordem de convergência aparente não seja conhecida. Usar apenas três malhas tem a consequência de que a estimativa da ordem de convergência coincide com a ordem aparente, pelo que deixa de ser possível verificar que a ordem de convergência é constante (tal só seria possível usando pelo menos quatro malhas).

As características das malhas utilizadas no estudo de convergência encontram-se na Tabela 5.1, onde é possível ver o número de elementos em cada malha e a razão de refinamento $r_{ij} = h_i/h_j$ entre malhas. Através da Tabela 5.1, é possível concluir que as malhas usadas para o pigmento castanho são mais refinadas do que as usadas para o pigmento amarelo. Essa diferença prende-se com o facto de se terem usado métodos de discretização diferentes para os dois pigmentos: no pigmento amarelo, foram usados elementos quadráticos e no pigmento castanho foram usados elementos lineares. Estas diferenças foram aplicadas apenas na discretização da equação da energia e da Equação de *Helmholtz* (na discretização das equações de transporte de espécies químicas foram usados elementos lineares em ambos os pigmentos). A utilização de elementos lineares para o pigmento castanho prende-se com a maior estabilidade deste método de discretização.

Tendo em conta que as malhas usadas não são uniformes, uma das dificuldades foi definir o comprimento típico dos elementos, h . Existem diversas propostas na literatura para esta definição, tendo-se usado, para o valor de h na presente Tese, a definição proposta por Eça *et al.* [77] e dada pela Equação (5.1). A utilização de malhas não-uniformes prende-se com o facto de não ser possível atingir o regime assintótico com malhas uniformes. A necessidade de refinamento em determinadas zonas do domínio (nomeadamente no interior da cavidade), devido a questões de estabilidade computacional, faz com

Tabela 5.1: Resumo das características das malhas usadas na apresentação do estudo de convergência, nomeadamente distribuição dos elementos em cada malha (N_i) por cada uma das interfaces físicas (química, térmica e eletromagnética) e razões de refinamento $r_{21} = h_2/h_1$ e $r_{32} = h_3/h_2$. O número total de elementos em cada malha é igual ao número de elementos da interface térmica, uma vez que a equação da energia é resolvida em todo o domínio.

Interface	Pigmento amarelo					Pigmento castanho				
	N_1	N_2	N_3	r_{21}	r_{32}	N_1	N_2	N_3	r_{21}	r_{32}
Química	28116	8442	2727	1.82	1.76	91998	22906	6682	2.00	1.85
Térmica	49076	17146	6716	1.69	1.59	202552	55262	17500	1.91	1.78
Eletromagnética	48012	16808	6382	1.69	1.62	190314	52144	16678	1.91	1.77

que seja obrigatório ter malhas não-uniformes, uma vez que os recursos computacionais são limitados.

$$h_i = \left(\frac{1}{N_i} \right)^{0.5} \quad (5.1)$$

Em que h é o comprimento típico dos elementos [m], N é o número de elementos e i designa a malha.

Uma das consequências da utilização de malhas não-estruturadas e não-uniformes pode ser a geração de malhas geometricamente não-semelhantes, isto é, malhas cuja razão de refinamento não seja constante em todo o domínio [77]. Neste caso, torna-se ainda mais difícil definir o comprimento típico dos elementos, uma vez que o grau de refinamento não pode ser avaliado por um único parâmetro. Como tal, a ordem de convergência aparente – ou seja, a velocidade com que o erro de discretização tende para zero com o refinamento de malha – vai depender da definição de h utilizada. Note-se que, pela Tabela 5.1, é possível concluir facilmente que as malhas usadas não são geometricamente semelhantes pela variação espacial do parâmetro r . Note-se que outra das consequências da utilização de malhas não-uniformes é a razão de refinamento não ser constante entre malhas consecutivas, ou seja, $r_{21} = h_2/h_1 \neq h_3/h_2 = r_{32}$ – Tabela 5.1.

Tendo em conta a falta de semelhança geométrica entre malhas e que a definição de h utilizada pode não ser a mais adequada, usou-se um coeficiente de segurança maior ($F_s = 3$), segundo as recomendações de [68]. Além disto, é de esperar que a ordem de convergência aparente não coincida com a teórica [68, 77], o que não é impedimento para realizar a Verificação do modelo.

Apresentam-se, em seguida, os resultados do estudo da convergência de malha. Foram escolhidas cinco variáveis que, no seu conjunto, são influenciadas pelo erro de discretização em cada uma das interfaces (térmica, química e eletromagnética). As variáveis escolhidas são a eficiência eletromagnética (η_{EM}), as perdas térmicas (\dot{Q}_{PT}), o grau de conversão à saída (α_{sd}), a temperatura máxima (T_{max}) e a eficiência global (dada pelo produto das eficiências eletromagnética e térmica: $\eta_G = \eta_{EM} \eta_T$).

Os resultados obtidos para a ordem de convergência aparente, extrapolação de *Richardson*, valores de GCI (GCI_{12} e GCI_{23}) e variável Λ encontram-se nas Tabelas 5.2 e 5.3 para as variáveis acima mencionadas e para os pigmentos amarelo e castanho, respetivamente.

Através das Tabelas 5.2 e 5.3, é possível concluir que as ordens de convergência aparentes estão longe das teóricas, o que já era expectável tendo em conta que as malhas usadas não são geometricamente semelhantes [68]. Com efeito, é certo que a razão de refinamento entre malhas consecutivas

Tabela 5.2: Resultados obtidos na Verificação de Solução realizada para o pigmento amarelo.

	p	ϕ_R	GCI_{23}	$GCI_{12} = U_{\text{num}}$	Λ
η_{EM}	1.231	0.531163535	2.44×10^{-3}	1.28×10^{-3}	1.0002
\dot{Q}_{PT}	1.184	2979.02296	5.52×10^{-3}	2.96×10^{-3}	1.0009
α_{sd}	2.142	0.998751998	2.68×10^{-3}	7.38×10^{-4}	1.0019
T_{max}	1.261	1812.31044	4.62×10^{-3}	2.38×10^{-3}	1.0021
η_G	1.114	0.134709770	2.43×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.0010

Tabela 5.3: Resultados obtidos na Verificação de Solução realizada para o pigmento castanho.

	p	ϕ_R	GCI_{23}	$GCI_{12} = U_{\text{num}}$	Λ
η_{EM}	0.5956	0.712998857	2.87×10^{-3}	1.95×10^{-3}	1.0015
\dot{Q}_{PT}	1.957	2151.10692	5.84×10^{-4}	1.64×10^{-4}	1.0011
α_{sd}	1.033	0.999304984	1.00×10^{-4}	4.89×10^{-5}	1.0003
T_{max}	2.108	1677.22319	5.20×10^{-4}	1.32×10^{-4}	1.0002
η_G	0.5529	0.473094547	4.67×10^{-3}	3.26×10^{-3}	1.0006

não é igual ao valor apresentado na Tabela 5.1 para todo o domínio definido para cada interface física, podendo existir zonas onde a razão de refinamento local é muito diferente daquele valor, agravando o erro entre a ordem aparente e teórica. Note-se que também é possível a razão de refinamento não ser sequer igual em ambas as direções x e y , o que também leva à obtenção de ordens de convergência diferentes das teóricas [68]. A definição de h usada também estará na origem desta discrepância entre as ordens observada e teórica, pelo que seria conveniente testar outras definições de h para avaliar o seu impacto na ordem observada [77]. Note-se que outra das consequências da utilização de malhas geometricamente não-semelhantes é a incerteza numérica muito mais elevada, consequência do maior fator de segurança (F_s) usado.

Em ambos os pigmentos, as ordens obtidas estão dentro do limite considerado aceitável para uma estimação de erro fiável ($0.5 \leq p \leq 2$), mas no caso do pigmento castanho a ordem de convergência aproxima-se do limite inferior desse intervalo para as eficiências eletromagnética e global. A obtenção de ordens de convergência tão baixas poderá dever-se ao facto de não ter sido atingido o regime assintótico, uma vez que foram usados elementos lineares – a interface eletromagnética parece, assim, ser a que requer maior grau de refinamento para atingir o regime assintótico. Além disto, a definição de h usada, podendo ser inadequada, também poderá exigir um grau de refinamento muito maior para se atingir o regime assintótico [77]. Com efeito, teria sido conveniente testar pelo menos mais uma malha para confirmar se a ordem de convergência é constante para o conjunto de malhas usado.

Além do que foi referido nos parágrafos anteriores, há que ter em consideração que a discrepância referida no que diz respeito às ordens de convergência pode ter origem nos erros iterativos. Desprezar estes erros foi uma das simplificações introduzidas para obter os resultados apresentados, mas é possível que este tipo de erro esteja a contaminar a solução e, portanto, que a ordem de convergência esteja a ser afetada pelos erros iterativos. Note-se que o modelo é altamente não-linear e que o sistema de equações resultante da discretização não é resolvido através de um método direto, pelo que os erros

iterativos podem ser significativos.

Por fim, a seleção da malha é feita tendo em conta o erro associado a cada uma delas, para cada variável e em relação ao valor obtido pela extrapolação de *Richardson*. Neste caso, o tempo de simulação também foi tido em conta por variar significativamente com as malhas usadas. Os resultados encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados obtidos para o erro relativo ($\epsilon_{r,i}$) e tempo de simulação (t_i) em função da malha, i . O erro foi calculado em relação ao valor obtido pela extrapolação de *Richardson* (Tabelas 5.2 e 5.3).

Interface	Pigmento amarelo					Pigmento castanho				
	η_{EM}	\dot{Q}_{PT}	α_{sd}	T_{max}	η_G	η_{EM}	\dot{Q}_{PT}	α_{sd}	T_{max}	η_G
$\epsilon_{r,3}$ [%]	0.147	0.318	0.300	0.278	0.136	0.134	0.0600	0.00632	0.0583	0.214
$\epsilon_{r,2}$ [%]	0.0812	0.184	0.0893	0.154	0.0809	0.0953	0.0194	0.00334	0.0173	0.156
$\epsilon_{r,1}$ [%]	0.0426	0.0986	0.0246	0.0791	0.0450	0.0648	0.00545	0.00163	0.00441	0.109
t_3 [s]			49					97		
t_2 [s]			137					349		
t_1 [s]			394					1418		

Através da Tabela 5.4, é possível concluir que o erro relativo é aceitável para todas as malhas, atingindo um máximo de 0.318% para o pigmento amarelo (para as perdas térmicas) e 0.214% para o pigmento castanho (para a eficiência global). Os erros relativos obtidos para o pigmento castanho são sempre inferiores aos obtidos para o pigmento amarelo devido à utilização de malhas mais refinadas para o primeiro pigmento.

No caso do pigmento amarelo, a maior diferença entre os erros relativos das malhas 1 e 2 ($\epsilon_{r,2} - \epsilon_{r,1}$) ocorre para as perdas térmicas e é de apenas 0.085%. Como tal, e tendo em conta que o tempo de simulação da malha 2 é de cerca de 1/3 do tempo de simulação da malha 1, optou-se por escolher a malha 2 para apresentar os resultados. A malha 3 foi descartada por haver elevado potencial de redução do erro em relação à malha 2 – note-se, por exemplo, a diminuição significativa de 0.21% do erro relativo, para o grau de conversão à saída, da malha 3 para a malha 2. Ainda para o pigmento amarelo, a razão entre o erro relativo obtido para a malha 2 e para a malha 1 ($\epsilon_{r,2}/\epsilon_{r,1}$) é cerca de 4 para o grau de conversão à saída e cerca de 2 para as restantes variáveis, o que se justifica pela maior ordem de convergência obtida para aquela variável – Tabela 5.4.

No caso do pigmento castanho, as maiores diferenças entre erros relativos de malhas consecutivas verificam-se para a eficiência global, devido à menor ordem de convergência. A eficiência eletromagnética, apesar de também convergir com uma ordem relativamente baixa, tem variações de erro menores devido ao facto de ser superior à eficiência global. Para a eficiência global, tem-se um valor de $\epsilon_{r,2} - \epsilon_{r,1}$ de cerca de 0.047%, enquanto que o valor de $\epsilon_{r,3} - \epsilon_{r,2}$ se fica pelos 0.058%. Apesar de as duas diferenças serem muito próximas, a diferença de tempo de simulação é muito diferente, chegando a atingir mais de 1000s entre as malhas 1 e 2. Como tal, optou-se por escolher a malha 2 para apresentar os resultados. Novamente, como esperado, as variáveis associadas a maiores ordens de convergência exibem um maior rácio $\epsilon_{r,2}/\epsilon_{r,1}$, devido a uma maior rapidez de convergência.

5.2 Balanço de energia

Nesta secção, são apresentados os balanços de energia efetuados à mistura de sólidos e a todo o sistema (dado pelo conjunto da mistura de sólidos, ar e refletor móvel). De forma a simplificar o processo, os resultados apresentados foram obtidos com uma simulação que inclui apenas as interfaces química e térmica, tendo sido acrescentada uma fonte de calor (\dot{Q}_{EM}) distribuída uniformemente pela parte do material sólido que se encontra no interior da cavidade

O balanço de energia para a mistura de sólidos é dado pela Equação (2.21), introduzida na Subsecção 2.3.1. Tendo em conta que as simulações foram feitas para regime estacionário ($\partial/\partial t = 0$) e, substituindo o calor gerado internamente (\dot{Q}_{int}) pela expressão dada pelas Equações (2.22a) e (2.22b), obtém-se a Equação (5.2).

$$\dot{m}_{sd} \int_{T_{et}}^{T_{sd}} C_p dT = - \iint_{SC} (-k\nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA + \dot{Q}_{EM} + \iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha (-\Delta H) \rho dV \quad (5.2)$$

O balanço de energia a todo o sistema pode ser feito partindo da Equação (2.25), assumindo regime estacionário e substituindo o calor associado às reações químicas pela sua definição (Equação (2.22b)), obtendo-se a Equação (5.3).

$$\begin{aligned} \iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla (\rho C_p T) dV + \iint_{SC_1} h(T - T_{ext}) dA + \iint_{SC_2} (-k\nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \\ = \dot{Q}_{EM} + \iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha (-\Delta H) \rho dV \end{aligned} \quad (5.3)$$

Apresentam-se, de seguida, os resultados do balanço de energia. A velocidade usada foi $v = 1 \times 10^{-5}$ m/s e o coeficiente de convecção na fronteira foi $h = 10$ W/(m² K) para ambos os pigmentos; a potência de entrada foi $\dot{Q}_{EM} = 3300$ W para o pigmento amarelo e $\dot{Q}_{EM} = 1300$ W para o pigmento castanho. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 5.5 para o balanço de energia feito somente à mistura de sólidos e na Tabela 5.6 para todo o domínio.

Tabela 5.5: Resultados obtidos para o balanço de energia ao material sólido para os dois pigmentos estudados. O balanço de energia é dado pela Equação (5.2) e, de forma a simplificar a apresentação dos resultados, cada termo desta equação foi identificado por A_i ($i = 1, 2, 3, 4$). A Equação (5.2) é, assim, equivalente a $Res_{abs} = A_1 - A_2 - A_3 - A_4 = 0$. Nas últimas duas linhas são apresentados o resíduo absoluto (Res_{abs}) e o resíduo relativo (Res_{rel}), dado pela razão entre o resíduo absoluto e o termo da equação com menor módulo.

	Pigmento amarelo	Pigmento castanho
$\dot{m}_{sd} \int_{T_{et}}^{T_{sd}} C_p dT = A_1$ [W]	949.61	342.38
$-\iint_{SC} (-k\nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = A_2$ [W]	-2488.30	-1036.10
$\dot{Q}_{EM} = A_3$ [W]	3300.00	1300.00
$\iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha (-\Delta H) \rho dV = A_4$ [W]	137.69	77.10
$Res_{abs} = A_1 - A_2 - A_3 - A_4$ [W]	0.22	1.38
$Res_{rel} = Res_{abs} / \min(A_1 , A_2 , A_3 , A_4)$ [%]	0.16	1.79

Através dos resultados das Tabelas 5.5 e 5.6, é possível concluir que ambos os balanços de energia

Tabela 5.6: Resultados obtidos para o balanço de energia feito a todo o domínio para os dois pigmentos estudados. O balanço de energia é dado pela Equação (5.3) e, de forma a simplificar a apresentação dos resultados, cada termo desta equação foi identificado por B_i ($i = 1, 2, 3, 4$). A Equação (5.3) é, assim, equivalente a $Res_{abs} = B_1 + B_2 - B_3 - B_4 = 0$. Nas últimas duas linhas são apresentados o resíduo absoluto (Res_{abs}) e o resíduo relativo (Res_{rel}), dado pela razão entre o resíduo absoluto e o termo da equação com menor módulo.

	Pigmento amarelo	Pigmento castanho
$\iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho C_p T) = B_1$ [W]	949.43	341.02
$\iint_{SC_1} h(T - T_{ext}) dA + \iint_{SC_2} (-k \nabla T) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = B_2$ [W]	2488.30	1036.10
$\dot{Q}_{EM} = B_3$ [W]	3300.00	1300.00
$\iiint_{VC} \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha (-\Delta H) \rho dV = B_4$ [W]	137.69	77.10
$Res_{abs} = B_1 + B_2 - B_3 - B_4$ [W]	0.04	0.02
$Res_{rel} = Res_{abs} / \min(B_1 , B_2 , B_3 , B_4)$ [%]	0.03	0.03

são satisfeitos para os dois pigmentos, como é possível observar pelos resíduos absolutos próximos de zero. A satisfação do balanço de energia através da sua correta formulação é uma condição que deve ser verificada antes da implementação do controlador, uma vez que o controlo da potência de entrada será feito, como visto anteriormente, através do balanço de energia em regime estacionário (Equação (4.14)).

No caso do balanço de energia à mistura de sólidos (Tabela 5.5), o resíduo absoluto é menor para o pigmento amarelo devido à utilização de elementos quadráticos, que possibilitam uma avaliação mais precisa das derivadas de primeira ordem envolvidas na formulação do balanço de energia. O menor resíduo absoluto e o maior valor da potência libertada nas reações químicas para o pigmento amarelo justificam o menor resíduo relativo para este pigmento. Os resíduos associados ao balanço global são menores devido à utilização da condição de fronteira para avaliar as perdas (termo B_2), em detrimento da formulação usada no termo A_2 , que obriga ao cálculo de derivadas numéricas em todas as fronteiras. O facto de, no balanço global, as derivadas numéricas só serem usadas na fronteira de entrada e de saída, também justifica a menor discrepância do resíduo absoluto obtido para os dois pigmentos nesse balanço – os elementos quadráticos são especialmente vantajosos quando há necessidade de calcular derivadas a partir da solução numérica obtida.

Uma das conclusões que é possível tirar do balanço de energia é a baixa eficiência térmica, resultado das perdas térmicas significativas e da utilização de um coeficiente de convecção na fronteira relativamente alto, $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$. Os resultados mostram que as perdas atingem 75% da potência de entrada para o pigmento amarelo e 80% para o pigmento castanho. A energia libertada pelas reações químicas é pouco significativa, perfazendo menos de 6% da potência de entrada para ambos os pigmentos. O facto de esta percentagem ser baixa facilitará o processo de aquecimento por micro-ondas, por tornar menos provável a ocorrência de pontes térmicas.

O termo convectivo obtido para o balanço global (B_1) é muito semelhante ao obtido para o balanço feito à mistura de sólidos (A_1). Note-se que estes dois termos, embora tenham o mesmo significado físico, foram obtidos de formas distintas: o termo A_1 foi obtido partindo do balanço de energia para um

volume de controlo arbitrário e o termo B_1 foi obtido por integração direta da equação da energia.

Finalmente, na Tabela 5.7, são apresentados alguns parâmetros obtidos durante o balanço de energia, sendo feita a comparação do valor obtido para a energia libertada nas reações químicas com o seu valor teórico ($\dot{Q}_{\text{reac,teo}}$). O valor teórico pode ser obtido multiplicando o caudal pela entalpia de reação, caso em que se assume uma reação completa. Incluíram-se, ainda, os valores de grau de conversão à saída (α_{sd}) para cada uma das simulações efetuadas.

Tabela 5.7: Comparação do calor libertado durante a ocorrência de reações químicas no modelo presente com o respetivo valor teórico.

	Pigmento amarelo	Pigmento castanho
\dot{Q}_{reac} [W]	137.69	77.10
$\dot{Q}_{\text{reac,teo}} = \dot{m} \Delta H$ [W]	137.86	77.17
Diferença [%]	0.12	0.091
α_{sd}	0.99978	0.99999

Através da Tabela 5.7, é possível concluir que o valor previsto pelas simulações computacionais para a energia libertada durante as reações químicas está de acordo com o valor teórico, pelo que a modelação deste termo, dada pela Equação (2.22b), é adequada. O facto de se ter assumido que a reação é completa, após a simulação, é verificado pelo grau de conversão à saída próximo da unidade para ambos os pigmentos. Note-se que a diferença entre o valor obtido e o valor teórico é maior para o pigmento amarelo, devido ao grau de conversão menos próximo da unidade que se obteve para esse pigmento.

5.3 Escolha do tamanho do tubo

Nesta secção, é apresentada a justificação da escolha do parâmetro b , que simula a largura do tubo num estudo bidimensional (ver Figura 4.1). A largura do tubo é um parâmetro de extrema importância por influenciar fortemente os campos eletromagnético, térmico e químico.

A influência do parâmetro b no campo eletromagnético foi avaliada através de um estudo paramétrico em que diversos valores de b foram testados numa simulação que inclui apenas a interface eletromagnética. Para cada valor de b , foi feito um varrimento do refletor móvel ao longo da sua amplitude total, tendo sido registados os valores de eficiência máxima. Os resultados encontram-se na Figura 5.1, onde são também apresentados os valores máximo e médio do campo elétrico, bem como na interface material sólido/ar (ponto P1 assinalado a vermelho na Figura 4.1) para condições de eficiência eletromagnética máxima.

Tendo em conta que ambos os pigmentos são materiais que absorvem energia eletromagnética sob a forma de calor (sendo, portanto, meios dissipativos), o balanço de energia eletromagnético dita que a norma do campo elétrico vai diminuindo com a direção de propagação, ou seja, o campo vai sendo atenuado. Esta atenuação é uma consequência da parte imaginária da permitividade elétrica ser não-

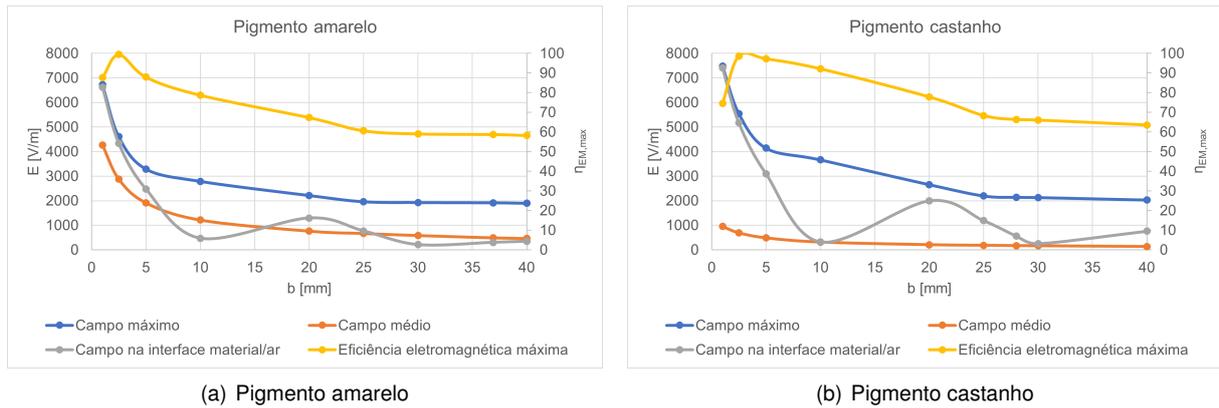


Figura 5.1: Resultados obtidos no estudo paramétrico do raio do tubo (b). O estudo foi feito apenas com a interface eletromagnética e os resultados incluem a evolução da eficiência máxima em função do raio do tubo. Também foram incluídos os valores máximo e médio do campo elétrico, bem como o campo elétrico na interface material/ar, para condições de eficiência máxima.

nula e é inevitável, por decorrer do mecanismo de aquecimento usado. Uma das desvantagens deste fenómeno de atenuação é que, após as micro-ondas terem penetrado no material e percorrido uma certa distância, o campo elétrico assume um valor muito baixo. Como a intensidade da fonte de calor depende do quadrado da norma do campo (Equação (2.40)), a partir de uma certa distância, a fonte de calor local será também muito baixa, diminuindo o calor dissipado e a eficiência eletromagnética (Figura 5.1). Nesta figura, também é possível observar uma redução dos valores máximo e médio do campo elétrico, consequência da referida atenuação.

O campo elétrico na interface material sólido/ar não tem uma evolução monótona com b devido aos ajustes do refletor móvel que, ao refletir as micro-ondas que aí chegam, contribui para o aumento do campo elétrico naquela zona. Os máximos relativos que se observam para o campo na interface material sólido/ar devem-se, assim, à ressonância e à interferência construtiva com as ondas refletidas. A eficiência eletromagnética não aumenta com o aumento do campo nesta interface uma vez que, nas zonas mais interiores do material, consequência da atenuação, o campo elétrico continua a ser baixo, devido ao aumento do raio do tubo.

Existe um valor de b para o qual a eficiência eletromagnética é máxima, cerca de 2.5 mm para ambos os pigmentos. A redução da eficiência eletromagnética para valores de b abaixo dos 2.5 mm deve-se ao baixo volume de material que absorve o campo, levando a uma redução da fonte de calor eletromagnética. Para os valores de b inferiores a cerca de 2.5 mm, a fonte de calor não diminui devido à redução do campo elétrico no material, mas sim devido à redução do seu volume, o que significa que existe margem para aumentar o raio do tubo nesta situação. Note-se que, para $b = 1$ mm, o campo na interface material/ar é praticamente igual ao campo máximo, devido à fraca atenuação do campo elétrico, o que leva à baixa geração de calor e a uma menor eficiência eletromagnética.

Comparando os dois pigmentos, é possível concluir que as eficiências obtidas para o pigmento castanho são ligeiramente superiores devido à menor permitividade complexa desse pigmento. O facto de a permitividade complexa do pigmento castanho ser inferior leva a que a atenuação do campo elétrico seja menor, contribuindo para maiores eficiências para os maiores valores de b . Para os menores

valores de b , em que a atenuação é pouco significativa, o pigmento amarelo exhibe maior eficiência devido à maior permitividade. Note-se que o campo médio tende para zero em ambos os pigmentos, consequência da atenuação.

Apesar de os resultados obtidos mostrarem que existe um valor de raio para o qual a eficiência é máxima, há que ter em conta a exequibilidade do fabrico do tubo, pelo que determinados valores estarão fora da gama aceitável para o fabrico de tubos refratários. Como tal, este constrangimento de fabrico impede a escolha de 2.5 mm para o raio do tubo. Pela observação da Figura 5.1, também é possível observar que a eficiência eletromagnética tem uma evolução decrescente e assintótica, pelo que poderia argumentar-se que, dos valores na gama entre 25 mm e 40 mm, se deveria escolher o maior de todos, uma vez que a redução da eficiência eletromagnética não é significativa mas o ganho de caudal devido ao aumento do raio do tubo é considerável (1.6 vezes superior). No entanto, há que ter em conta que, para valores mais elevados de raio do tubo, a atenuação do campo origina uma redução da intensidade da fonte térmica nas zonas mais distantes da porta eletromagnética e o material que se encontra nessas zonas pode não ser aquecido até à temperatura de reação. Como tal, não existe grande benefício em aumentar o raio do tubo a partir de determinado valor, sob pena de a temperatura não ser suficientemente alta para garantir conversão total. Este fenómeno é especialmente preocupante por se tratar de um estudo bidimensional (em que não existe mistura) e por a condutividade térmica dos pigmentos estudados ser baixa, principalmente no caso do pigmento castanho.

A escolha da largura do tubo é, assim, um compromisso entre a eficiência eletromagnética e a qualidade do aquecimento nas zonas mais distantes da porta, surgindo a conversão total como um dos constrangimentos que impedem valores de b muito maiores. Assim, optou-se por escolher $b = 37$ mm para o pigmento amarelo e $b = 28$ mm para o pigmento castanho. Estes valores de b permitem obter eficiências eletromagnéticas na ordem dos 60% para a temperatura estudada. O maior valor de b para o pigmento amarelo prende-se com a maior condutividade deste pigmento face à condutividade do pigmento castanho.

Por fim, foram determinados os valores de comprimento de onda no material sólido ($\lambda_{\text{sólido}}$, através da Equação (2.37)) e da profundidade de penetração (δ , através da Equação (2.38)) em função da temperatura. Os resultados encontram-se na Figura 5.2 para ambos os pigmentos. Através desta figura, é possível concluir que a profundidade de penetração se encontra na gama entre os 0.6–1.2 mm para os dois pigmentos, o que justifica as elevadas eficiências eletromagnéticas obtidas para valores de raio abaixo dos 5 mm (Figura 5.1). De facto, o aquecimento por micro-ondas é altamente eficiente quando as dimensões da carga térmica estão na mesma ordem de grandeza que a profundidade de penetração, uma vez que, nessa situação, garante-se que o campo não é fortemente atenuado ao longo da carga. Em relação ao comprimento de onda no material sólido, é possível observar que o mesmo se encontra sempre acima dos 35 mm, ou seja, na mesma ordem de grandeza dos valores de raio usados.

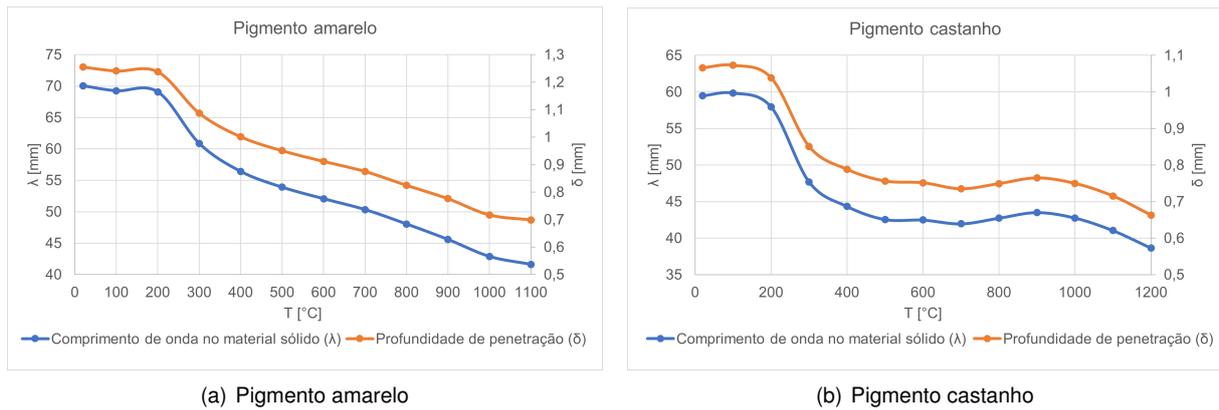


Figura 5.2: Evolução do comprimento de onda no material sólido ($\lambda_{\text{sólido}}$ – Equação (2.37)) e da profundidade de penetração (δ – Equação (2.38)) com a temperatura.

5.4 Análise do histórico de convergência

Nesta secção, é apresentado o histórico de convergência dos dois pigmentos, ou seja, é apresentada a evolução ao longo do tempo de uma série de parâmetros considerados relevantes para as três interfaces (química, térmica e eletromagnética).

5.4.1 Pigmento amarelo

Fonte de calor eletromagnética

Os resultados do histórico de convergência encontram-se na Figura 5.3 para o pigmento amarelo. Na Figura 5.3a, é possível observar a evolução dos termos do balanço de energia para todo o domínio ao longo do tempo. Os primeiros 1800 s são marcados por uma redução do termo transiente, que assume valores negativos logo desde o início da simulação. Como se viu anteriormente, o aquecimento eletromagnético só é significativo nas zonas em que o campo é mais alto. Como o pigmento em estudo é um meio muito dissipativo (parte imaginária da permitividade dielétrica muito elevada relativamente à real), o aquecimento só é expressivo numa camada muito fina da carga térmica – na superfície da carga mais próxima da porta (superfície de ataque). A natureza superficial do aquecimento pode ser comprovada pelos valores de profundidade de penetração, sempre inferiores a 0.8 mm (Figura 5.2a). Na Figura 5.4, é possível observar a evolução da fonte de calor eletromagnética com o tempo e concluir que a mesma fica muito confinada aos pontos próximos da superfície do material.

Como a fonte de aquecimento está essencialmente localizada na superfície da carga, a temperatura só aumenta nessa zona, diminuindo nas restantes porções do domínio, porque o calor gerado não é suficiente para compensar as perdas térmicas e a convecção de calor. O facto de o aquecimento ser muito localizado nas zonas da carga para as quais $x < O(\delta)$ faz com que, no início da simulação, haja um elevado volume no qual o balanço local de energia seja deficitário (devido à insuficiente geração de calor local), justificando a diminuição do termo transiente e o facto de este ser negativo.

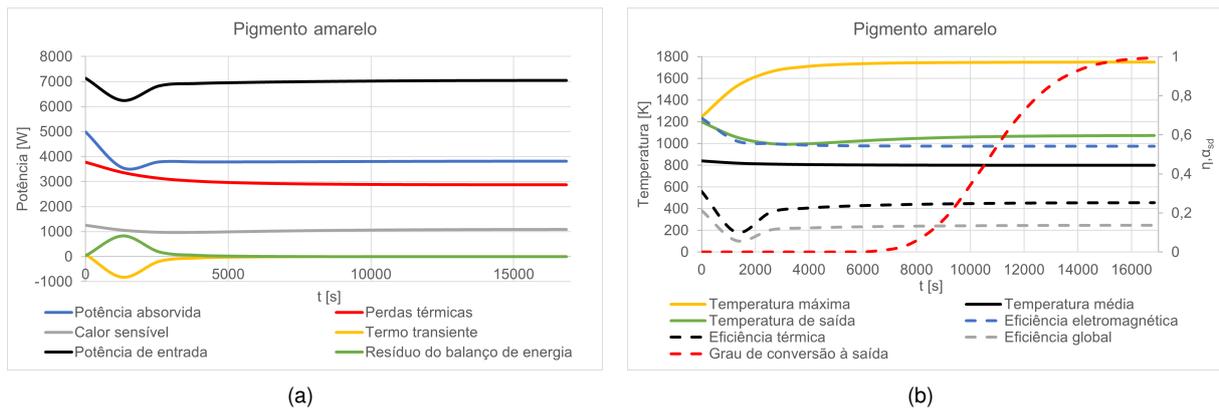


Figura 5.3: Apresentação do histórico de convergência do pigmento amarelo: a) evolução dos termos do balanço de energia ao longo do tempo, onde se incluem a potência absorvida, as perdas térmicas, o calor sensível, o termo transiente, a potência de entrada e o resíduo do balanço de energia a todo o domínio (definido na legenda da Tabela 5.6); b) evolução das temperaturas máxima, média e de saída, bem como das eficiências eletromagnética, térmica e global, e do grau de conversão à saída, ao longo do tempo.

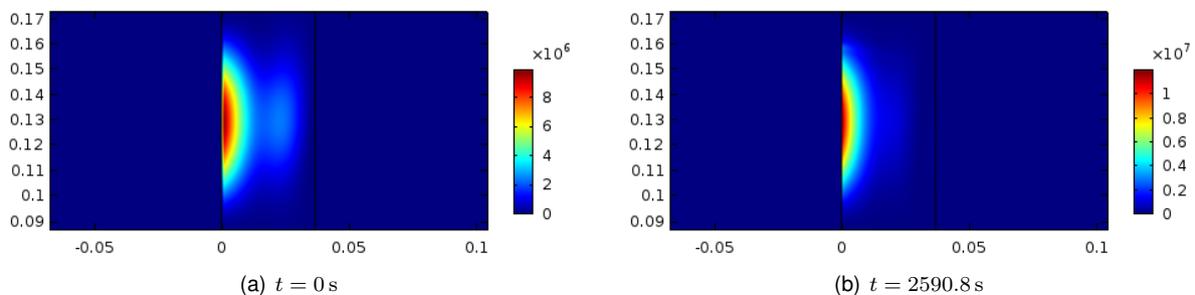


Figura 5.4: Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética $[W/m^3]$ com o tempo para o pigmento amarelo. A fonte de calor é nula nas restantes partes do domínio.

Campo de temperatura

Na Figura 5.5, é apresentada a evolução temporal do campo de temperatura, na qual a redução de temperatura é particularmente visível na entrada do tubo e na porção do domínio compreendida entre a zona de reação e a secção de saída, por serem zonas delimitadas por fronteiras exteriores (perdas térmicas mais elevadas) e por não existir geração de calor nesses locais.

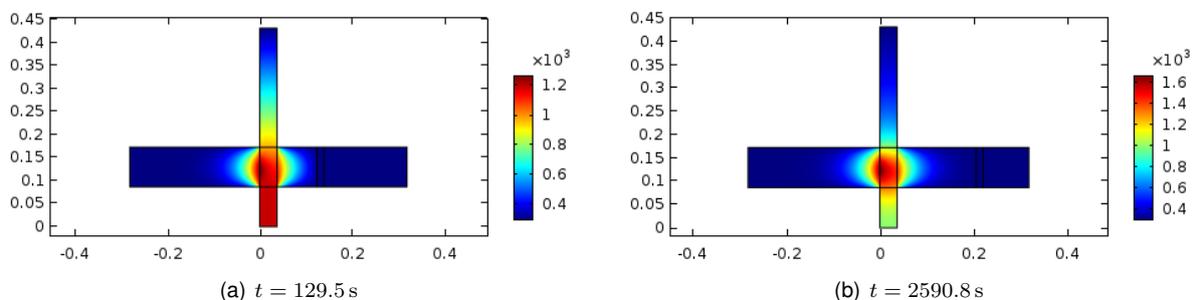


Figura 5.5: Evolução do campo de temperatura $[K]$ com o tempo para o pigmento amarelo.

Como consequência da redução de temperatura numa zona muito ampla do domínio, o calor sensível diminui e as perdas térmicas também. Como estes termos do balanço de energia são rea-

alimentados na potência de entrada (Equação (4.14)), este parâmetro também diminui (Figura 5.3a).

Nos pontos do domínio em que a fonte de calor é significativa, o balanço local de energia é excedentário, o que leva ao aumento expressivo da temperatura nesta zona (Figura 5.5). Por esta razão, a temperatura máxima aumenta rapidamente logo desde o início da simulação (Figura 5.3b).

O aumento de temperatura na camada fina junto à superfície da carga leva a um aumento das propriedades dielétricas nessa zona e a uma redução da profundidade de penetração (δ), que é decrescente com a temperatura (Figura 5.2a). A redução da profundidade de penetração agrava ainda mais a natureza superficial do aquecimento (Figura 5.4).

Outra consequência da redução da profundidade de penetração é a redução da eficiência eletromagnética (Figura 5.3b), devido à maior atenuação do campo elétrico – o que faz com que o valor máximo da intensidade da fonte de calor aumente com o tempo (Figura 5.4). A redução da eficiência eletromagnética leva a uma redução temporária da potência absorvida.

A potência absorvida aumenta a partir de determinado ponto devido à redução da eficiência eletromagnética. No entanto, não aumenta continuamente devido à natureza superficial do aquecimento: um aumento da potência absorvida leva a um aumento da temperatura e a uma redução da profundidade de penetração e da eficiência eletromagnética, o que, por sua vez, faz reduzir a potência absorvida (mecanismo de retroação negativa). Este mecanismo só é contrariado pelo aumento das propriedades dielétricas com a temperatura: um aumento de temperatura leva ao aumento da parte imaginária da permitividade elétrica e, conseqüentemente, ao aumento da fonte de calor (Equação (2.40)) e da temperatura (mecanismo de retroação positiva). Esta é a razão pela qual a temperatura máxima demora mais tempo a estabilizar no tempo do que a potência absorvida (Figura 5.3).

Em relação à eficiência térmica, a mesma foi definida pela Equação (5.4). No início da simulação, embora o calor absorvido e as perdas térmicas diminuam simultaneamente, a redução do calor absorvido é mais significativa, devido à redução da eficiência eletromagnética mencionada anteriormente. Como tal, a eficiência térmica diminui no início da simulação. Quando o calor absorvido começa a aumentar, este efeito soma-se à redução das perdas térmicas que continua a ocorrer, resultando num aumento da eficiência térmica.

$$\eta_{T,1} = 1 - \frac{\dot{Q}_{PT}}{\dot{Q}_{EM}} \quad (5.4)$$

Em que η_T é a eficiência térmica e \dot{Q}_{PT} são as perdas térmicas.

A eficiência térmica fica pelos 25% devido ao coeficiente de convecção alto usado nesta simulação ($h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$). A eficiência eletromagnética converge para um valor próximo dos 60%, resultado da forte atenuação que ocorre na carga térmica, devido às temperaturas elevadas e ao facto de o raio do tubo ser consideravelmente superior à profundidade de penetração. A eficiência global, dada por $\eta_G = \eta_{EM} \eta_T$, converge para um valor ligeiramente acima dos 10%.

A partir de $t = 1800 \text{ s}$, o termo transiente começa a aumentar, tornando-se cada vez menos negativo. As zonas onde a temperatura aumenta começam a ocupar uma porção maior do domínio, devido à difusão transversal de calor proveniente das zonas em que ocorre maior dissipação de energia

eletromagnética, contribuindo para o aumento do termo transiente. A fonte de calor continua a estar altamente localizada nas zonas próximas da superfície da carga térmica (Figura 5.4), mas o calor que é gerado nessa zona começa a difundir-se por todo o domínio. O facto de o termo transiente só aumentar passados 1800 s do início da simulação deve-se ao facto de a condutividade térmica ser baixa.

Cerca de 6000 s após o início da simulação é atingido regime estacionário térmico praticamente em todo o domínio, de que é prova o termo transiente nulo naquele instante de tempo. Na secção de saída, a temperatura diminui ligeiramente no início da simulação devido às perdas térmicas, aumentando de seguida à medida que o material aquecido na cavidade vai chegando à saída do tubo (Figura 5.5). A notória diferença entre as temperaturas máxima e de saída é indicativa das perdas térmicas significativas.

Reações químicas

Ao mesmo tempo que a temperatura vai aumentando, a temperatura de reação vai sendo atingida e a conversão de reagentes em produtos inicia-se (Figura 5.6a). A ocorrência das reações químicas depende apenas da temperatura e do tempo de exposição a essa temperatura, segundo os resultados de cinética química obtidos no Capítulo 3. Desta forma, numa primeira fase, a conversão inicia-se nas zonas onde a temperatura é maior, ou seja, na camada fina onde a fonte de calor é mais significativa (Figura 5.6a).

Com o passar do tempo, a difusão transversal de calor vai fazendo com que a temperatura atinja a temperatura de reação fora dessa camada, iniciando a reação numa porção mais ampla do reator (restantes imagens da Figura 5.6). Como a temperatura será sempre maior junto à superfície do material, a cinética química dita que, nesta zona, o tempo de reação é menor, aumentando o tempo de reação à medida que a distância à superfície aumenta, devido à menor temperatura nessas zonas. Como tal, o gradiente de grau de conversão não está alinhado com a velocidade e a frente de reação tende a afastar-se da orientação horizontal para a diagonal, devido ao aumento do tempo de reação ao longo da direção x – Figura 5.6d. Desta forma, a ocorrência de reações químicas tem o inconveniente de agravar os gradientes de temperatura, uma vez que a libertação de energia que lhes está associada ocorre com maior expressão nas zonas onde a temperatura já era elevada.

Após o início da reação, e à medida que esta vai ocorrendo, o pigmento já formado, dado pela condição $\alpha = 1$ na simulação computacional, vai sendo transportado em direção à fronteira de saída. Por esta altura, o campo de grau de conversão altera-se significativamente ao longo do tempo Figura 5.6, ao mesmo tempo que o grau de conversão à saída aumenta (Figura 5.3b). A interface química demora mais tempo a atingir o regime estacionário. Quando é atingida a condição $\alpha = 0.99$ à saída, a simulação termina e o regime estacionário é atingido em todas as interfaces físicas.

Finalmente, observando a evolução de temperatura média ao longo do tempo, é possível concluir que a mesma diminui monotonamente cerca de 40 K entre o início e o fim da simulação, donde se conclui que o valor médio do campo de temperatura inicial era bastante elevado. O campo inicial de temperatura, dado por um perfil linear na direção y entre 300 K e 1200 K, tem de garantir uma temperatura média suficientemente alta. Tal deve-se ao facto das propriedades dielétricas serem baixas

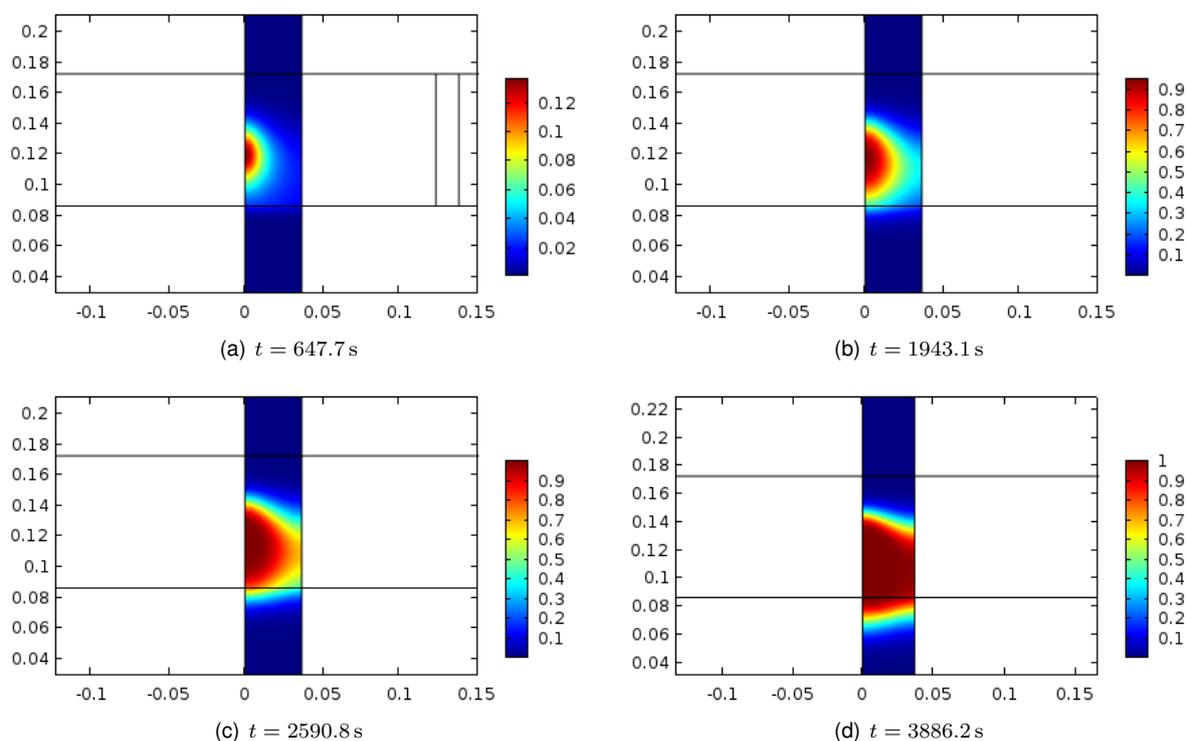


Figura 5.6: Evolução da distribuição do grau de conversão (α) com o tempo para o pigmento amarelo.

a temperaturas inferiores, o que significa que não seria possível aquecer o material usando micro-ondas se a temperatura inicial fosse demasiado baixa.

5.4.2 Pigmento castanho

Fonte de calor eletromagnética

O histórico de convergência do pigmento castanho é apresentado na Figura 5.7. Na Figura 5.8, encontra-se representada a evolução temporal da fonte de calor eletromagnética do pigmento castanho. Através desta figura, é possível concluir que a fonte de calor continua a ser muito mais significativa perto da superfície do material, diminuindo fortemente à medida que a distância a essa superfície aumenta. Note-se que o volume no qual a fonte térmica é mais significativa (dado pelas cores vermelha e amarela na Figura 5.8) é maior no caso do pigmento castanho, devido à menor atenuação do campo, que é consequência da parte imaginária da permitividade elétrica ser inferior em relação ao pigmento amarelo. O facto de o valor máximo da temperatura inicial ser inferior e de ter sido usado um raio do tubo inferior para o pigmento castanho também contribuem para o aumento do volume da fonte de calor.

A Figura 5.8 mostra que a utilização de um raio de tubo inferior, aliada à diminuição das propriedades dielétricas, promove uma distribuição mais uniforme da fonte térmica. No entanto, o facto de a permitividade imaginária ser inferior origina uma redução da intensidade máxima da fonte de calor eletromagnética (Figura 5.8). Embora a fonte de calor seja mais uniforme no início da simulação, com o aumento da temperatura máxima (Figura 5.7b), a permitividade imaginária aumenta e a atenuação do campo elétrico torna-se mais significativa (Figura 5.8).

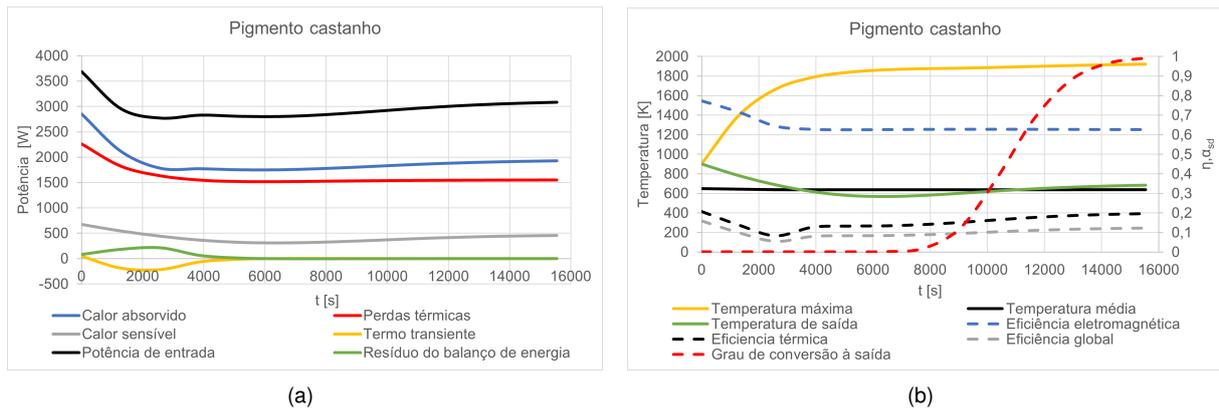


Figura 5.7: Apresentação do histórico de convergência do pigmento castanho: a) evolução dos termos do balanço de energia ao longo do tempo, onde se incluem a potência absorvida, as perdas térmicas, o calor sensível, o termo transiente, a potência de entrada e o resíduo do balanço de energia a todo o domínio (definido na legenda da Tabela 5.6); b) evolução das temperaturas máxima, média e de saída, bem como das eficiências eletromagnética, térmica e global e do grau de conversão à saída ao longo do tempo.

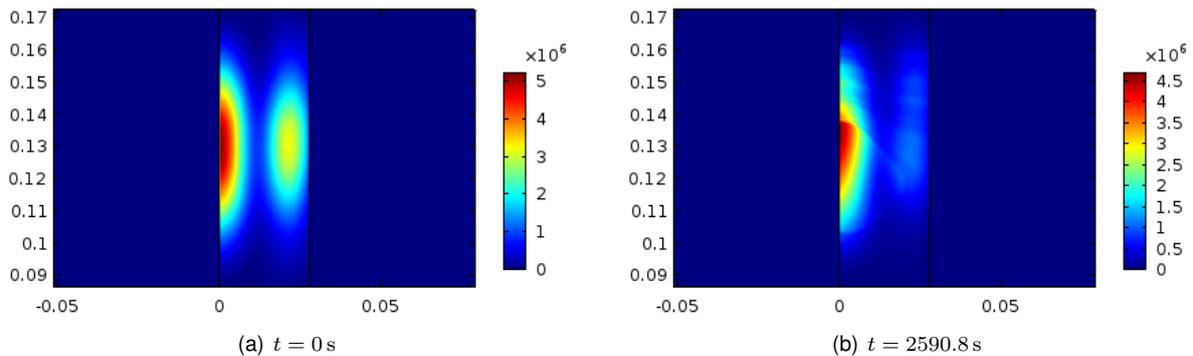


Figura 5.8: Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética $[W/m^3]$ com o tempo para o pigmento castanho. A fonte de calor é nula nas restantes partes do domínio.

Campo de temperatura

Comparando as evoluções do termo transiente dos dois pigmentos (Figuras 5.3a e 5.7a), é possível ver que o termo transiente do pigmento castanho é mais aplanado. O facto de o valor máximo do termo transiente do pigmento castanho ser, em módulo, cerca de um quarto do valor obtido para o pigmento amarelo deve-se ao menor raio usado para o pigmento castanho: usando um raio menor, a porção do domínio em que a fonte térmica é baixa é menor (como se viu na Figura 5.8), resultando num volume inferior em que a temperatura tende a decrescer devido à baixa geração de calor. Consequentemente, o termo transiente é, em módulo, inferior para o menor raio, ou seja, para o pigmento castanho. O termo transiente leva mais tempo a atingir o mínimo e a anular-se no caso do pigmento castanho devido à menor condutividade deste pigmento (cerca de sete vezes mais baixa).

Na Figura 5.9, está representada a evolução temporal do campo de temperatura, onde é possível concluir que as variações de temperatura são mais significativas e ocorrem durante mais tempo. Note-se que a redução de temperatura na zona de reação é mais significativa no pigmento castanho do que no pigmento amarelo, devido à menor permitividade imaginária do pigmento castanho. Além disto,

a utilização de uma temperatura inicial inferior no pigmento castanho e a menor condutividade deste pigmento reduzem as perdas no início da simulação (Figura 5.7a), o que faz com que a redução de temperatura demore mais tempo a ocorrer (Figura 5.9). Em particular, o facto de ter sido usada uma temperatura de saída mais baixa com o pigmento castanho faz com que as perdas térmicas naquela zona seja inferiores, levando a que o mínimo da temperatura de saída seja atingido mais tarde do que no pigmento amarelo (Figura 5.7b).

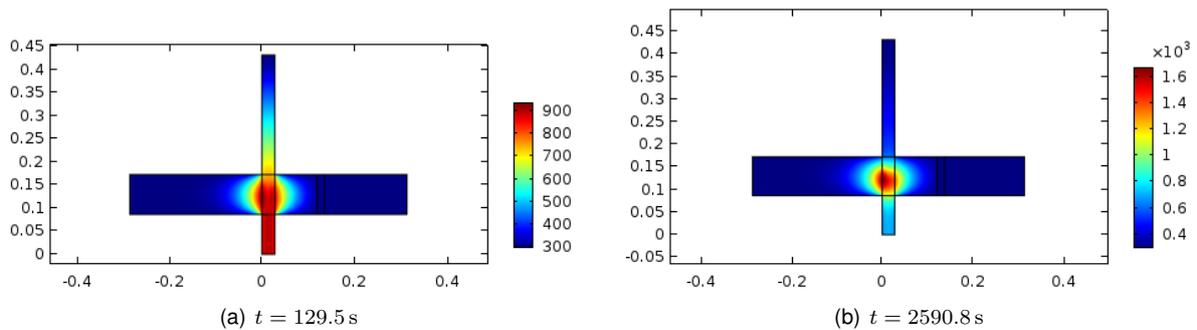


Figura 5.9: Evolução do campo de temperatura $[K]$ com o tempo para o pigmento castanho.

No caso do pigmento castanho, através da Figura 5.7a, é possível observar um aumento do calor sensível, ainda que muito ténue, na fase final da simulação. Este aumento é devido à utilização de uma temperatura máxima inicial mais baixa do que a usada no pigmento amarelo, o que obriga o controlador a aumentar a potência de entrada e o calor absorvido para atingir regime estacionário. O aumento do calor absorvido tem como consequência um aumento da eficiência térmica (Equação (5.4)) e, consequentemente, da eficiência global.

Através da Figura 5.7b, é possível concluir que a temperatura máxima converge para um valor mais alto no caso do pigmento castanho, o que é devido à menor condutividade térmica deste pigmento, o que inibe a difusão de calor da zona onde a temperatura é mais alta – mesmo apesar de a permitividade imaginária do pigmento castanho ser mais baixa. A baixa condutividade também contribui para uma diferença mais significativa entre as temperaturas máxima e média (Figura 5.7b). Esta diferença só não é maior devido à utilização de um raio de tubo inferior no caso do pigmento castanho.

Finalmente, a eficiência eletromagnética obtida é de cerca de 62%, ligeiramente superior ao valor obtido com o pigmento amarelo, o que é uma consequência do menor raio do tubo usado, que promove uma atenuação inferior. A eficiência global tende para valores semelhantes aos obtidos para o pigmento amarelo, fruto da fraca eficiência térmica que também se obteve com o pigmento castanho.

Reações químicas

Em relação às reações químicas, é possível observar através da Figura 5.10 que o pigmento castanho é muito mais reativo do que o pigmento amarelo, por comparação direta com a Figura 5.6. Note-se que, no início, a temperatura é mais baixa na simulação do pigmento castanho (devido à menor temperatura inicial); no entanto, o pigmento castanho reage mais depressa devido à menor temperatura de reação. A maior diferença entre a temperatura observada e a temperatura de reação para o pigmento

castanho tem como consequência que, para $t = 1943.1$ s, o pigmento castanho já reagiu totalmente e o pigmento amarelo ainda se encontra a meio da reação química (Figuras 5.6b e 5.10b). O facto do tempo de reação ser inferior para o pigmento castanho pode ser comprovado pelos perfis de conversão mais achatados – a conversão ocorre numa distância inferior, o que implica um menor tempo de reação porque a velocidade convectiva é a mesma.

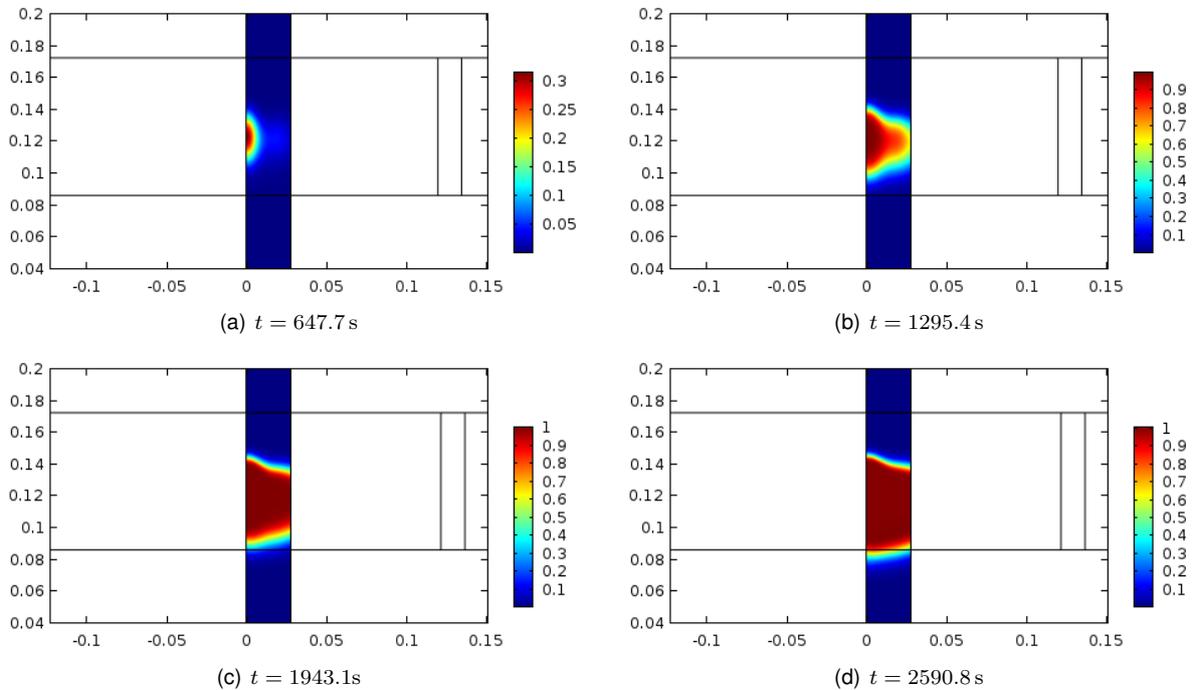


Figura 5.10: Evolução da distribuição do grau de conversão (α) com o tempo para o pigmento castanho.

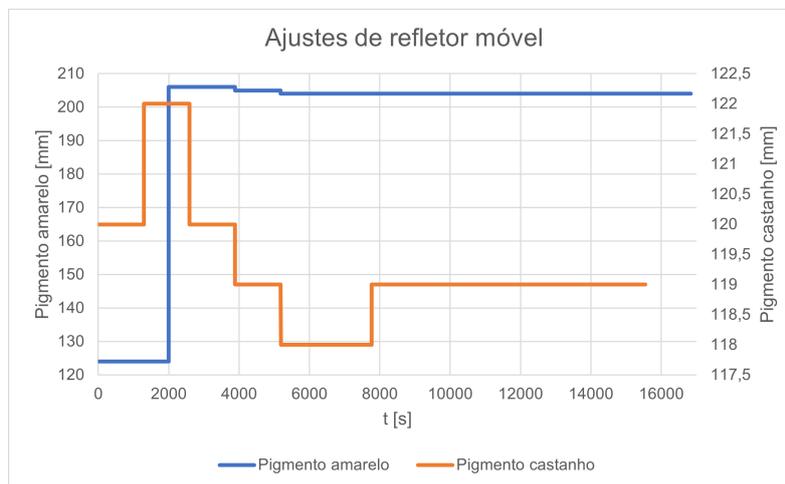


Figura 5.11: Evolução temporal da posição do refletor móvel para ambos os pigmentos.

Na Figura 5.11 é apresentada a evolução da posição do refletor móvel ao longo do tempo para ambos os pigmentos. Uma das diferenças que é possível observar em relação ao pigmento amarelo é que o refletor móvel muda mais vezes de posição, o que é uma consequência do raio do tubo ser inferior: para valores de raio inferiores, a atenuação do campo elétrico não é tão expressiva, o que significa que o valor de campo elétrico na zona entre a carga e o refletor móvel é maior, o que leva a

um maior número de atualizações do refletor móvel para o pigmento castanho.

5.5 Estudo paramétrico de velocidade e coeficiente de convecção

Nesta secção, apresentam-se os resultados do estudo paramétrico efetuado para ambos os pigmentos. Na Tabela 5.8, encontram-se os conjuntos de valores testados para a velocidade e coeficiente de convecção na fronteira, os dois parâmetros incluídos no estudo. Foram simuladas todas as combinações para ambos os pigmentos.

Tabela 5.8: Conjuntos de valores testados para a velocidade e coeficiente de convecção.

Parâmetro	Valores
Velocidade – v [m/s]	$[2.5 \times 10^{-6}; 5 \times 10^{-6}; 1 \times 10^{-5}; 2 \times 10^{-5}]$
Coeficiente de convecção – h [W/(m ² K)]	[0; 2.5; 5; 10]
Dois pigmentos	(Pr, Zr)SiO ₄ e (Ti, Sb, Cr)O ₂

De forma a simplificar a sistematização dos resultados, na Tabela 5.9 é feito um resumo dos diversos parâmetros apresentados e analisados, onde são indicadas as figuras para cada pigmento.

Tabela 5.9: Sistematização dos resultados obtidos por indicação do conteúdo de cada figura para cada pigmento.

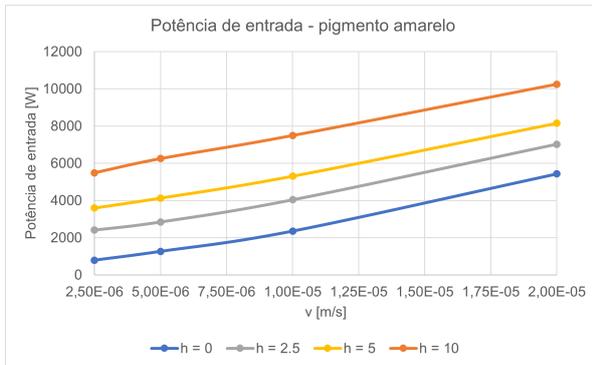
Conteúdo	Figura	
	Pigmento amarelo	Pigmento castanho
Termos do balanço de energia	5.12a – 5.12d	5.16a – 5.16d
Variáveis de controlo do campo térmico	5.12e e 5.12f	5.16e e 5.16f
Variáveis de controlo da eficiência do processo	5.13	5.17
Evolução da distribuição da fonte de calor	–	5.18 e 5.20
Evolução da distribuição de temperatura	5.14 e 5.15	5.19 e 5.21

5.5.1 Pigmento amarelo

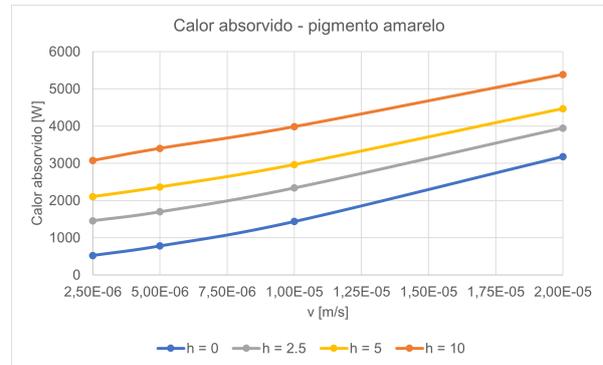
Termos do balanço de energia

Nesta subsecção, apresentam-se os resultados do pigmento amarelo. O calor absorvido, representado na Figura 5.12b, aumenta com a velocidade, o que é explicado tendo em conta a natureza volumétrica do aquecimento. Quando a velocidade aumenta, a massa de material que atravessa o reator por unidade de tempo aumenta, aumentando o calor dissipado devido à presença de um meio dissipativo. Com efeito, a fonte de calor eletromagnética aumenta devido ao aumento do volume de material que está a dissipar energia sob a forma de calor. Para a mesma velocidade, o calor absorvido também aumenta com o coeficiente de convecção devido ao aumento da potência de entrada com o coeficiente de convecção (Figura 5.12a) – apesar da redução da eficiência eletromagnética com o coeficiente de convecção, para uma mesma velocidade (Figura 5.13).

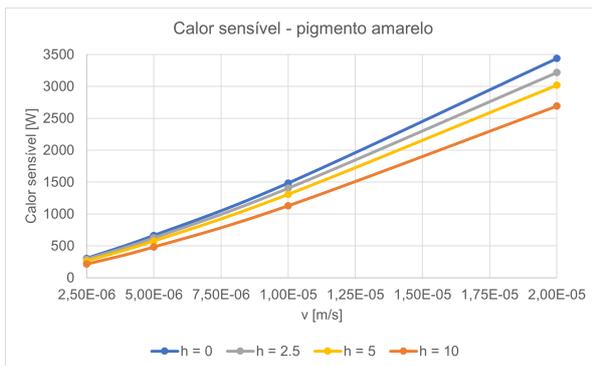
Na Figura 5.12c, é possível concluir que, para um determinado coeficiente de convecção, o calor sensível aumenta significativamente com a velocidade (Figura 5.14), o que é devido ao aumento do calor absorvido. Em relação à dependência com o coeficiente de convecção, para uma dada velocidade, o calor sensível diminui com o coeficiente de convecção, o que é devido às maiores perdas térmicas que ocorrem quando o valor de h aumenta: as perdas levam à redução da temperatura do material e a uma redução do calor sensível (Figura 5.15).



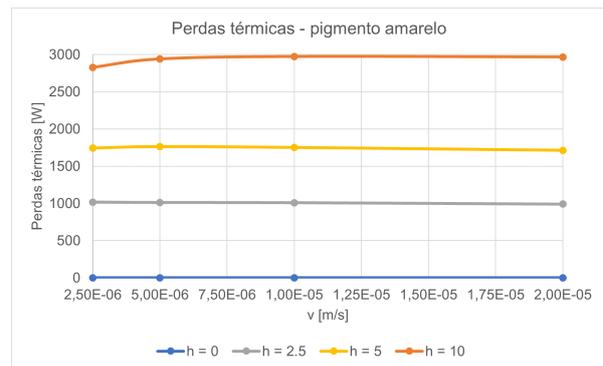
(a) Potência de entrada



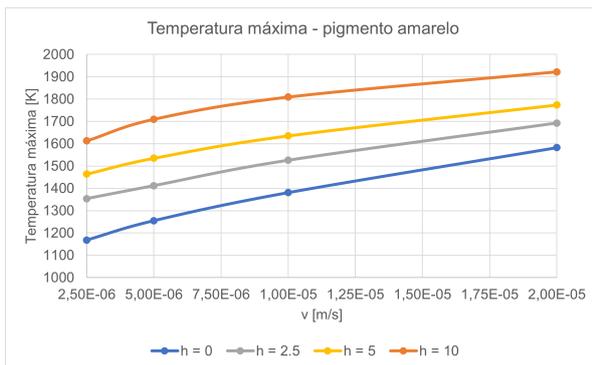
(b) Calor absorvido



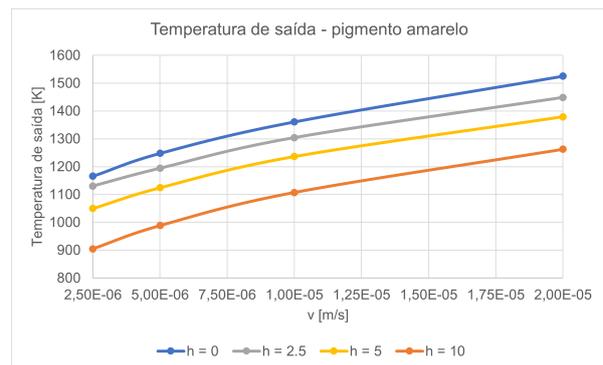
(c) Calor sensível



(d) Perdas térmicas



(e) Temperatura máxima



(f) Temperatura de saída

Figura 5.12: Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade (v) e coeficiente de convecção na fronteira (h) para o pigmento amarelo e para regime estacionário. São apresentadas as evoluções de diversos parâmetros com a velocidade para os diferentes coeficientes de convecção.

O aumento da potência de entrada com o coeficiente de convecção deve-se à realimentação das perdas térmicas (Equação (4.14)), que são naturalmente maiores para coeficientes de convecção maiores (Figura 5.12d). O facto de a eficiência eletromagnética diminuir com o valor de h também pro-

move potências de entrada maiores para valores de h superiores – Equação (4.14) e Figura 5.13. Em relação à dependência com a velocidade, a potência de entrada aumenta com a velocidade devido à realimentação do calor sensível – é de notar que as perdas térmicas praticamente não variam com a velocidade.

Através da Figura 5.12e, é possível ver que a temperatura máxima aumenta significativamente com a velocidade, o que é consequência do aumento da potência de entrada. O facto de existir mais material a ser exposto ao campo elétrico faz aumentar o calor dissipado e, portanto, a temperatura máxima. O facto de a temperatura máxima aumentar com o coeficiente de convecção deve-se à realimentação das perdas térmicas, que fazem aumentar significativamente a potência de entrada com h : o facto de as perdas térmicas serem realimentadas e de a zona de aquecimento, onde a fonte térmica é mais significativa, estar muito circunscrita à superfície de ataque faz com que o balanço local de energia seja excedentário, fazendo aumentar a temperatura máxima. Note-se que a zona de aquecimento não é contígua a nenhuma fronteira exterior, o que significa que um aumento da potência de entrada favorece um balanço de energia local excedentário. O balanço global é sempre neutro (Equação (4.14)), isto é, não é fornecida mais energia do que a necessária para compensar as perdas e o calor sensível. No entanto, a natureza superficial do aquecimento não distribui essa energia uniformemente pelo domínio: a energia que é realimentada não é fornecida no mesmo local em que as perdas térmicas ocorrem, levando a um aumento da temperatura máxima.

Uma vez que a temperatura máxima aumente ligeiramente com o coeficiente de convecção, o facto de a permitividade imaginária aumentar com a temperatura ativa o mecanismo de retroação positiva descrito na Secção 5.4.1, levando a um aumento da temperatura máxima, que já estava a ocorrer. Esse mecanismo agrava, assim, a tendência de aumento da temperatura máxima com o coeficiente de convecção. Esse agravamento é maior para as baixas velocidades, devido ao maior tempo de exposição à fonte de calor – note-se que para as velocidades mais altas a temperatura máxima aumenta menos com a velocidade (a derivada dT_{\max}/dv diminui com a velocidade, apesar de o calor absorvido e a potência de entrada não exibirem essa tendência assintótica).

Em relação à temperatura de saída, será de esperar uma evolução com a velocidade semelhante à obtida para a temperatura máxima. No entanto, a dependência com o coeficiente de convecção é diferente, devido ao aumento das perdas térmicas com h . Note-se que, no caso adiabático, as temperaturas máxima e de saída são muito semelhantes, devido à inexistência de perdas térmicas, que fazem aumentar a diferença entre os dois valores de temperatura – Figuras 5.12e e 5.12f.

Estudo de eficiência

Na Figura 5.13, é possível concluir que a eficiência eletromagnética diminui ligeiramente com a velocidade para todos os coeficientes de convecção, o que é uma consequência de a temperatura máxima aumentar com a velocidade (Figura 5.12e). O aumento da temperatura máxima também justifica a redução da eficiência eletromagnética com o coeficiente de convecção.

Na Figura 5.13, também está representada a eficiência térmica, definida anteriormente pela Equação (5.4). Esta definição de eficiência térmica tem o inconveniente de contabilizar as perdas

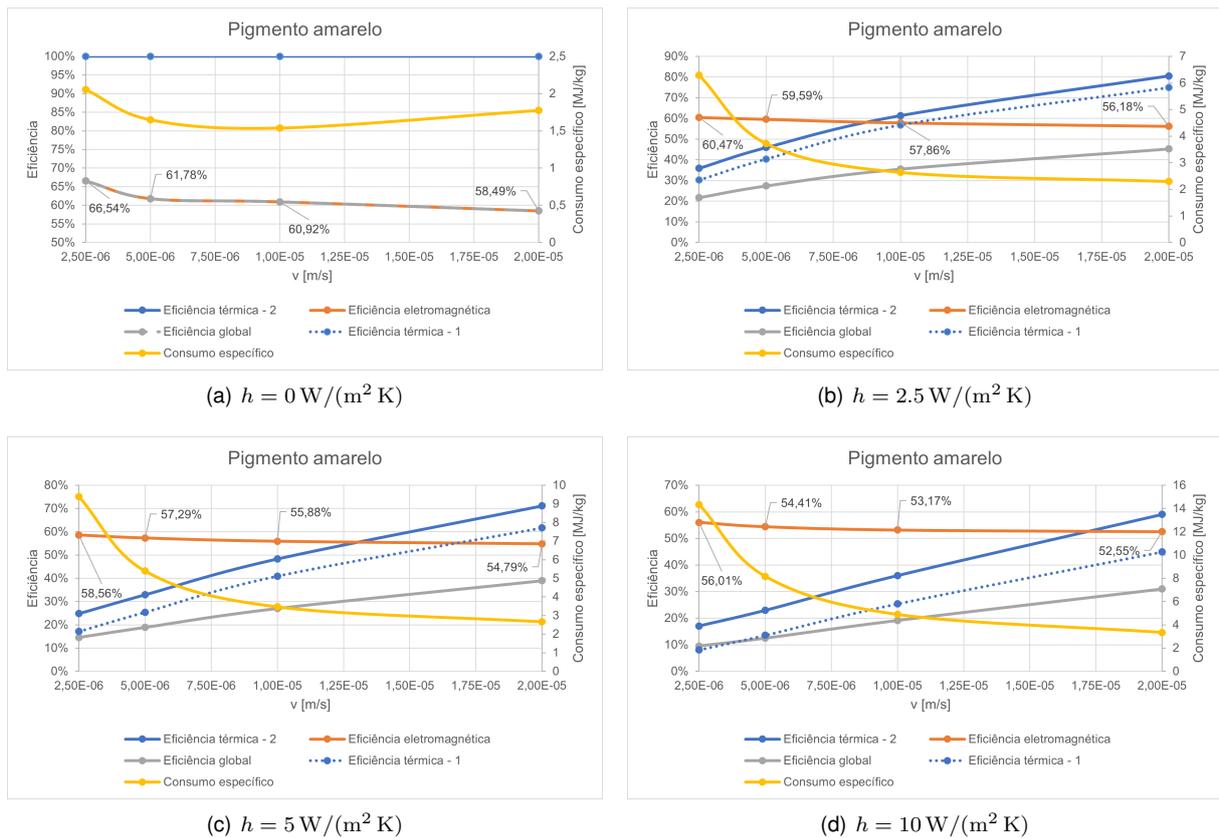


Figura 5.13: Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade (v) e coeficiente de convecção na fronteira (h) para o pigmento amarelo e para regime estacionário. São apresentadas as evoluções com a velocidade das eficiências eletromagnética, térmica e global, bem como do consumo específico, para os diferentes coeficientes de convecção estudados. A eficiência térmica $\eta_{T,1}$ foi calculada através da Equação (5.4) e o valor de $\eta_{T,2}$ foi obtido com a Equação (5.5). O valor usado para o cálculo da eficiência global foi o correspondente a $\eta_{T,2}$ (Equação (5.5)): $\eta_G = \eta_{EM}\eta_{T,2}$.

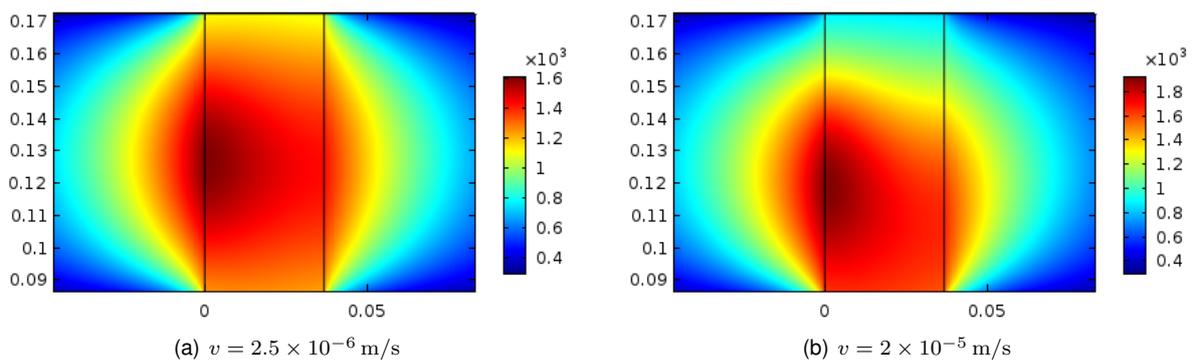


Figura 5.14: Evolução da distribuição de temperatura [K] na zona de reação com a velocidade para $h = 2.5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento amarelo.

térmicas que ocorrem depois do pigmento ter reagido. Tendo em conta que o objetivo da simulação é atingir a conversão total e não uma determinada temperatura de saída, as perdas térmicas que ocorrem depois de se verificar a condição $\alpha \approx 1$ não deveriam prejudicar a eficiência térmica. No entanto, essas perdas são contabilizadas na Equação (5.4). Como tal, optou-se por usar uma formulação diferente da eficiência térmica ($\eta_{T,2}$) no estudo paramétrico apresentado, dada pela Equação (5.5).

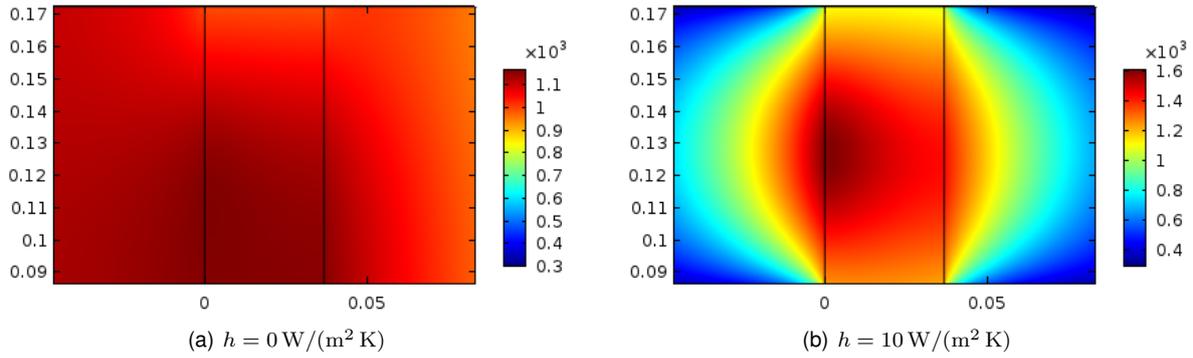


Figura 5.15: Evolução da distribuição de temperatura [K] na zona de reação com o coeficiente de convecção para $v = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ e para o pigmento amarelo.

$$\eta_{T,2} = \frac{\dot{Q}_{\text{EM}, h=0, v}}{\dot{Q}_{\text{EM}, h, v}} \quad (5.5)$$

Em que $\dot{Q}_{\text{EM}, h=0, v}$ é o calor absorvido no caso adiabático ($h = 0$) para uma dada velocidade v e $\dot{Q}_{\text{EM}, h, v}$ é o calor absorvido para a mesma velocidade e para o coeficiente de convecção h .

A eficiência térmica $\eta_{T,2}$ (Equação (5.5)) compara a potência absorvida com a potência absorvida no caso adiabático para a mesma velocidade, diminuindo a contribuição das perdas térmicas que ocorrem depois da conversão total no cálculo da eficiência térmica. Por esta razão, os valores obtidos para $\eta_{T,1}$ são sempre inferiores aos obtidos para $\eta_{T,2}$ – com excepção do caso adiabático em que ambas as definições levam à obtenção dos 100% de eficiência térmica.

Em relação à dependência da eficiência térmica com a velocidade, é possível ver que a mesma aumenta, o que é devido ao aumento do calor absorvido no caso de $\eta_{T,1}$ e do facto de o calor absorvido para o caso adiabático aumentar mais do que o respectivo valor do caso não adiabático para $\eta_{T,2}$.

O aumento significativo da eficiência térmica com a velocidade faz com que a eficiência global também aumente, uma vez que a eficiência eletromagnética diminui apenas ligeiramente com a velocidade. O facto da eficiência eletromagnética variar pouco com a velocidade deve-se à elevada atenuação do campo eléctrico, o que faz com que o mesmo não seja muito sensível às variações de velocidade e coeficiente de convecção – o que é consequência da temperatura máxima ser muito alta.

O consumo específico (C_e), dado pela Equação (5.6), tem uma tendência inversa à eficiência global, como já era expectável. A redução de consumo específico é maior para as velocidades mais baixas, o que é devido ao facto de o consumo específico ser inversamente proporcional à velocidade e de a potência de entrada aumentar pouco para as baixas velocidades (Figura 5.12a). Desta forma, a partir de determinado ponto poderá não ser útil aumentar mais a velocidade.

$$C_e = \frac{\dot{P}_{\text{porta}}}{\eta_M \rho A v} \quad (5.6)$$

Em que C_e é o consumo específico [J/kg], $\eta_M = 0.85$ [6] é a eficiência do magnetrão e A é a área de sólidos [m^2], assumindo secção com dimensões $b \times 1$.

O facto de a eficiência eletromagnética variar pouco na gama de velocidades estudada faz com

que não seja obtido um máximo da eficiência global – a velocidade selecionada é a maior de todas, caso não existam outras restrições. A tendência assintótica da eficiência térmica que se verificaria para velocidades superiores às estudadas sugere que a eficiência global poderia ter um máximo absoluto para velocidades superiores a $v = 2 \times 10^{-5}$ m/s, pelo que seria útil ver o que aconteceria para esses casos. No entanto, aumentar a velocidade tem o inconveniente de reduzir o tempo de residência, o que pode levar à não ocorrência da reação completa, um dos objetivos deste estudo. Tendo em conta a baixa reatividade deste pigmento, e após testar velocidades superiores a $v = 2 \times 10^{-5}$ m/s, concluiu-se que as mesmas não permitiam atingir grau de conversão próximo da unidade à saída devido ao baixo tempo de residência no interior do reator.

Na Tabela 5.10, estão representadas as evoluções das temperaturas média, máxima e mínima com a velocidade para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$, tendo sido incluídos o tempo de residência (calculado apenas na parte do tubo que atravessa a guia de onda) e o tempo de reação. O tempo de reação foi calculado através da Equação de *Avrami* (Equação (2.8)) assumindo $\alpha = 0.999$ e $T = T_{\text{med}}$.

Tabela 5.10: Comparação das evoluções das temperaturas média, máxima e mínima, bem como dos tempos de residência e de reação, em função da velocidade, para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento amarelo. O tempo de residência foi calculado apenas no interior da zona de reação (porção do tubo que atravessa a guia de onda). O tempo de reação foi calculado através de um modelo isotérmico, resolvendo a Equação de *Avrami* para $\alpha = 0.999$ e $T = T_{\text{med}}$.

v [m/s]	T_{med} [K]	T_{max} [K]	T_{min} [K]	t_{resid} [min]	t_{reac} [min]	$\sigma(T)$ [K]
2.5×10^{-6}	1385	1613	1088	576	80	118.0
5×10^{-6}	1452	1710	1089	288	56	141.6
1×10^{-5}	1501	1809	1023	144	45	191.1
2×10^{-5}	1504	1922	854	72	43	288.3

Os resultados mostram que a temperatura média aumenta com a velocidade, resultado dos valores de temperatura serem predominantemente maiores em todo o domínio, uma vez que a eficiência térmica e a potência absorvida estão a aumentar simultaneamente. No entanto, a diferença entre a temperatura máxima e mínima também aumenta com a velocidade, o que sugere que a velocidade agrava os gradientes térmicos no interior da zona de reação – como já havia sido concluído no início desta secção. É conveniente salientar que os valores de temperaturas máxima, média e mínima foram calculados no interior da zona de reação.

À medida que a velocidade aumenta, o tempo de residência diminui e o tempo de reação também, consequência do referido aumento de temperatura média com a velocidade. Observando a Tabela 5.10, é possível concluir que o tempo de residência é sempre superior ao tempo de reação obtido com o modelo isotérmico. É fundamental que esta condição se verifique para que ocorra conversão total. No entanto, para $v = 2 \times 10^{-5}$ m/s, o tempo de residência é apenas ligeiramente superior ao tempo de reação, o que implica que não há grande margem para diminuir o tempo de residência e garantir, ao mesmo tempo, conversão total – o que justifica o facto de $v = 2 \times 10^{-5}$ m/s estar perto da velocidade máxima para a qual se consegue obter uma reação química completa. Embora estes resultados sejam referentes a $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$, o mesmo se pode concluir para os restantes valores de h , uma vez que

a temperatura média não varia muito com o coeficiente de convecção para as maiores velocidades.

O facto do aquecimento ser superficial agrava a baixa uniformidade do campo de temperatura, contribuindo para um elevado desvio-padrão da temperatura e para significativas diferenças entre as temperaturas máxima e mínima (Tabela 5.10). O facto de o aquecimento ser altamente heterogéneo também induz uma diferença muito grande entre as temperaturas máxima e média. Como a temperatura máxima está limitada pelo limite de resistência térmica dos materiais, a temperatura média também estará e, quanto maior for a diferença entre as duas, menor será a temperatura média e maior será o tempo de reação para $T = T_{\text{med}}$. Como tal, o tempo de residência mínimo que é possível atingir no reator aumenta com a pouca uniformidade de aquecimento, o que leva à limitação por cima da velocidade máxima praticável que garante uma conversão total (*i.e.*, tempo de residência superior ao tempo de reação).

É de notar que, no caso extremo em que a temperatura é uniforme e igual ou próximo do limite de resistência dos materiais, ter-se-ia $T_{\text{med}} \approx 1800 \text{ K}$, o que permitiria tempos de reação substancialmente inferiores, oferecendo margem para uma redução do tempo de residência, mantendo conversão total (tempo de residência superior ao tempo de reação). Neste caso, a velocidade máxima praticável seria substancialmente superior. Se tivermos em conta o efeito do aquecimento heterogéneo, a temperatura média reduz-se e o tempo de reação aumenta, forçando à redução da velocidade máxima admissível para que ocorra conversão total.

Embora a natureza superficial do aquecimento eletromagnético esteja na origem da baixa uniformidade do campo de temperatura, não é o único fator a contribuir para essa característica do campo térmico. A baixa condutividade amplifica estas discrepâncias entre as temperaturas média e máxima, limitando as velocidades praticáveis para que a conversão total ocorra.

O facto de existir uma redução da velocidade máxima admissível, que garanta uma conversão total, com a redução da uniformidade do campo de temperatura é a motivação para promover uma mistura de sólidos no reator. Esta medida garantirá um campo de temperatura mais uniforme, dando margem para um aumento da velocidade máxima admissível. Como a eficiência térmica tende a aumentar com a velocidade, esta medida permitirá obter uma eficiência global maior, ao mesmo tempo que possibilita aumentar a cadência de produção do pigmento.

Por fim, através da Figura 5.12e, é possível concluir que um dos fatores que mais limita a velocidade usada na simulação é a temperatura máxima. Como se viu na Figura 5.13, aumentar a velocidade tem a vantagem de processar uma maior quantidade de material com uma eficiência global superior, pelo que seria benéfico, na gama de velocidades estudada, ter uma velocidade tão alta quanto possível. No entanto, como a temperatura máxima aumenta significativamente com a velocidade, o limite de resistência térmica dos materiais vai ditar se aquela velocidade é praticável ou não: por exemplo, para $v = 2 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ e $h = 10 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$, a temperatura máxima situa-se em cerca de 1922 K, ligeiramente acima do limite de resistência térmica de alguns materiais refratários.

5.5.2 Pigmento castanho

Termos do balanço de energia

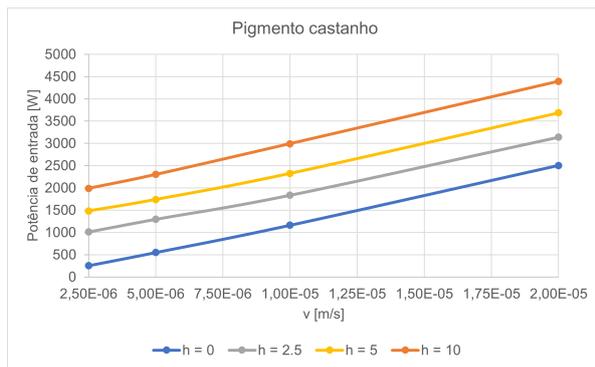
Nesta secção, são apresentados os resultados do pigmento castanho. Na Figura 5.16, estão representadas as evoluções dos termos do balanço de energia, bem como da potência de entrada, com a velocidade. Na Figura 5.16c, está representado o calor sensível, sendo possível perceber que os valores obtidos para o pigmento castanho são muito inferiores aos obtidos para o pigmento amarelo. Tendo em conta que as densidades dos dois pigmentos são comparáveis (cerca de 4000 kg/m^3), o menor calor sensível associado ao pigmento castanho deve-se ao menor calor absorvido (Figura 5.16b), que é consequência da menor permitividade imaginária do pigmento castanho. Com efeito, a fonte de calor local no pigmento castanho é mais baixa (Equação (2.40)), conduzindo a um menor calor absorvido.

O facto de a condutividade térmica do pigmento castanho ser mais baixa leva a uma redução das perdas térmicas em relação ao pigmento amarelo (Figura 5.16d). Uma das consequências de a condutividade ser mais baixa é a dependência das perdas térmicas com a velocidade ser maior: para baixas condutividades, os fluxos difusivos diminuem e os fluxos convectivos ganham uma maior importância, na medida em que o transporte de energia térmica passa a ocorrer principalmente através de convecção. Como tal, as perdas térmicas tornam-se mais sensíveis à velocidade.

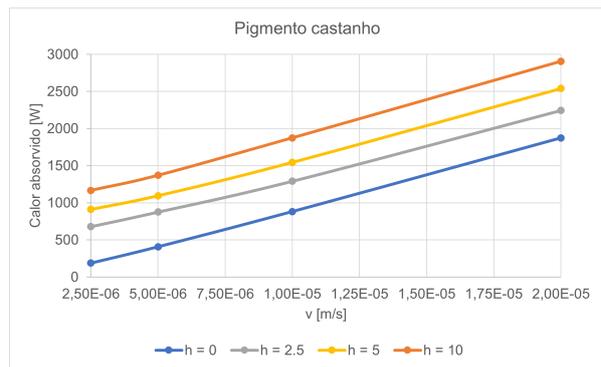
O aumento das perdas térmicas com a velocidade deve-se ao aumento dos gradientes de temperatura (Equação (2.20c)). O facto desse aumento ser mais expressivo para o pigmento castanho do que para o pigmento amarelo deve-se à diferença de condutividades térmicas entre os dois pigmentos. Aumentar a condutividade suaviza os gradientes térmicos, reduzindo assim a influência da velocidade nas perdas térmicas. O que justifica o facto das perdas térmicas serem praticamente constantes com a velocidade, no caso do pigmento amarelo (Figura 5.12d).

Em relação à temperatura máxima (Figura 5.16e), é possível observar que a mesma não tem uma evolução monótona para os casos não adiabáticos, o que está relacionado com o facto de as perdas térmicas aumentarem com a velocidade, principalmente para os maiores valores de h . Para os maiores valores de h , as perdas térmicas e o calor absorvido aumentam simultaneamente com a velocidade: o aumento das perdas térmicas leva à diminuição da temperatura máxima, enquanto que o aumento do calor absorvido leva ao seu aumento. Para baixas velocidades, as perdas térmicas aumentam apenas ligeiramente, uma vez que a zona de alta temperatura (representada a vermelho na Figura 5.19) ainda está distante da fronteira, já que os fluxos convectivos são pouco significativos. Como consequência disso, o aumento do calor absorvido prevalece e a temperatura máxima aumenta. Para os valores de velocidade superiores, os fluxos convectivos aumentam muito significativamente, o que faz com que as perdas térmicas aumentem mais com a velocidade (Figura 5.16d), passando a prevalecer sobre o aumento do calor absorvido – originando uma redução da temperatura máxima. É de notar que é o balanço entre os fluxos convectivos (cujas magnitude dita a localização da zona de alta temperatura, onde se verifica a temperatura máxima) e o calor absorvido que determina se a temperatura máxima aumenta ou diminui.

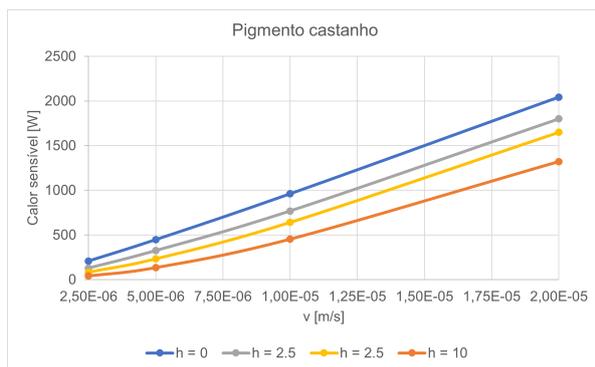
Para os valores de h mais baixos, as perdas não são tão sensíveis à velocidade e a temperatura



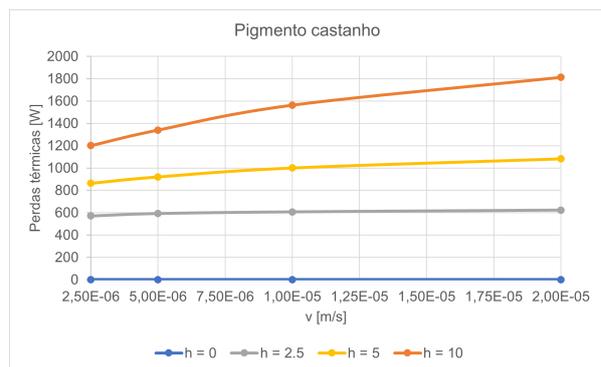
(a) Potência de entrada



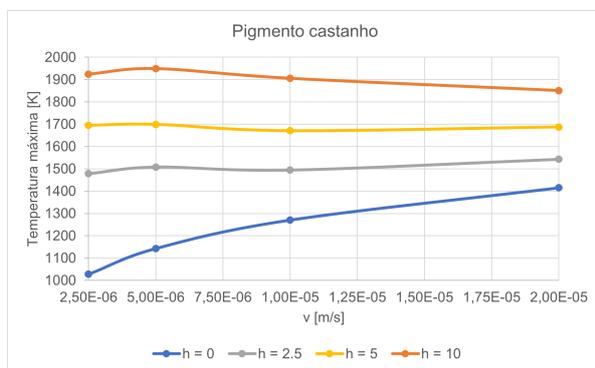
(b) Calor absorvido



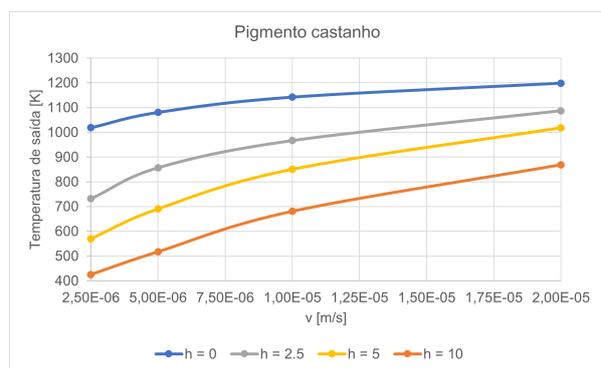
(c) Calor sensível



(d) Perdas térmicas



(e) Temperatura máxima



(f) Temperatura de saída

Figura 5.16: Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade (v) e coeficiente de convecção na fronteira (h) para o pigmento castanho e para regime estacionário. São apresentadas as evoluções de diversos parâmetros com a velocidade para os diferentes coeficientes de convecção.

máxima aumenta monotonamente com a mesma, devido ao aumento do calor absorvido com a velocidade. Esta situação corresponde à que se obteve para o pigmento amarelo, no qual as perdas eram praticamente constantes (Figura 5.12d). No caso adiabático, as perdas térmicas são sempre nulas e a temperatura máxima aumenta significativamente com a velocidade. O facto de o caso adiabático corresponder àquele em que a temperatura máxima mais aumenta com a velocidade é consistente com o exposto no parágrafo anterior de que a evolução da temperatura máxima está dependente da variação das perdas térmicas e do calor absorvido com a velocidade. Neste caso em particular, o aumento do calor absorvido para as maiores velocidades é suficiente para compensar a redução do tempo de residência na zona de reação, fazendo aumentar a temperatura máxima. É de notar que o facto de as

perdas térmicas serem mais sensíveis à velocidade, consequência da menor condutividade térmica, origina um máximo absoluto da temperatura máxima, que não existia no pigmento amarelo, no qual as perdas eram constantes.

A temperatura de saída, representada na Figura 5.16f, tem uma evolução semelhante à obtida para o pigmento amarelo. No caso da temperatura de saída, embora as perdas aumentem com a velocidade, o tempo de residência diminui com a mesma, diminuindo também o tempo de permanência na zona de arrefecimento. Como tal, para velocidades menores, o maior tempo de permanência na zona de arrefecimento compensa as menores perdas, fazendo com que a temperatura de saída seja menor para velocidades menores.

Estudo de eficiência

Na Figura 5.17, é possível observar a variação da eficiência eletromagnética, que aumenta com a velocidade. O aumento da eficiência eletromagnética é maior para os valores de coeficiente de convecção superiores, devido à maior redução de temperatura máxima com a velocidade que se verificou para esses casos (Figura 5.16e). Na Figura 5.18, é possível verificar a menor atenuação do campo elétrico que se verifica para as velocidades maiores. É de notar que a eficiência eletromagnética aumenta menos entre as duas velocidades mais baixas, precisamente a gama em que a temperatura máxima aumenta ligeiramente nos casos não adiabáticos. No caso adiabático, a temperatura máxima aumenta e a eficiência eletromagnética tem uma tendência de crescimento muito mais ténue. A eficiência eletromagnética não diminui monotonamente no caso adiabático porque a zona de alta temperatura não ocupa toda a zona de reação (Figura 5.21a), diminuindo à medida que a velocidade aumenta.

Além disto, o aumento da velocidade induz maiores fluxos convectivos e a deslocação da zona de alta temperatura para montante (Figura 5.19), reduzindo a área de maior permitividade imaginária e fazendo aumentar a eficiência eletromagnética. Note-se que a evolução da eficiência eletromagnética com a velocidade tem um comportamento bem diferente do obtido para o pigmento amarelo, o que é devido ao facto de as perdas térmicas terem tendências diferentes com a velocidade para cada um dos pigmentos, consequência das diferentes condutividades térmicas.

Em relação à eficiência térmica, é de notar que a diferença entre as eficiências térmicas obtidas por ambas as definições aumenta com o coeficiente de convecção devido ao aumento das perdas térmicas na zona de arrefecimento, o que é consistente com o facto de essas perdas térmicas serem contabilizadas numa das definições ($\eta_{T,1}$) mas não na outra. Note-se também que a diferença entre as duas definições é maior no pigmento castanho do que no pigmento amarelo. O facto de, no pigmento castanho, a zona de alta temperatura estar mais próxima da zona de arrefecimento do que no caso do pigmento amarelo faz aumentar as perdas térmicas nesta mesma zona, contribuindo para essa diferença maior no pigmento castanho.

Em relação à variação com o coeficiente de convecção, o aumento da temperatura máxima com o coeficiente de convecção faz com que a eficiência eletromagnética diminua quando h aumenta, à semelhança do que acontecia com o pigmento amarelo. Na Figura 5.20, fica bem visível a redução do volume da fonte de calor eletromagnética com o aumento do coeficiente de convecção, devido ao

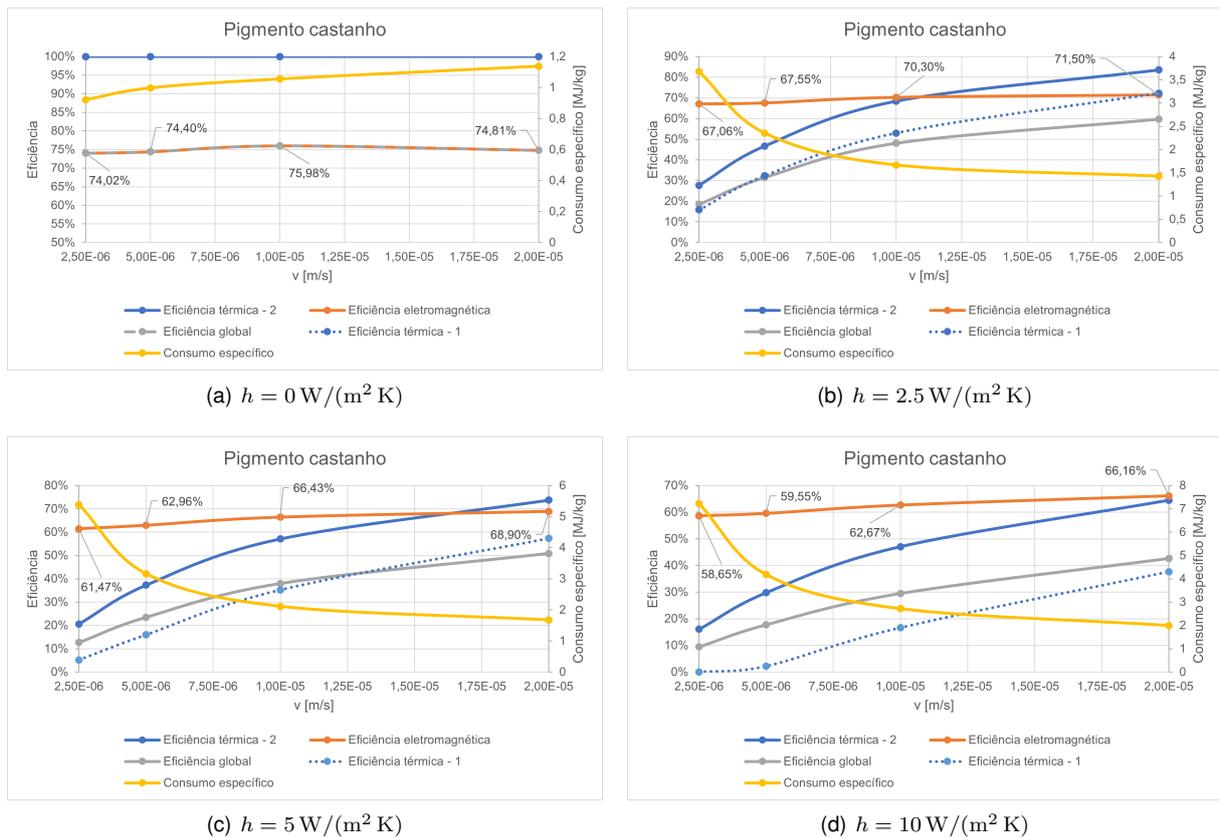


Figura 5.17: Resultados obtidos no estudo paramétrico de velocidade (v) e coeficiente de convecção na fronteira (h) para o pigmento castanho e para regime estacionário. São apresentadas as evoluções com a velocidade das eficiências eletromagnética, térmica e global, bem como do consumo específico, para os diferentes coeficientes de convecção estudados. A eficiência térmica $\eta_{T,1}$ foi calculada através da Equação (5.4) e o valor de $\eta_{T,2}$ foi obtido com a Equação (5.5). O valor usado para o cálculo da eficiência global foi o correspondente a $\eta_{T,2}$ (Equação (5.5)): $\eta_G = \eta_{EM}\eta_{T,2}$.

aumento da temperatura máxima. Na Figura 5.21, é possível ver que as diferenças não se restringem apenas à temperatura máxima, mas antes a todo o campo de temperatura, que tem valores maiores em quase todo o domínio para o maior coeficiente de convecção.

A menor permitividade imaginária do pigmento castanho, e o facto de o raio do tubo ser menor do que o usado para o pigmento amarelo, leva à obtenção de eficiências eletromagnéticas maiores, apesar da maior temperatura máxima obtida com o pigmento castanho para o maior coeficiente de convecção. A menor condutividade térmica do pigmento castanho privilegia a eficiência térmica, devido à redução das perdas térmicas. Como resultado destas diferenças, a eficiência global do pigmento castanho é superior e o seu consumo específico, dado pela Equação (5.6), é significativamente mais baixo.

5.6 Modelo 3D

As simulações tridimensionais foram realizadas para o pigmento castanho e para cinco velocidades: 0.25, 0.5, 0.6, 0.7 e 0.8 mm/s. O algoritmo do processo de simulação é análogo, existindo apenas duas diferenças em relação aos modelos anteriores: as componentes da condutividade térmica nas direções perpendiculares à velocidade foram aumentadas 50 vezes em relação ao valor efetivo do

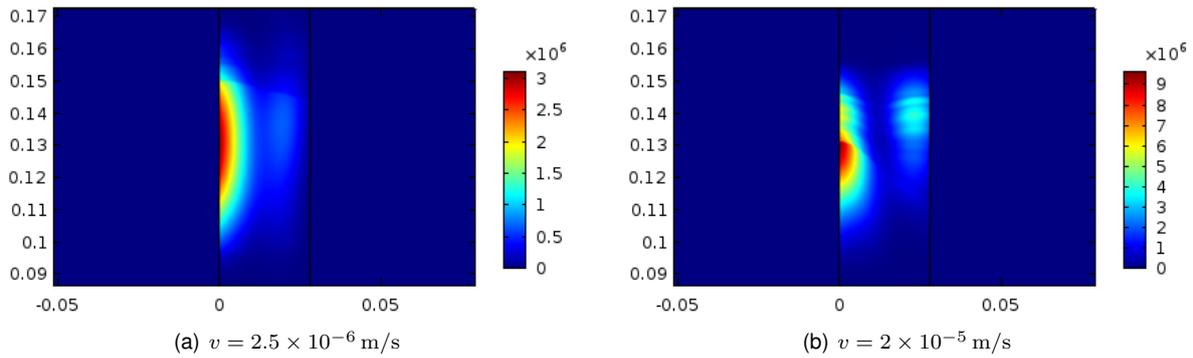


Figura 5.18: Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética [W/m^3] na zona de reação com a velocidade para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento castanho.

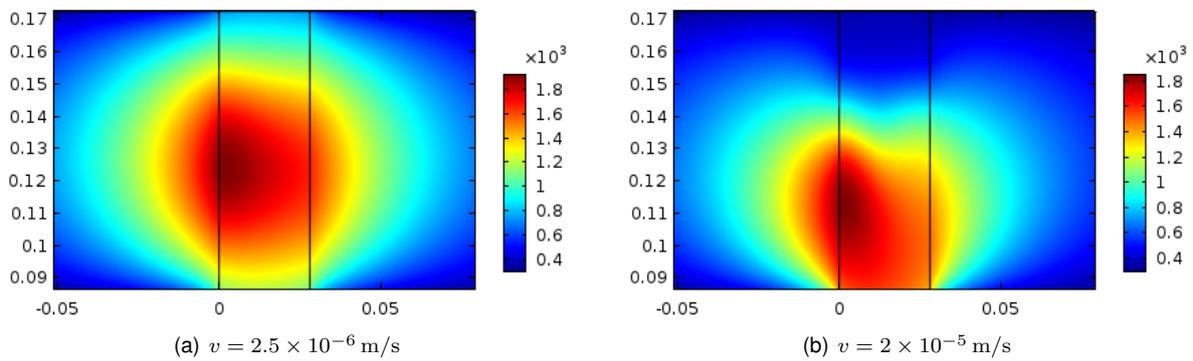


Figura 5.19: Evolução da distribuição de temperatura [K] na zona de reação com a velocidade para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e para o pigmento castanho.

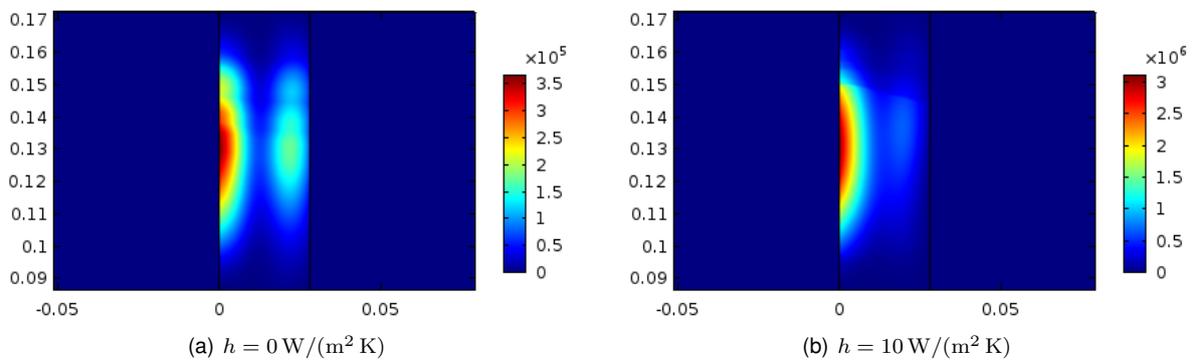


Figura 5.20: Evolução da distribuição da fonte de calor eletromagnética [W/m^3] na zona de reação com o coeficiente de convecção para $v = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ e para o pigmento castanho.

pigmento; e introduziu-se difusão nas mesmas duas direções, tendo-se usado um valor de difusividade de $D_\alpha = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Estas duas alterações destinam-se a simular a ocorrência de mistura do material dentro do tubo e evitar resolver o campo de velocidade no material sólido.

Os resultados encontram-se na Figura 5.22, onde é possível observar a evolução de alguns termos do balanço de energia, bem como as eficiências, com a velocidade. A primeira diferença em relação aos modelos bidimensionais é a gama de velocidades testadas, muito maiores do que as usadas até ao momento. O aumento das velocidades praticáveis no estudo tridimensional deve-se à promoção da mistura através das simplificações mencionadas no parágrafo anterior. Este resultado vem confirmar

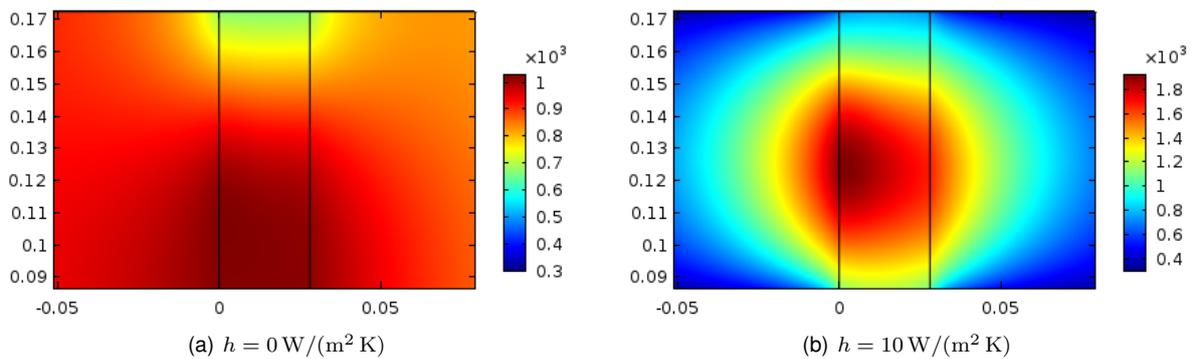


Figura 5.21: Evolução da distribuição de temperatura [K] na zona de reação com o coeficiente de convecção para $v = 2.5 \times 10^{-6}$ m/s e para o pigmento castanho.

uma das conclusões retiradas do estudo bidimensional: promover a mistura uniformiza o campo de temperatura e facilita que a temperatura de reação seja atingida nas zonas mais distantes da superfície de ataque, permitindo aumentar a velocidade. Com efeito, é possível beneficiar de maior eficiência térmica e de maior cadência de produção em relação às velocidades menores.

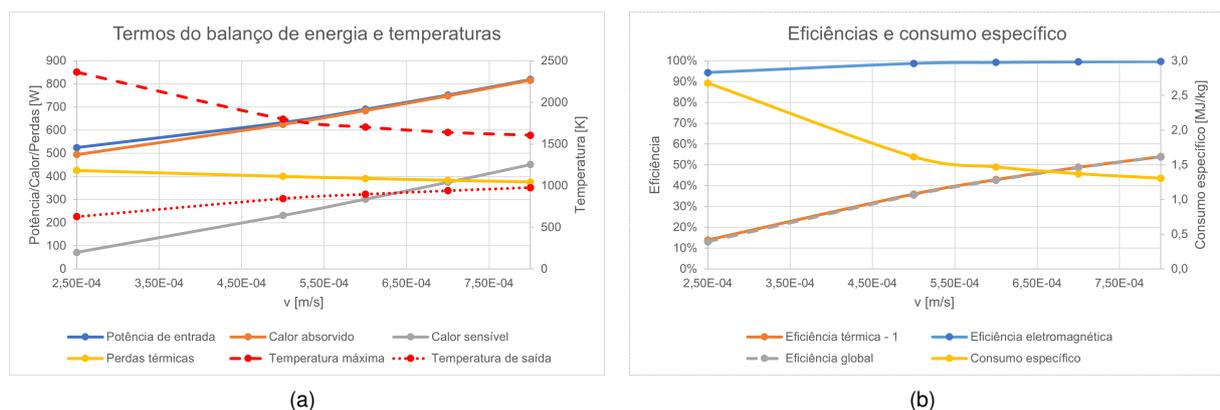


Figura 5.22: Resultados obtidos nas simulações tridimensionais: a) evolução com a velocidade dos termos do balanço de energia e das temperaturas máxima e de saída; b) evolução com a velocidade das eficiências e do consumo específico. A eficiência térmica foi calculada com base na Equação (5.4).

O facto de o aquecimento ocorrer agora numa geometria tridimensional também inibe o aquecimento superficial, uma vez que a porção de material que recebe as micro-ondas é, agora, muito maior. No estudo tridimensional, essa porção não está restrita à superfície de ataque como acontecia no estudo bidimensional. Como consequência disso, a temperatura máxima decresce com a velocidade: a redução do tempo de residência prevalece sobre o aumento da potência de entrada, uma vez que essa potência está a ser distribuída por uma maior quantidade de material e não apenas à superfície de ataque. Com efeito, o aumento da velocidade leva a uma redução do tempo de aquecimento e, consequentemente, da temperatura máxima. As perdas térmicas também decrescem com a velocidade, devido à redução da temperatura máxima. Note-se que para a menor velocidade (0.25 mm/s), a temperatura máxima excede o limite de resistência térmica dos materiais, dando mais uma razão para que sejam praticadas velocidades maiores.

As temperaturas máximas acima dos 1500 K justificam-se pela ausência de mistura física do material

sólido. Apesar de o tubo ter velocidade de rotação, como o campo de velocidade não está a ser resolvido e a velocidade só tem componente axial, o material que está perto do tubo é sempre o mesmo. Como consequência disso, a temperatura máxima aumenta significativamente. Esta é uma das desvantagens das aproximações usadas para simular a mistura e é consistente com o facto de a temperatura máxima ocorrer no material e não no tubo.

Uma das provas de que o aquecimento tridimensional é mais volumétrico do que o bidimensional são as eficiências eletromagnéticas muito mais elevadas, perto da unidade. A evolução crescente da eficiência eletromagnética com a velocidade deve-se à redução da temperatura máxima. À medida que a eficiência eletromagnética tende para os 100 % para as velocidades maiores, o calor absorvido tende para a potência de entrada, como esperado.

A eficiência térmica aumenta com a velocidade por aumento do calor absorvido e redução das perdas térmicas (Equação (5.4)), sendo praticamente igual à eficiência global devido às eficiências eletromagnéticas próximas da unidade.

Usando o trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38] como referência, é possível obter a eficiência térmica do processo convencional, calculada como a razão entre o calor absorvido pelo sólido e o calor libertado pelo gás. O valor obtido foi cerca de 70%, ligeiramente acima do obtido no modelo presente. Esta diferença pode ser explicada pelo facto de o tubo usado se prolongar além da zona de reação no presente trabalho, o que não se verifica no caso de Agrawal e Ghoshdastidar [38], em que o tubo termina quando a percentagem de $TiO_{2,(r)}$ for de cerca de 98%. O facto de não se ter usado isolamento térmico no modelo presente também contribui para a menor eficiência térmica. Note-se que a eficiência global do processo convencional deverá ser mais baixa do que no modelo presente, uma vez que a eficiência da queima do combustível é normalmente baixa.

Em relação às emissões de gases de efeito de estufa (GEF), tendo em conta que a fonte de energia é a eletricidade, é possível obter valores médios de emissão de GEF sabendo o fator de conversão associado à eletricidade (f_{GEF} dado em $kg_{CO_2,eq}$ (equivalente) por kWh de eletricidade produzida). Esse fator dependerá da forma como a energia elétrica é produzida em cada país [78, 79]. A emissão específica de GEF ($E_{CO_2,eq}$) é calculada através da seguinte expressão: $E_{CO_2,eq} = f_{GEF} C_e$.

No caso do processo convencional, não há muita informação em relação às emissões de GEF de pigmentos inorgânicos. No entanto, Ginsberg e Modigell [37] disponibilizam os caudais de gás natural, de ar primário e de gás reciclado (gás que sai do tubo e é usado na queima do gás natural). Com esses valores, é possível obter uma estimativa do coeficiente de excesso de ar e do caudal de CO_2 que está a ser libertado, através da reação química da queima do gás natural. O valor obtido foi de $E_{CO_2} = 0.385 kg_{CO_2}/kg$. Este valor é apenas indicativo, tendo em conta todas as simplificações que foram feitas nos cálculos. Note-se que o pigmento produzido por Ginsberg e Modigell [37] não é exatamente o mesmo que o estudado nesta Tese. Ainda assim, usou-se esse processo como referência do método convencional, que é comparado com o modelo presente na Figura 5.23.

Através desta figura, é possível concluir que a possibilidade de redução de emissões de GEF em relação ao processo convencional depende do país e da velocidade usada. As emissões médias diminuem com a velocidade devido à redução do consumo específico. A dependência com a velocidade

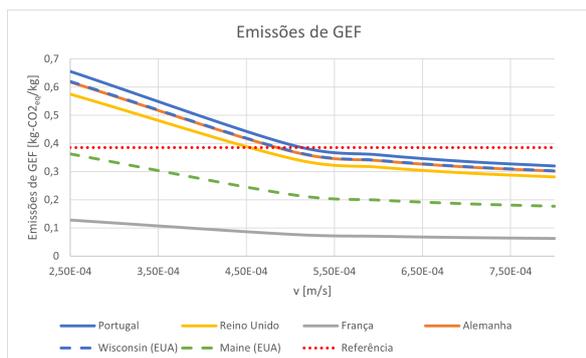


Figura 5.23: Comparação dos valores médios de emissão específica de GEF do modelo presente e do processo convencional para as simulações tridimensionais (pigmento castanho).

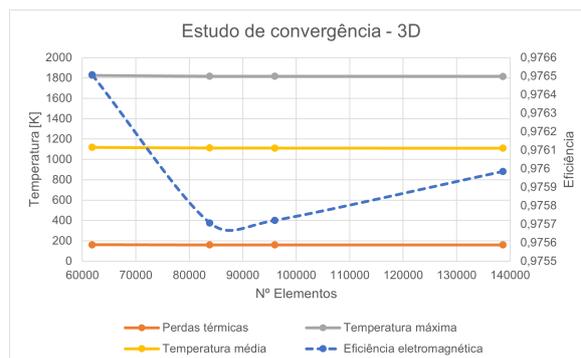


Figura 5.24: Estudo de convergência efetuado para as simulações tridimensionais do pigmento castanho.

justifica o estudo paramétrico efetuado, reforçando, mais uma vez, a influência positiva que as maiores velocidades têm no processo de produção. Em relação à dependência com o país, é possível concluir que os países onde as energias renováveis e a energia nuclear são mais desenvolvidas exibem menores emissões médias, devido à menor libertação de CO_2 associada a essas tecnologias.

Ainda assim, para as maiores velocidades, existe uma redução das emissões médias de CO_2 em todos os países em relação ao processo convencional. Estes resultados mostram que o aquecimento eletromagnético pode ser usado eficazmente pela indústria dos pigmentos como forma de reduzir as emissões de GEF quando comparado com o aquecimento convencional. Em particular, esta forma de aquecimento pode ser usada para atingir as metas de neutralidade carbónica dos diversos países, mesmo numa indústria tão intensiva em termos energéticos como a dos pigmentos.

Por fim, o estudo de convergência efetuado foi mais simples por razões de economia de espaço. As evoluções são apresentadas na Figura 5.24, não sendo monótonas devido à falta de semelhança geométrica entre malhas. Ainda assim, obtiveram-se variações irrisórias entre a malha mais refinada e a menos refinada. A variação máxima foi de 0.67% para a temperatura média.

Neste capítulo, foram apresentados os resultados obtidos para os dois pigmentos estudados nesta Tese: $(\text{Pr}, \text{Zr})\text{SiO}_4$ e $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$. A escolha destes pigmentos deve-se à disponibilidade das propriedades dielétricas, sem as quais o estudo apresentado não teria sido possível. Tendo em conta que um dos objetivos é contribuir para tornar o setor dos pigmentos mais sustentável, poderá ser útil incluir outros pigmentos com cadências de produção mundiais superiores. Em particular, o pigmento branco (TiO_2) deverá ser alvo de estudo por ser um dos pigmentos inorgânicos mais produzidos em todo o mundo. Os resultados obtidos para o pigmento branco encontram-se no Apêndice C, no qual foram estudados os modelos químico e térmico. A interface eletromagnética não foi incluída devido à falta de propriedades dielétricas na Literatura.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta Dissertação foi desenvolvido um modelo matemático de uma unidade de processamento de pigmentos cerâmicos que tem as micro-ondas como fonte de aquecimento. O modelo desenvolvido inclui acoplamento entre a Equação de *Helmholtz*, a equação da energia e a equação de cinética química. Desenvolveu-se um controlador em *MATLAB* que pretende ajustar a potência de entrada e a impedância da cavidade, sem intervenção do utilizador.

Tendo em conta que a informação acerca da cinética de produção de pigmentos cerâmicos é escassa, foram determinados os tripletos cinéticos de dois pigmentos através do método do modelo ajustado. Esta abordagem possibilitou a reprodução dos perfis de conversão com elevada concordância em relação aos dados experimentais disponíveis na literatura. Permitiu, ainda, modelar a conversão de reagentes em produtos ao longo do tempo, um dos objetivos do trabalho.

No âmbito das simulações bidimensionais, foi feito um estudo paramétrico de velocidade e de coeficiente de convecção na fronteira. Os resultados mostram que a influência do coeficiente de convecção não está apenas relacionada com a eficiência térmica. A partir do momento em que as perdas térmicas são realimentadas na potência de entrada, o isolamento torna-se necessário para evitar pontes térmicas e pontos quentes, principalmente em materiais com permitividade imaginária mais elevada.

Em materiais com permitividade imaginária crescente com a temperatura, a criação de pontes térmicas pode ser um problema devido ao aumento da fonte de calor e redução do seu volume. O controlo de potência efetuado evitou a ocorrência de tais fenómenos com sucesso. Além disto, as elevadas permitividades originam aquecimento superficial e elevada atenuação do campo elétrico, contribuindo para um campo de temperatura mais heterogéneo. Este mecanismo autoalimenta-se porque a profundidade de penetração diminui com a temperatura. O caso bidimensional provou que essa atenuação é significativa e foi tido em conta por ser um exemplo extremo deste fenómeno.

A promoção da mistura é outro dos fatores que mais afeta a eficiência do processo. Concluiu-se que promover a mistura permite aumentar a velocidade testada, devido ao aumento da temperatura média e redução dos efeitos do aquecimento superficial, o que permite reduzir o tempo de residência. O aumento da velocidade beneficia a cadência de produção e a eficiência global. Como tal, em unidades de processamento com micro-ondas de materiais com elevada permitividade imaginária, a promoção

da mistura é obrigatória se ocorrerem reações químicas durante o processo.

Os problemas descritos – pontes térmicas, pontos quentes, aquecimento superficial e incompletude das reações químicas – são tanto mais graves quanto menor for a condutividade térmica. Com efeito, torna-se necessário estudar detalhadamente o mecanismo de aquecimento de materiais com elevada permitividade imaginária e baixa condutividade, características extremamente importantes na dinâmica do aquecimento eletromagnético.

Nas simulações tridimensionais, observaram-se as vantagens de promover a mistura, ainda que tal tenha sido feito recorrendo a uma aproximação. As velocidades praticáveis aumentaram, tal como a eficiência eletromagnética, consequência do aquecimento mais volumétrico.

6.1 Resultados alcançados

Neste trabalho, provou-se ser possível, pela primeira vez, a produção contínua de pigmentos cerâmicos através de um processo de alta eficiência que tem as micro-ondas como fonte de aquecimento. A fiabilidade dos resultados foi atestada pela estimação da incerteza numérica dos modelos desenvolvidos. Um modelo químico de produção de pigmentos foi utilizado para prever a conversão de reagentes em produtos.

O controlador desenvolvido em *MATLAB* cumpriu o objetivo de garantir conversão total e de minimizar o consumo energético ao longo do processo. Ao mesmo tempo, o controlador maximizou a eficiência eletromagnética por ajuste do refletor móvel. Através do estudo paramétrico, determinaram-se as condições operacionais que maximizam a eficiência global.

Mostrou-se que o aquecimento eletromagnético leva a reduções significativas (até 75%) nas emissões de gases de efeito de estufa (GEF), mesmo nos países onde a dependência em relação aos combustíveis fósseis ainda é significativa. Em suma, criou-se uma alternativa ao aquecimento convencional que poderá ajudar os países a cumprir as metas de neutralidade carbónica e a reduzir o impacto ambiental da produção de pigmentos. Provou-se também que esta alternativa de produção de pigmentos é competitiva, como mostram as elevadas eficiências globais obtidas, acima dos 50%.

6.2 Trabalho futuro

Algumas das aproximações introduzidas neste trabalho deveriam ser alvo de atenção futura. A análise cinética deverá ser feita com perfis de conversão obtidos com aquecimento por micro-ondas, uma vez que o campo elétrico pode inibir ou promover certas reações. Além disto, deverão ser usadas ferramentas mais fiáveis do que o método do modelo ajustado, como a deconvolução matemática associada a análise cinética combinada (o que já foi iniciado no Apêndice B).

A radiação deverá ser introduzida devido às altas temperaturas que se verificaram nos resultados deste trabalho. A mistura de sólidos deverá ser simulada através do estudo do campo de velocidade no interior do reator e dos modos cinéticos que lhe estão associados.

Bibliografia

- [1] G. Buxbaum e G. Pfaff, editores. *Industrial Inorganic Pigments*. Wiley-VCH, 3ª edição, 2005. ISBN 9783527303632.
- [2] F. Bondioli. Inorganic pigments to colour ceramic materials: State of the art and future trends. In A. R. Lang, editor, *Dyes and Pigments: New Research*, capítulo 13, pp. 351–367. Nova Science Publishers, 2009. ISBN 9781608761951.
- [3] G. Pfaff, editor. *Inorganic Pigments*. De Gruyter, 1ª edição, 2017. ISBN 9783110484502.
- [4] E. B. Faulkner e R. J. Schwartz, editores. *High Performance Pigments*. Wiley-VCH, 2ª edição, 2009. ISBN 9783527314058.
- [5] C. Bataille, M. Åhman, K. Neuhoff, L. J. Nilsson, M. Fishedick, S. Lechtenböhmer, B. Solano-Rodriguez, A. Denis-Ryan, S. Stiebert, H. Waisman, O. Sartor, e S. Rahbar. A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the Paris Agreement. *Journal of Cleaner Production*, 187:960–973, Junho 2018. ISSN 09596526. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.107.
- [6] D. M. Pozar. *Microwave Engineering*. John Wiley & Sons, 4ª edição, 2011. ISBN 9780470631553.
- [7] S. Das, A. Mukhopadhyay, S. Datta, e D. Basu. Prospects of microwave processing: An overview. *Bulletin of Materials Science*, 32(1):1–13, Dezembro 2009. doi: 10.1007/s12034-009-0001-4.
- [8] A. C. Metaxas e R. J. Meredith, editores. *Industrial Microwave Heating*. The Institution of Engineering and Technology, 1ª edição, 1983. ISBN 9780906048894.
- [9] X. Zhao, L. Yan, e K. Huang. Review of numerical simulation of microwave heating process. In S. Grundas, editor, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, capítulo 2, pp. 27–48. InTech, 2011.
- [10] R. Meredith, editor. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. The Institution of Electrical Engineers, 1ª edição, 1998. ISBN 9780852969163.
- [11] S. Vyazovkin e C. A. Wight. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340-341:53–68, 1999. ISSN 0040-6031. doi: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1.

- [12] R. Ebrahimi Kahrizsangi, M. H. Abbasi, e A. Saidi. Model-fitting approach to kinetic analysis of non-isothermal oxidation of molybdenite. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26(2):119–123, Maio 2007. ISSN 10219986.
- [13] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, e N. Sbirrazzoli. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1):1–19, Junho 2011. ISSN 00406031. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [14] B. Grzmil, M. Gleń, B. Kic, e K. Lubkowski. Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO₂. *Polish Journal of Chemical Technology*, 15(2):73–80, 2013. ISSN 1509-8117. doi: 10.2478/pjct-2013-0026.
- [15] Y. Yamamoto e N. Koga. Thermal decomposition of Maya blue: Extraction of indigo thermal decomposition steps from a multistep heterogeneous reaction using a kinetic deconvolution analysis. *Molecules*, 24(13):2515, 2019. ISSN 14203049. doi: 10.3390/molecules24132515.
- [16] Y. Yamamoto, T. Okazaki, Y. Sakai, S. Iwasaki, e N. Koga. Kinetic analysis of the multistep thermal decomposition of Maya Blue type pigments to evaluate thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142:1073–1085, Janeiro 2020. doi: 10.1007/s10973-020-09278-7.
- [17] T. Spassov e V. Diakovich. A modified Johnson-Mehl-Avrami kinetic model of overall crystallization of Fe-Co-B metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 198(1):187 – 191, Agosto 1993. ISSN 09258388. doi: 10.1016/0925-8388(93)90164-1.
- [18] L. Pérez-Maqueda, J. Criado, e J. Málek. Combined kinetic analysis for crystallization kinetics of non-crystalline solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320(1):84–91, Junho 2003. ISSN 00223093. doi: 10.1016/S0022-3093(03)00023-1.
- [19] N. Brahmia, P. Bourgin, M. Boutaous, e D. Garcia. Numerical simulation with “Comsol Multiphysics” of crystallization kinetics of semi-crystalline polymer during cooling: Application to injection moulding. In *Comsol Users Conference*, number 2, pp. 1–7, 2006.
- [20] K. Przepiera e A. Przepiera. Thermal transformations of selected transition metals oxyhydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74(2):659–666, Novembro 2003. ISSN 13886150. doi: 10.1023/B:JTAN.0000005208.61392.24.
- [21] R. A. Eppler. Mechanism of formation of zircon stains. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(8):457–462, Agosto 1970. doi: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12677.x.
- [22] R. A. Eppler. Formation of praseodymium-doped zircon colors in presence of halides. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 10(3):352–355, Setembro 1971. doi: 10.1021/i360039a018.
- [23] M. Trojan. Synthesis of a yellow zircon pigment. *Dyes and Pigments*, 9(4):261–273, 1988. ISSN 01437208. doi: 10.1016/0143-7208(88)85015-0.

- [24] M. Trojan. Synthesis of yellow pigments from zircon mineral. *Dyes and Pigments*, 13(4):281–287, 1990. ISSN 01437208. doi: 10.1016/0143-7208(90)85026-K.
- [25] M. Ocana, A. Caballero, A. R. González-Elipe, P. Tartaj, C. J. Sernab, e R. I. Merino. The effects of the NaF flux on the oxidation state and localisation of praseodymium in Pr-doped zircon pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:641–648, 1999. ISSN 09552219.
- [26] K. Hill, R. Lehman, e D. Swiler. Effects of selected processing variables on color formation in praseodymium-doped zircon pigments. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(9):2177–2182, Dezembro 2000. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01532.x.
- [27] J. A. Badenes, J. B. Vicent, M. Llusar, M. A. Tena, e G. Monros. The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment. *Journal of Materials Science*, 37:1413–1420, Abril 2002. doi: 10.1023/A:1014537000690.
- [28] J. K. Kar, R. Stevens, e C. R. Bowen. Processing and characterisation of Pr–zircon pigment powder. *Advances in Applied Ceramics*, 104(5):233–238, 2005. doi: 10.1179/174367605X16699.
- [29] F. Hund. Mixed-phase pigments with rutile structures. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(1):41–45, Janeiro 1962. doi: 10.1002/anie.196200411.
- [30] R. Eppler. Effect of antimony oxide on the anatase-rutile transformation in titanium dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 70:C-64–C-66, Abril 1987. doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04985.x.
- [31] D. Huguenin e T. Chopin. New titanium precursors for manufacture of colored pigments. *Dyes and Pigments*, 37(2):129 – 134, Abril 1998. ISSN 01437208. doi: 10.1016/S0143-7208(97)00051-X.
- [32] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, e M. Raimondo. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 1. Crystal structure and phase transformations. *Ceramics International*, 32(4):385–392, 2006. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2005.03.014.
- [33] M. Dondi, G. Cruciani, G. Guarini, F. Matteucci, e M. Raimondo. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 2. Colour and technological properties. *Ceramics International*, 32(4):393–405, 2006. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2005.03.015.
- [34] D. Hanaor e C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Material Science*, 46:855–874, Fevereiro 2011. doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [35] G. Dumont e P. Belanger. Steady-state study of a titanium dioxide rotary kiln. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(2):107–114, Março 1978. ISSN 01964305. doi: 10.1021/i260066a001.

- [36] Z. Guoying, Z. Chingwen, e W. Chongyun. Numerical simulation of the flow field in a reactor for titanium dioxide production. *Acta Mech Sinica*, 4(2):124–133, Maio 1988. ISSN 05677718. doi: 10.1007/BF02487713.
- [37] T. Ginsberg e M. Modigell. Dynamic modelling of a rotary kiln for calcination of titanium dioxide white pigment. *Computers and Chemical Engineering*, 35(11):2437–2446, Novembro 2011. ISSN 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2011.03.029.
- [38] A. Agrawal e P. Ghoshdastidar. Numerical simulation of heat transfer during production of rutile titanium dioxide in a rotary kiln. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 106:263–279, Março 2017. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.10.024.
- [39] P. Koukkari, L. Laukkanen, e K. Penttilae. New applications with time-dependent thermochemical simulation. In A. Jokilaakso, editor, *The 3rd Colloquium on Process Simulation*, TKK-V-B117, pp. 361–370. Helsinki University of Technology, Junho 1996.
- [40] M. Ketonen, K. Penttilä, e P. Koukkari. Simulation studies of a calcination kiln process. In *1997 European Control Conference (ECC)*, pp. 723–729, Julho 1997. doi: 10.23919/ECC.1997.7082182.
- [41] M. Blosi, M. Dondi, S. Albonetti, G. Baldi, A. Barzanti, e C. Zanelli. Microwave-assisted synthesis of Pr–ZrSiO₄, V–ZrSiO₄ and Cr–YAlO₃ ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(14):2951–2957, Novembro 2009. ISSN 09552219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.022.
- [42] V. Bagramyan, A. Sargsyan, A. Sargsyan, N. Knyayan, V. Harutyunyan, E. Aleksanyan, N. Gri-goryan, e A. Badalyan. Optical properties and radiation resistance of zirconium silicate obtained by microwave method. *Armenian Journal of Physics*, 10(1):56–63, Janeiro 2017.
- [43] T. Kudra, G. S. V. Raghavan, e F. R. van de Voort. Microwave heating characteristics of rutile. *Journal of Applied Physics*, 73(9):4534–4540, 1993. doi: 10.1063/1.352797.
- [44] Y. Ikuma, T. Shigemura, e T. Hirose. Temperature profile of anatase-TiO₂ powder compact during microwave heating. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(10):2533–2538, Agosto 1996. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb09012.x.
- [45] S. Borkar e S. Dharwadkar. Temperatures and kinetics of anatase to rutile transformation in do-ped TiO₂ heated in microwave field. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78:761–767, Dezembro 2004. doi: 10.1007/s10973-004-0443-2.
- [46] J. Zhu, A. Kuznetsov, e K. Sandeep. Mathematical modeling of continuous flow microwave heating of liquids (effects of dielectric properties and design parameters). *International Journal of Thermal Sciences*, 46(4):328–341, Abril 2007. ISSN 12900729. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2006.06.005.
- [47] D. Salvi, D. Boldor, G. Aita, e C. Sabliov. COMSOL Multiphysics model for continuous flow mi-crowave heating of liquids. *Journal of Food Engineering*, 104(3):422–429, Junho 2011. ISSN 02608774. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.01.005.

- [48] T. Santos, M. Valente, J. Monteiro, J. Sousa, e L. Costa. Electromagnetic and thermal history during microwave heating. *Applied Thermal Engineering*, 31(16):3255–3261, Novembro 2011. ISSN 13594311. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.06.006.
- [49] R. M. Mimoso, D. M. Albuquerque, J. M. Pereira, e J. C. Pereira. Simulation and control of continuous glass melting by microwave heating in a single-mode cavity with energy efficiency optimization. *International Journal of Thermal Sciences*, 111:175–187, Janeiro 2017. ISSN 1290-0729. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2016.08.015.
- [50] X. Gao, X. Liu, P. Yan, X. Li, e H. Li. Numerical analysis and optimization of the microwave inductive heating performance of water film. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 139:17–30, Agosto 2019. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.122.
- [51] J. Monzó-Cabrera, J. Pedreño-Molina, e A. Toledo. Feedback control procedure for energy efficiency optimization of microwave-heating ovens. *Measurement*, 42(8):1257–1262, Outubro 2009. ISSN 02632241. doi: 10.1016/j.measurement.2009.04.006.
- [52] Z. Tang, T. Hong, Y. Liao, F. Chen, J. Ye, H. Zhu, e K. Huang. Frequency-selected method to improve microwave heating performance. *Applied Thermal Engineering*, 131:642–648, Fevereiro 2018. ISSN 13594311. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.12.008.
- [53] H. Zhu, J. He, T. Hong, Q. Yang, Y. Wu, Y. Yang, e K. Huang. A rotary radiation structure for microwave heating uniformity improvement. *Applied Thermal Engineering*, 141:648–658, Agosto 2018. ISSN 1359-4311. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.05.122.
- [54] X. Wu, J. Thomas, e W. Davis. Control of thermal runaway in microwave resonant cavities. *Journal of Applied Physics*, 92(6):3374–3380, Setembro 2002. doi: 10.1063/1.1501744.
- [55] W. Wang, B. Wang, J. Sun, Y. Mao, Z. Xiqiang, e S. Zhanlong. Numerical simulation of hot-spot effects in microwave heating due to existence of strong microwave-absorbing media. *RSC Advances*, 6(58):52974–52981, Maio 2016. doi: 10.1039/C6RA05191J.
- [56] C. N. Rao e K. Biswas. *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*. John Wiley & Sons, 2015. ISBN 9781118892671. doi: 10.1002/9781118892671.
- [57] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, e L. A. Pérez-Maqueda. Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(8):1780–1791, 2011. ISSN 15205207. doi: 10.1021/jp110895z.
- [58] C. Bamford e C. Tipper. Reactions in solid state. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, volume 22. Elsevier, Amsterdão, 1980. ISBN 0444416315.
- [59] A. Coats e J. Redfern. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201:68–69, 1964. doi: 10.1038/201068a0.

- [60] N. V. Muravyev, A. N. Pivkina, e N. Koga. Critical appraisal of kinetic calculation methods applied to overlapping multistep reactions. *Molecules*, 24(12):2298–2313, 2019. ISSN 14203049. doi: 10.3390/molecules24122298.
- [61] R. Ebrahimi-Kahrizsangi e M. H. Abbasi. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(1): 217–221, Fevereiro 2008. doi: 10.1016/S1003-6326(08)60039-4.
- [62] Y. P. Khanna e T. J. Taylor. Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics. *Polymer Engineering & Science*, 28(16):1042–1045, 1988. ISSN 15482634. doi: 10.1002/pen.760281605.
- [63] *Chemical Reaction Engineering Module User's Guide*. COMSOL AB, Versão 5.1.
- [64] Z. Peng, J. Y. Hwang, J. Mouris, R. Hutcheon, e X. Huang. Microwave penetration depth in materials with non-zero magnetic susceptibility. *ISIJ International*, 50(11):1590–1596, 2010. ISSN 09151559. doi: 10.2355/isijinternational.50.1590.
- [65] J. Reddy. *An Introduction to the Finite Element Method*. McGraw-Hill, 3ª edição, 2006. ISBN 0071244735.
- [66] L. Eça e M. Hoekstra. A procedure for the estimation of the numerical uncertainty of CFD calculations based on grid refinement studies. *Journal of Computational Physics*, 262:104–130, 2014. ISSN 10902716. doi: 10.1016/j.jcp.2014.01.006.
- [67] L. Eça e M. Hoekstra. Verification and validation for marine applications of CFD. *International Shipbuilding Progress*, 60(1):107–141, 2013. ISSN 0020868X. doi: 10.3233/ISP-130083.
- [68] *Standard for Verification and Validation in Computational Fluid Dynamics and Heat Transfer*. The American Society of Mechanical Engineers, 2009.
- [69] P. J. Roache. Perspective: A method for uniform reporting of grid refinement studies. *Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME*, 116(3):405–413, 1994. ISSN 1528901X. doi: 10.1115/1.2910291.
- [70] *Heat Transfer Module User's Guide*. COMSOL AB, Versão 5.1.
- [71] T. L. Bergman, A. S. Lavine, P. F. Incropera, e D. P. Dewitt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons, 7ª edição, 2011. ISBN 9780470501979.
- [72] W. Gale e T. Totemeir, editores. *Smithells Metals Reference Book*. Elsevier, 8ª edição, 2004. ISBN 0750675098.
- [73] M. W. Chase, editor. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Number 9. ACS/AIP, 1998.
- [74] D. Cabaleiro, J. Nimo, M. Pastoriza-Gallego, M. Piñeiro, J. Legido, e L. Hugo. Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids.

- The Journal of Chemical Thermodynamics*, 83:67–76, Abril 2015. ISSN 10963626. doi: 10.1016/j.jct.2014.12.001.
- [75] <https://www.americanelements.com/zirconium-silicate-10101-52-7>. Consultado a 9 de Maio de 2020.
- [76] J. Mendes. Simulation of cement clinker process by of microwave heating. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Junho 2017.
- [77] L. Eça, M. Hoekstra, J. Pedro, e J. Campos. On the characterization of grid density in grid refinement studies for discretization error estimation. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 72:119–134, 2013. doi: 10.1002/flid.3737.
- [78] R. Prueett. The carbon footprint and lifecycle analysis of kaolin and calcium carbonate pigments in paper. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 27:17–23, Fevereiro 2010. doi: 10.1007/BF03402312.
- [79] *Technical annex to the SEAP template instructions document: The emission factors*. Covenant of Mayors for Climate and Energy.
- [80] M. Udupa. Thermal decomposition of cerium (IV), cerium (III), chromium (III) and titanium (IV) sulphates. *Thermochimica Acta*, 57(3):377–381, Setembro 1982. ISSN 00406031. doi: 10.1016/0040-6031(82)80048-8.
- [81] S. H. Tscheng e A. P. Watkinson. Convective heat transfer in a rotary kiln. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57(4):433–443, Agosto 1979. ISSN 1939019X. doi: 10.1002/cjce.5450570405.
- [82] A. Watkinson e J. K. Brimacombe. Heat transfer in a direct-fired rotary kiln: II Heat flow results and their interpretation. *Metallurgical Transactions B*, 9(3):209–219, Junho 1978. ISSN 03602141. doi: 10.1007/BF02653686.

Apêndice A

Balanço de Energia

Na formulação do balanço de energia, assume-se o caso mais comum abordado na presente Tese: uma mistura de sólidos entra num reator, onde é aquecida e ao longo do qual reações químicas vão ocorrendo. Através do teorema de *Reynolds* é possível formular o balanço de energia na forma integral, Equação (A.1).

$$\frac{d}{dt} \iiint_{VC} \rho \left(u + \frac{v^2}{2} + gz \right) dV + \iint_{SC} \rho \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) (\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA = \dot{Q} - \dot{W} \quad (\text{A.1})$$

Em que u é a energia interna específica [J/kg], $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ é a aceleração da gravidade, z é a cota [m], h é a entalpia [J/kg], \dot{Q} é a taxa de energia fornecida ao sistema sob a forma de calor [W], \dot{W} é a taxa de libertação de energia sob a forma de trabalho [W], VC designa volume de controlo e SC superfície de controlo.

No primeiro membro da Equação (A.1) é contabilizada a variação da energia do sistema ao longo do tempo e a energia que atravessa as fronteiras do sistema. Em ambos os termos, é contabilizada a energia interna, cinética e potencial do sistema e, no caso da energia que atravessa a fronteira, é ainda contabilizado o trabalho das forças de pressão (razão pela qual aparece a entalpia h no segundo termo). No segundo membro da equação, surge a energia global que está a ser trocada com o sistema sob a forma de calor e trabalho, tendo sido usada a convenção segundo a qual o calor é positivo quando entra no sistema e o trabalho é positivo quando sai do sistema, e vice-versa.

Assumindo que não existem variações significativas da cota do sistema e desprezando as variações de energia cinética do mesmo, é possível desprezar os termos relativos à energia cinética e potencial da equação de balanço. Tendo em conta que a mistura de sólidos é incompressível e que a mesma não sofre variações de pressão com a variação da temperatura, tem-se que:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{\rho} \right) = 0 \quad (\text{A.2a})$$

$$\frac{du}{dT} = \left(\frac{du}{dT} \right)_v = C_v \quad (\text{A.2b})$$

$$\frac{dh}{dT} = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p = C_p \quad (\text{A.2c})$$

$$h = u + \frac{p}{\rho} \Leftrightarrow \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d}{dT} \left(\frac{p}{\rho} \right) \Leftrightarrow C_p = C_v = C \quad (\text{A.2d})$$

Em que p é a pressão [Pa], $v = 1/\rho$ é o volume específico [m^3/kg] e C_v é o calor específico a volume constante [$\text{J}/(\text{kg K})$].

Sabendo que a densidade e a pressão não variam com a temperatura (Equação (A.2a)), as variações de energia interna e de entalpia ocorrem, necessariamente, a volume específico e pressão constantes (Equações (A.2b) e (A.2c) respetivamente), obtendo-se, assim, igualdade entre as definições de C_p e C_v (Equação (A.2d)). Tendo em conta as simplificações efetuadas, tem-se que:

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\text{VC}} \rho \left(u + \frac{v^2}{2} + gz \right) dV = \frac{d}{dt} \iiint_{\text{VC}} \rho \left(\int_{T_{\text{ref}}}^T C dT \right) dV \quad (\text{A.3a})$$

$$\iint_{\text{SC}} \rho \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) (\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA = -(\rho h v A)_{\text{et}} + (\rho h v A)_{\text{sd}} = -\dot{m}_{\text{et}} h_{\text{et}} + \dot{m}_{\text{sd}} h_{\text{sd}} \quad (\text{A.3b})$$

$$h(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T C dT \quad (\text{A.3c})$$

Em que T_{ref} é a temperatura de referência, \dot{m} é o caudal [kg/s], et designa entrada e sd designa saída.

Na simplificação da Equação (A.3b), considerou-se que a densidade (ρ), entalpia (h) e velocidade (v) são constantes em toda a fronteira e que a velocidade é perpendicular à secção de fronteira. O cálculo da energia interna e da entalpia pressupõe a assumpção de uma temperatura de referência à qual a energia interna e a entalpia são nulas. Essa referência é arbitrária uma vez que os valores obtidos serão usados no cálculo de diferenças de energia interna e entalpia, tornando o resultado final independente da referência usada. Por conveniência, foi usado como valor de temperatura de referência a temperatura de entrada, obtendo-se assim:

$$T_{\text{ref}} = T_{\text{et}} \quad (\text{A.4a})$$

$$h_{\text{et}} = 0 \quad (\text{A.4b})$$

$$h_{\text{sd}} = \int_{T_{\text{et}}}^{T_{\text{sd}}} C_p dT \quad (\text{A.4c})$$

O balanço de energia na sua forma mais simplificada é, assim, dado pela Equação (2.21), na qual se assumiu que as trocas de energia sob a forma de trabalho são nulas ($\dot{W} = 0$).

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\text{VC}} \rho \left(\int_{T_{\text{et}}}^T C dT \right) dV + \dot{m}_{\text{sd}} \int_{T_{\text{et}}}^{T_{\text{sd}}} C_p dT = \dot{Q} \quad (\text{A.5})$$

Finalmente, há que avaliar o calor global fornecido ao sistema (\dot{Q}), com contribuições do calor que atravessa a fronteira e o calor que é gerado internamente (Equação (A.6a)). O calor que atravessa a fronteira, dado pela integração do fluxo térmico normal ao longo de toda a fronteira, pode ser calculado através do teorema da divergência, obtendo-se o resultado da Equação (A.6b), onde se substituiu o fluxo térmico pela sua definição, Equação (2.19). O calor gerado internamente é igual às fontes de calor existentes no sistema, correspondentes ao calor fornecido pelo aquecimento eletromagnético (\dot{Q}_{EM}) e ao calor associado à ocorrência de reações químicas (\dot{Q}_{reac}) – Equação (2.22a). O calor associado à ocorrência de reações químicas é dado pela Equação (2.22b), sendo proporcional à velocidade da reação (dada pela variação espacial do grau de conversão) e entalpia da mesma. Note-se que o sinal da entalpia de reação é que define se as reações estão a fornecer energia ao sistema (reação exotérmica, $\Delta H < 0$) ou se estão a absorver energia do sistema (reação endotérmica, $\Delta H > 0$).

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{front} + \dot{Q}_{int} \quad (\text{A.6a})$$

$$\dot{Q}_{front} = - \iint_{SC} \dot{\mathbf{q}}'' \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = - \iiint_{VC} \nabla \cdot \dot{\mathbf{q}}'' dV = \iiint_{VC} \nabla \cdot (k \nabla T) dV \quad (\text{A.6b})$$

Introduzindo estes resultados na Equação (A.5), obtém-se a expressão final do balanço de energia – Equação (2.21).

Apêndice B

Análise Cinética Combinada

A análise cinética combinada permite determinar os parâmetros de *Arrhenius* sem necessidade de assumir um modelo cinético. Os dados experimentais de partida são as curvas termo-gravimétricas diferenciais (DTG – *Differential Thermogravimetry*, na literatura inglesa), que avaliam a velocidade de perda de massa (dm/dt) com a temperatura.

Cada pico do gráfico DTG é alvo de deconvolução matemática através de funções de interpolação, tendo sido usadas funções de *Fraser-Suzuki*, à semelhança do que foi feito por Perejón *et al.* [57]. O objetivo da deconvolução é captar todos os mecanismos cinéticos elementares que estão na origem daquele pico em particular.

Uma vez determinados os mecanismos cinéticos elementares, calcula-se o grau de conversão associado a esse mecanismo através da Equação (B.1) [15], obtendo-se o perfil $\alpha(T)$ para esse mecanismo. Derivando em ordem à temperatura, obtém-se o perfil de $d\alpha/dT$ com a temperatura.

$$\alpha_i = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dm}{dt} dT}{\int_{T_0}^{T_f} \frac{dm}{dt} dT} \quad (\text{B.1})$$

Neste ponto, procede-se à análise cinética combinada, o que é feito assumindo que o modelo cinético é da forma apresentada na Equação (B.2) [57]. Partindo da equação fundamental da cinética para o caso não-isotérmico (Equação (2.2)), substitui-se a equação anterior para o modelo cinético e obtém-se a Equação (B.3).

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (\text{B.2})$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \ln[(1 - \alpha)^n \alpha^m] = \ln\left(\frac{ck_0}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{B.3})$$

Através de um algoritmo de otimização, são determinados os parâmetros m e n que oferecem a maior linearidade (maior coeficiente de determinação, R^2) à evolução de $\ln(d\alpha/dT)$ com $1/T$. Uma vez determinados m e n , é possível comparar a forma da função $f(\alpha)$ com os modelos cinéticos conhecidos. A forma para o modelo cinético apresentada na Equação (B.2) permite interpolar qualquer modelo

cinético por variação dos parâmetros m e n . A energia de ativação e o fator pré-exponencial podem ser obtidos do declive e da interseção da reta que melhor se ajusta aos pontos do gráfico de $\ln(d\alpha/dT)$ com $1/T$. Note-se que não foi assumido qualquer modelo cinético ao longo de todo o procedimento.

O método descrito foi usado num dos picos do gráfico de DTG apresentado por Trojan [23] para o pigmento amarelo, assinalado a vermelho na Figura B.1a. Para simplificar o processo, e como o algoritmo foi implementado em *MATLAB*, usou-se apenas uma função de *Fraser-Suzuki* (assumiu-se que o pico é formado por apenas um mecanismo elementar). Os resultados encontram-se na Figura B.1b e na Tabela B.1. O mecanismo cinético obtido corresponde ao modelo de difusão bidimensional (D2) e o coeficiente de determinação resultante da otimização foi cerca de 0.9997, indicando um bom ajuste de $f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m$ aos resultados experimentais.

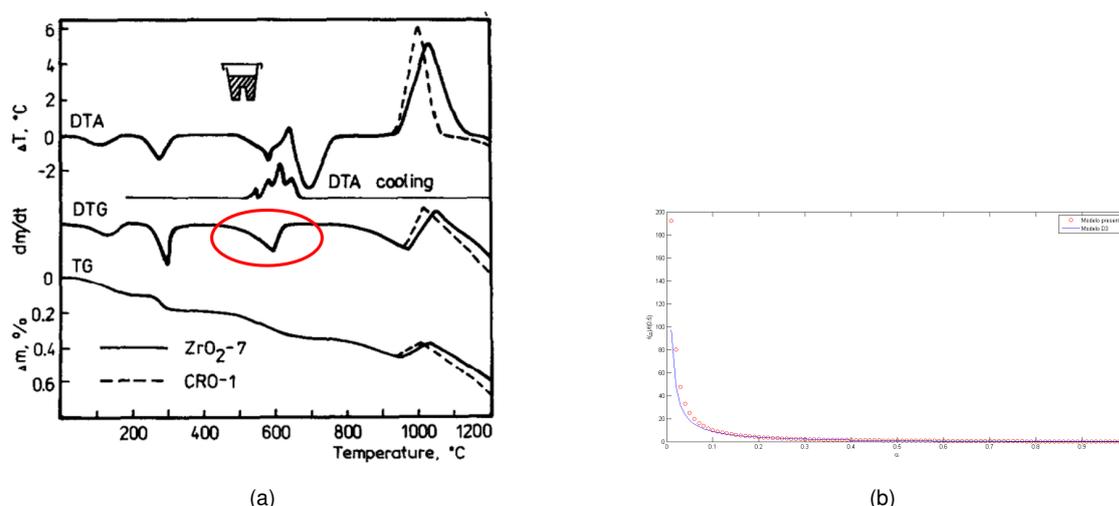


Figura B.1: Resultados da análise cinética combinada: a) gráfico de DTG com o pico usado na análise cinética destacado a vermelho [23]; b) resultados obtidos para o modelo cinético e comparação com o modelo de difusão bidimensional (D2).

Tabela B.1: Resultados obtidos na análise cinética combinada de um dos picos do gráfico de DTG do pigmento amarelo.

Parâmetro	Valor
m	-1.26
n	0.51
R^2	0.9997
k_0 [s^{-1}]	5.84×10^{11}
E_a [J/kg]	136.02

Tendo em conta a complexidade do método e que o mesmo só permite avaliar conversão de reações heterogéneas (em que haja libertação/absorção de um gás, para que a massa sofra variações – $dm/dt \neq 0$), optou-se por usar a abordagem de modelo ajustado apresentada anteriormente.

Apêndice C

Pigmento Branco – TiO_2

Neste Apêndice, apresentam-se os resultados obtidos para o pigmento branco, cujo modelo utilizado se baseou no trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38]. De forma a simplificar esta tarefa, optou-se por testar, numa primeira fase, o modelo de transporte de espécies químicas (modelo químico) e, só depois, adicionar a equação de transporte de energia (modelos químico e térmico acoplados).

C.1 Modelo químico

No trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38], é estudada a produção de TiO_2 num tubo rotativo com uma determinada inclinação. Os parâmetros geométricos e cinemáticos da montagem encontram-se na Tabela C.1. O material de entrada no tubo consiste numa mistura de ácido metatitânico ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) e sulfato de titânio mono-hidratado ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com as frações mássicas indicadas na Tabela C.2, o que corresponde à condição de fronteira de *Dirichlet*, aplicada no modelo, à entrada do tubo.

Tabela C.1: Parâmetros geométricos e cinemáticos do tubo usado na montagem.

Parâmetro	Valor
Diâmetro interior – D_i	2.3 m
Velocidade de rotação – ω	0.33 rpm
Ângulo de inclinação – ϕ	2.29 °
Comprimento – L	45.75 m

Tabela C.2: Frações mássicas de reagentes à entrada do tubo.

Reagente	Fração mássica à entrada ($\omega_{i,et}$)
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	0.8894
$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1106

O material sólido entra na extremidade mais elevada do tubo, sendo aquecido por convecção pelo gás quente proveniente da combustão de gás natural que entra na extremidade oposta. Os modelos desenvolvidos são uni-dimensionais por se considerarem desprezáveis as variações de frações mássicas

(e de temperatura, no caso do modelo térmico) em cada secção transversal. O facto de o movimento sólido se encontrar em modo *rolling* justifica esta simplificação [38]. Também no gás se assumiram apenas variações segundo a coordenada axial do tubo, uma vez que o escoamento ocorre em regime turbulento.

Agrawal e Ghoshdastidar [38] propõem um modelo de quatro equações químicas irreversíveis e cineticamente controladas cujas constantes de reação seguem a tradicional Equação de *Arrhenius* anteriormente introduzida. As equações químicas, respetivos fatores pré-exponenciais, energias de ativação e ordens de reação encontram-se sumarizados na Tabela C.3. As taxas de reação (Equações (C.1a) a (C.1d)) são facilmente obtidas através da densidade da mistura e das frações mássicas de reagentes, que coincidem com as variáveis computacionais.

Tabela C.3: Reações químicas, parâmetros da cinética e entalpias de reação retirados do trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38].

Reação	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	n
1. $\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_{2(\text{a})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	4.1×10^3	45	90	3
2. $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	5.0×10^5	75	90	1
3. $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{TiO}_{2(\text{a})} + \text{SO}_{2(\text{g})} + 0.5 \text{O}_{2(\text{g})}$	5.0×10^9	230	396	1
4. $\text{TiO}_{2(\text{a})} \rightarrow \text{TiO}_{2(\text{r})}$	1.7×10^{23}	491	-5.6	1

$$r_1 = k_1 (\omega_{\text{TiO}(\text{OH})_2})^3 \quad (\text{C.1a})$$

$$r_2 = k_2 \omega_{\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \quad (\text{C.1b})$$

$$r_3 = k_3 \omega_{\text{TiOSO}_4} \quad (\text{C.1c})$$

$$r_4 = k_4 \omega_{\text{TiO}_{2(\text{a})}} \quad (\text{C.1d})$$

Em que r_i é a taxa de reação [s⁻¹], k_i é a constante de reação [s⁻¹], ω é a fração mássica e i é o número da reação (Tabela C.3).

Através da estequiometria das reações, é possível determinar as taxas de reação volumétricas, obtendo-se o conjunto de Equações (C.2a) a (C.2e).

$$R_{\text{TiO}(\text{OH})_2} = -r_1 \rho_{\text{seca}} \quad (\text{C.2a})$$

$$R_{\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = -r_2 \rho_{\text{seca}} \quad (\text{C.2b})$$

$$R_{\text{TiOSO}_4} = \left(r_2 \times \frac{M_{\text{TiOSO}_4}}{M_{\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} - r_3 \right) \times \rho_{\text{seca}} \quad (\text{C.2c})$$

$$R_{\text{TiO}_2(a)} = \left(r_1 \times \frac{M_{\text{TiO}_2(a)}}{M_{\text{TiO}(\text{OH})_2}} + r_3 \times \frac{M_{\text{TiO}_2(a)}}{M_{\text{TiOSO}_4}} - r_4 \right) \times \rho_{\text{seca}} \quad (\text{C.2d})$$

$$R_{\text{TiO}_2(r)} = r_4 \rho_{\text{seca}} \quad (\text{C.2e})$$

Em que R_i é a taxa de produção/consumo da espécie química i [$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{s})$], ρ_{seca} é a densidade da mistura de sólidos secos [kg/m^3] e M_i é a massa molar da espécie i [kg/mol].

A simulação química pretende apenas avaliar o grau de conversão das reações químicas numa lógica de isolamento das mesmas e ignorando todos os aspetos relacionados com o transporte de energia. Assim, assume-se que a temperatura é conhecida e utiliza-se o campo de temperatura como uma entrada do modelo, centrando a atenção no transporte de espécies químicas e no balanço de massa. O campo de temperatura encontra-se representado na Figura C.1, na qual é possível distinguir três zonas do tubo: a zona de pré-aquecimento, na qual a temperatura de sólidos aumenta desde a temperatura de entrada no tubo até aos 100°C ; a zona de evaporação, durante a qual ocorre evaporação da água presente na mistura e ao longo da qual a temperatura estabiliza nos 100°C ; e a zona de reação, que corresponde à parte do tubo em que as reações químicas atingem maior extensão devido ao aumento da temperatura. As três zonas descritas não se sobrepõem e através da Figura C.1 é possível perceber que a zona de pré-aquecimento corresponde a cerca de 38% do comprimento do tubo, a zona de evaporação a cerca de 46% – sendo, portanto, a zona mais comprida – e a zona de reação apenas a 16% do comprimento do tubo.

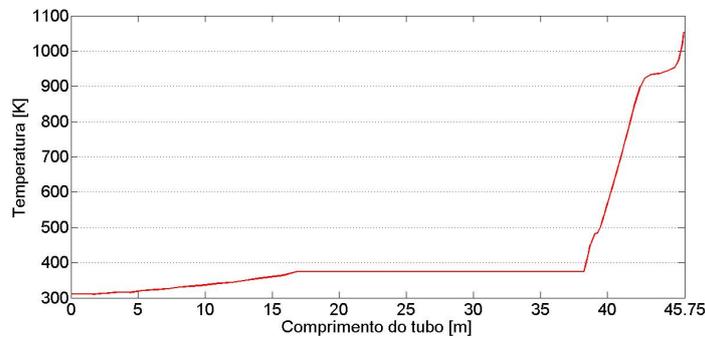


Figura C.1: Perfil de temperatura de sólidos importado do trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38].

A velocidade do material no interior do tubo depende da inclinação e da velocidade de rotação do mesmo segundo a Equação (C.3) e a densidade dependerá da evolução de frações mássicas ao longo do tubo de acordo com o conjunto de Equações (C.4). O caudal de sólidos ao longo do tubo é calculado sabendo o caudal inicial e a quantidade de gás que se formou até uma dada posição axial do tubo (Equações (C.5a) a (C.5h)). Assumindo que todas as reações são completas, a percentagem mássica de gás formado é cerca de 23% da massa inicial, o que justifica a atualização do caudal devido à formação de gás.

$$v_s = \omega \frac{D_i}{2} \tan(\phi) \quad (\text{C.3})$$

Em que v_s é a velocidade axial de sólidos no tubo [m/s], ω é a velocidade de rotação do tubo [rad/s], D_i é o diâmetro interior do tubo [m] e ϕ é o ângulo de inclinação do tubo [rad].

$$\rho_{seca} = \left(\sum_{k=1}^5 \frac{\omega_k}{\rho_k} \right)^{-1} \quad (C.4a)$$

$$\rho_s = \frac{\rho_{seca} + f \rho_{H_2O}}{1 + f} \quad (C.4b)$$

Em que *seca* se refere à mistura seca, *s* refere-se à mistura de sólidos com água e *f* é a fração mássica de água na mistura (análise seca).

$$\dot{m}_{et,seco} = 1.309 \text{ kg/s} \quad (C.5a)$$

$$\dot{m}_{p1,H_2O} = \frac{\omega_{TiO(OH)_2,et} - \omega_{TiO(OH)_2}}{\omega_{TiO(OH)_2,et}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{TiO(OH)_2}} \times \omega_{TiO(OH)_2,et} \times \dot{m}_{et,seco} \quad (C.5b)$$

$$\dot{m}_{p2,H_2O} = \frac{\omega_{TiOSO_4 \cdot H_2O,et} - \omega_{TiOSO_4 \cdot H_2O}}{\omega_{TiOSO_4 \cdot H_2O,et}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{TiOSO_4 \cdot H_2O}} \times \omega_{TiOSO_4 \cdot H_2O,et} \times \dot{m}_{et,seco} \quad (C.5c)$$

$$\dot{m}_{p3,SO_2} = \left(1 - \frac{\hat{\omega}_{SO_2}}{\hat{\omega}_{SO_2,max}} \right) \times \frac{M_{SO_2}}{M_{TiOSO_4}} \times \frac{M_{TiOSO_4}}{M_{TiOSO_4 \cdot H_2O}} \times \omega_{TiOSO_4 \cdot H_2O,et} \times \dot{m}_{et,seco} \quad (C.5d)$$

$$\dot{m}_{p3,O_2} = 0.5 \times \left(1 - \frac{\hat{\omega}_{SO_2}}{\hat{\omega}_{SO_2,max}} \right) \times \frac{M_{O_2}}{M_{TiOSO_4}} \times \frac{M_{TiOSO_4}}{M_{TiOSO_4 \cdot H_2O}} \times \omega_{TiOSO_4 \cdot H_2O,et} \times \dot{m}_{et,seco} \quad (C.5e)$$

$$\dot{m}_p = \dot{m}_{p1,H_2O} + \dot{m}_{p2,H_2O} + \dot{m}_{p3,SO_2} + \dot{m}_{p3,O_2} \quad (C.5f)$$

$$\dot{m}_{seco} = \dot{m}_{et,seco} - \dot{m}_p \quad (C.5g)$$

$$\dot{m}_s = \dot{m}_{seco} \times (1 + f) \quad (C.5h)$$

Em que $\dot{m}_{et,seco}$ é o caudal de sólidos secos à entrada [kg/s], $\dot{m}_{pk,i}$ é a perda de caudal devido à libertação da espécie *i* durante a reação *k* [kg/s], $\hat{\omega}_{SO_2}$ é a fração mássica de SO_2 assumindo que esse é o único gás que se liberta, \dot{m}_p é o caudal de gás libertado [kg/s], \dot{m}_{seco} é o caudal de sólidos secos [kg/s] e \dot{m}_s é o caudal de sólidos [kg/s].

As propriedades químicas e físicas das diferentes espécies presentes na mistura encontram-se resumidas na Tabela C.4.

Tabela C.4: Propriedades químicas e físicas das espécies presentes na mistura.

Índice	Espécie Química	Massa Molar [g/mol]	Densidade [kg/m ³]	C_p [J/(mol K)]
1	TiOOH ₂	97.88	2540	142
2	TiOSO ₄ .H ₂ O	177.94	2430	208
3	TiOSO ₄	159.93	2890	133
4	TiO _{2(a)}	79.87	3900	70
5	TiO _{2(r)}	79.87	4240	70
6	H ₂ O _(l)	18.02	1000	76

De forma a incluir também a validação como caso de teste, procurou-se comparar as soluções do modelo cinético utilizado com resultados experimentais presentes na literatura. No entanto, os dados experimentais encontrados não incluem todas as reações em simultâneo, pelo que foram feitas simulações adicionais para tentar reproduzir esses resultados. As referências utilizadas encontram-se na Tabela C.5.

Tabela C.5: Referências utilizadas na validação do modelo cinético utilizado.

Reações	Referência
Reação 1	Przepiera e Przepiera [20]
Reações 2 e 3	Udupa [80]

Todas as atividades experimentais descritas nas referências da Tabela C.5 baseiam-se no aquecimento de uma amostra de reagente de uma determinada reação e monitorização do grau de conversão ao longo do tempo – o que permite determinar a dependência do grau de conversão com a temperatura. Através da ferramenta computacional, é possível obter os perfis de conversão das diferentes reações com a temperatura e, posteriormente, comparar com os resultados experimentais.

A determinação das taxas de reação volumétricas para as reações individuais seguiu a mesma lógica de construção das Equações (C.2a) a (C.2e), com as adaptações necessárias à reprodução da reação, eliminando os termos correspondentes às reações que não estão a ser testadas nessa simulação. Tratando-se da Validação do modelo químico, a temperatura foi imposta ao longo do tempo respeitando o método experimental descrito nas referências, através do conhecimento da temperatura inicial e da taxa de aquecimento (Tabela C.6).

Tabela C.6: Parâmetros de entrada para impor a temperatura no modelo computacional.

Reações	Temperatura inicial [K]	Taxa de aquecimento [K/min]
Reação 1	293	[1.25 5 10 20]
Reações 2 e 3	293	4

Os resultados obtidos nas simulações da cinética química são apresentados de seguida, começando pela simulação das reações em simultâneo (Figura C.2).

Através da Figura C.2, é possível concluir que os resultados obtidos estão em concordância com os resultados de Agrawal e Ghoshdastidar [38], captando todas as tendências na evolução dos caudais de

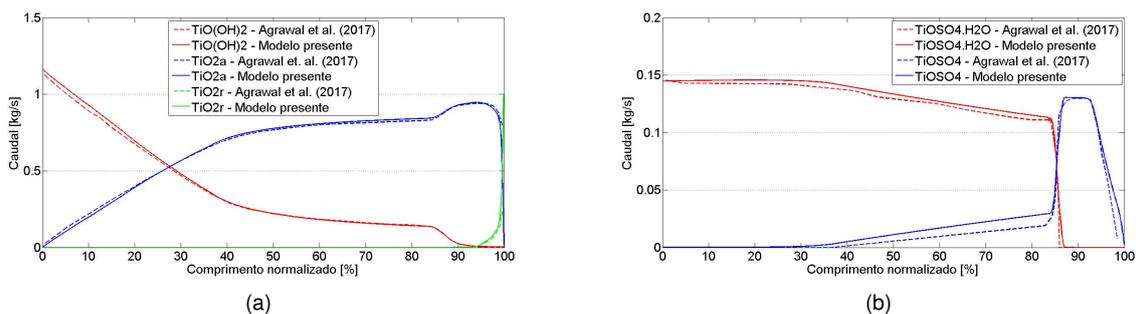


Figura C.2: Resultados obtidos para a simulação da cinética química com as reações em simultâneo.

espécies químicas. Assim, a semelhança dos resultados obtidos em relação aos resultados de Agrawal e Ghoshdastidar [38] está na origem de um erro médio baixo para cada uma das espécies químicas (Tabela C.7), sendo sempre inferior a 4%.

Tabela C.7: Valores de erro médio obtidos na simulação química para cada uma das espécies químicas.

Espécie química	TiO(OH) ₂	TiOSO ₄ .H ₂ O	TiOSO ₄	TiO _{2(a)}	TiO _{2(r)}
Erro médio [%]	0.83	2.10	3.51	1.42	0.24

Apresentam-se, de seguida, os resultados obtidos nas simulações das reações químicas individuais. Na Figura C.3, é possível observar os resultados obtidos na simulação da reação 1 (Tabela C.3), dados pela evolução do grau de conversão da reação ao longo da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.

É possível concluir que o modelo de 3ª ordem usado para modelar esta reação produz resultados muito semelhantes aos resultados experimentais obtidos por Przepiera e Przepiera [20], produzindo as principais tendências em todas as taxas de aquecimento. No entanto, é possível verificar que o grau de conversão do modelo numérico é superior ao obtido experimentalmente, o que pode ser explicado pelo facto de o modelo de 3ª ordem proposto por Przepiera e Przepiera [20] só ser válido para graus de conversão entre 0.1 e 0.8. Como forma de simplificação, e tendo em conta que a gama de validade do modelo abrange praticamente toda a gama de graus de conversão, optou-se por usar o modelo de 3ª ordem mesmo fora da sua região de validade, o que gera uma estimativa por excesso da conversão da reação. De facto, para graus de conversão inferiores a 0.1, é provável que o modelo de 3ª ordem sobre-preveja as taxas de reação em relação ao que acontece na realidade. Assim, quando a reação atinge o grau de conversão de 0.1, a simulação numérica induz o erro acumulado até esse ponto pela utilização do modelo de 3ª ordem na região do gráfico em que este não era válido – o que explica o facto das duas curvas (numérica e experimental) serem praticamente paralelas.

Os resultados obtidos na simulação das reações 2 e 3 (Tabela C.3) simultaneamente estão representados na Figura C.4, na qual se representa a fração de sólidos em relação à sua quantidade inicial. Os resultados numéricos adaptam-se bem aos resultados experimentais obtidos por Udupa [80], com um ligeiro erro por excesso ao longo de quase toda a gama de temperatura. Note-se que, no final das duas reações, os resultados numéricos produzem uma estimativa ligeiramente melhor da libertação

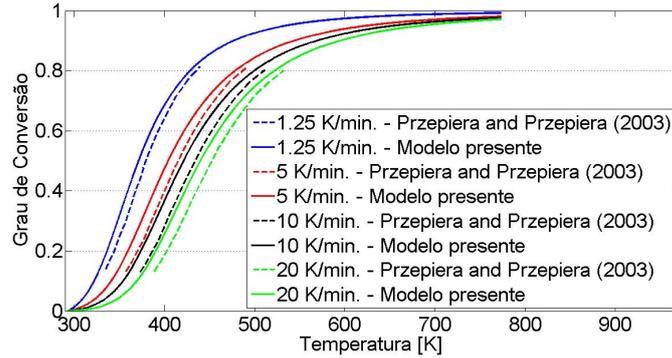


Figura C.3: Resultados obtidos na simulação da reação 1.

total de massa uma vez que a curva numérica está mais próxima dos 45% do que a curva experimental.

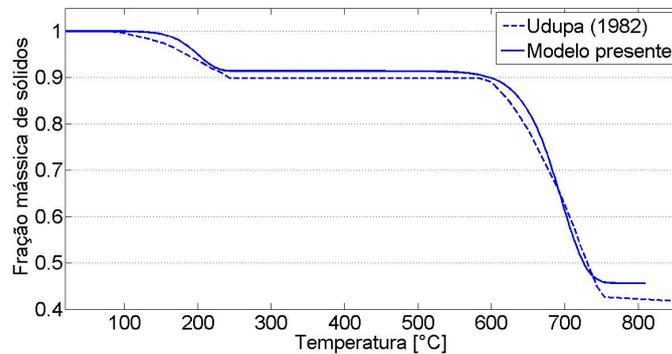


Figura C.4: Resultados obtidos na simulação das reações 2 e 3.

C.2 Modelo químico/térmico

Após a validação e verificação do modelo químico, torna-se necessário incluir a temperatura como variável computacional e avaliar o desempenho do modelo na resolução da equação da energia. O modelo passa a incluir o acoplamento entre o transporte de espécies químicas e o transporte de energia ao longo do domínio. Tendo em conta que a temperatura deixa de ser uma variável de entrada, passa a ser influenciada pela ocorrência das reações químicas através da entalpia de reação de cada uma dessas reações (resumidas na Tabela C.3 introduzida na Secção C.1). Como tal, a equação da energia contempla um termo fonte, proveniente das reações químicas, dado pela Equação (C.6).

$$\dot{Q}_{\text{reac}} = \left(\sum_{k=1}^4 \frac{r_k \times \Delta H_k}{M_k} \right) \times \rho_s \quad (\text{C.6})$$

Em que i designa cada uma das reações químicas (Tabela C.3).

Para simular a temperatura, torna-se necessário determinar o calor específico a pressão constante (C_p) da mistura, que é obtido através dos valores de calor específico das espécies que a constituem

(presentes na Tabela C.4, na Secção C.1) através da Equação (C.7).

$$C_{p,s} = \sum_{k=1}^5 \omega_k C_{p,k} \quad (\text{C.7})$$

Em que k designa cada uma das espécies químicas (Tabela C.4).

Em relação à condutividade do sólido, e tendo em conta que Agrawal e Ghoshdastidar [38] não sugerem qualquer valor para esta propriedade, usou-se o valor proposto por Cabaleiro *et al.* [74]. Assim, à semelhança do que aconteceu com o pigmento castanho, utilizou-se o valor de $0.5 \text{ W}/(\text{m K})$ como condutividade do material sólido em todo o tubo.

A área ocupada pelos sólidos no interior do tubo é calculada através da Equação de continuidade (C.8).

$$A_s = \frac{\dot{m}_s}{\rho_s v_s} \quad (\text{C.8})$$

O fenómeno de transmissão de calor no interior de um tubo rotativo inclui trocas de calor entre o gás, o sólido e a parede do tubo e pode, por isso, ser complexo e difícil de modelar. Assim, optou-se por incluir apenas o sólido no domínio computacional e usar as temperaturas do gás e da parede como entradas do modelo. A troca de calor entre a parede e o sólido depende do coeficiente de transmissão de calor por contacto na interface parede/sólido. Optou-se por usar o valor proposto por Ginsberg e Modigell [37] ($h_{p \rightarrow s} = 377 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$) como parâmetro de entrada na Equação (C.9) que quantifica o fluxo de calor entre o sólido e a parede.

$$\dot{q}_{p \rightarrow s}'' = h_{p \rightarrow s} (T_p - T_s) \quad (\text{C.9})$$

Em que $p \rightarrow s$ designa trocas de calor entre a parede e os sólidos.

Em relação à interface gás/sólido, estabelece-se a condição de fronteira de troca de calor por convecção. Agrawal e Ghoshdastidar [38] desenvolvem uma rotina computacional para determinar o coeficiente de convecção local, importando, de seguida, os valores obtidos para o modelo principal, nas mesmas coordenadas axiais em que foram determinados. A rotina computacional resolve a equação da energia acoplada com as Equações de *Navier-Stokes* complementadas pelo modelo de turbulência $k - \omega$. A estimativa inicial usada nessa rotina para os valores de coeficiente de convecção é calculada com base numa correlação desenvolvida por *Gnielinski* (1975) para escoamento turbulento num tubo suave [38], que permite determinar o coeficiente de convecção na interface gás/parede. Assumiu-se que o coeficiente de convecção na interface gás/sólido é uma ordem de grandeza superior ao valor obtido para a interface gás/parede [81, 82] – o que justifica o fator 10 presente na Equação (C.12).

Tratando-se de uma tarefa de Validação e Verificação, e tendo em conta que a principal fonte de aquecimento estudada na presente dissertação é a radiação micro-ondas – e não a convecção entre um gás de combustão e o sólido –, optou-se por não desenvolver uma rotina computacional fora do modelo principal. Assim, utilizaram-se os valores obtidos diretamente da correlação de *Gnielinski*.

A determinação dos parâmetros de entrada da correlação é feita através das Equações (C.10). O

primeiro passo é o cálculo do ângulo de preenchimento do tubo (Γ) através da Equação transcendental (C.10a), que foi resolvida pelo próprio programa comercial no intervalo dado pela Inequação (C.10b).

$$A_s = \frac{D_i^2}{8}(\Gamma - \sin(\Gamma)) \quad (\text{C.10a})$$

$$0 < \Gamma < 2\pi \quad (\text{C.10b})$$

$$A_g = A - A_s = \frac{\pi D_i^2}{4} \left(1 - \frac{\Gamma}{2\pi} + \frac{\sin(\Gamma)}{2\pi} \right) \quad (\text{C.10c})$$

$$P_g = \pi D_i \left(1 - \frac{\Gamma}{2\pi} \right) + D_i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \quad (\text{C.10d})$$

$$Re_{D_h} = \frac{4\dot{m}_g}{P_g \mu_g} \quad (\text{C.10e})$$

$$D_h = \frac{4A_g}{P_g} \quad (\text{C.10f})$$

Em que g se refere ao gás, P é o perímetro [m], Re_{D_h} é o número de *Reynolds* e D_h é o diâmetro hidráulico [m].

As Equações (C.11a) e (C.11b) traduzem a correlação de *Gnielinski*, cujo domínio de validade é dado pelas Inequações (C.11c).

$$Nu_{D_h} = \frac{(\xi/8)(Re_{D_h} - 1000)Pr}{1 + 12.7(\xi/8)^{0.5}(Pr^{2/3} - 1)} \quad (\text{C.11a})$$

$$\xi = (0.79 \ln(Re_{D_h}) - 1.64)^{-2} \quad (\text{C.11b})$$

$$0.5 \leq Pr \leq 2000 \quad e \quad 3000 \leq Re_{D_h} \leq 5 \times 10^6 \quad (\text{C.11c})$$

Em que Nu_{D_h} é o número de *Nusselt*, ξ é o fator de atrito de *Darcy* e Pr é o número de *Prandtl*.

A determinação do coeficiente de convecção na interface gás/sólido é feita através da Equação (C.12).

$$h_{g \rightarrow s} = 10 \times h_{g \rightarrow p} = 10 \times \frac{Nu_{D_h} k_g}{D_h} \quad (\text{C.12})$$

Em que $g \rightarrow s$ designa trocas de calor entre o gás e os sólidos e $g \rightarrow p$ entre o gás e a parede.

Uma vez conhecido o valor do coeficiente de convecção na interface gás/sólido, é possível determinar o fluxo térmico nessa interface através da Equação (C.13).

$$\dot{q}''_{g \rightarrow s} = h_{g \rightarrow s}(T_g - T_s) \quad (\text{C.13})$$

Embora não tenha sido desenvolvida uma rotina computacional para a determinação mais precisa dos coeficientes de convecção locais, procurou-se determinar a influência da sua utilização no modelo computacional desenvolvido. Assim, tendo em conta que Agrawal e Ghoshdastidar [38] referem que os valores obtidos se encontram na gama 12.16 – 21.08 W/(m² K), optou-se por testar o modelo com o valor médio de 16 W/(m² K), além dos valores obtidos pela correlação de *Gnielinski*.

Os perfis de temperatura, que servem de entrada às Equações (C.9) e (C.13), encontram-se representados na Figura C.5. O perfil de temperatura do gás foi retirado do trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38] e o da parede do trabalho de Ginsberg e Modigell [37]. Na extremidade de entrada do tubo, foi aplicada a condição de fronteira de *Dirichlet*: $x = 0 \text{ m} \Rightarrow T = 308 \text{ K}$.

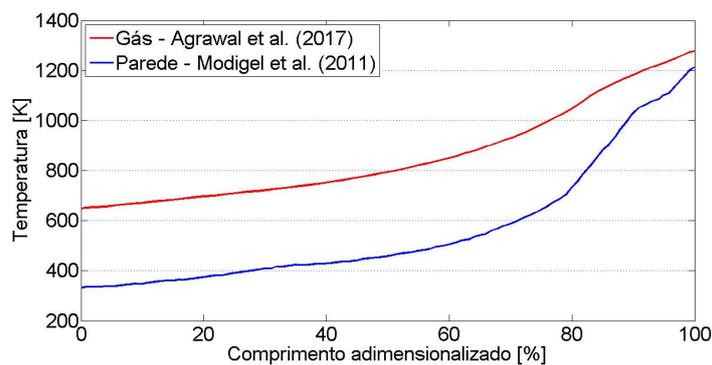


Figura C.5: Perfis de temperatura da parede [37] e do gás [38]. O perfil de temperatura do gás corresponde a um caudal seco à entrada do tubo de 1.309 kg/s e uma fração mássica de água (análise seca), f , de 0.7514.

Tendo em conta que ocorre evaporação da água presente na mistura, utilizou-se uma ferramenta do programa comercial que permite simular esse fenómeno. Essa ferramenta consiste em acrescentar um poço à equação da energia para simular a evaporação da água, o que é feito aumentando suavemente o valor do calor específico (C_p) à temperatura em que a evaporação ocorre (tratando-se de água, será a 373.15 K).

Tabela C.8: Parâmetros de entrada para simular a evaporação da água.

Parâmetro	Valor Utilizado
Temperatura de evaporação – T_{ev}	373.15 K
Gama de temperatura de mudança de fase – dT	10 K
Entalpia de evaporação – ΔH_{ev}	44 kJ/mol _{H₂O}
Fração de água na mistura – f	0.7514

A utilização desta ferramenta serve apenas o propósito de modelar computacionalmente o fenómeno físico de evaporação da água. Tendo em conta que a sua utilização pode criar alguns problemas de convergência e estabilidade, foram feitas algumas simulações com um valor de dT grosseiro (cerca de 500 K) e usaram-se as soluções grosseiras obtidas como soluções iniciais das simulações subsequentes (nas quais o valor de dT utilizado foi menor). Este procedimento foi efetuado até se conseguir convergência para o valor de dT encontrado na Tabela C.8.

Na Tabela C.9, é feito um resumo de todos os parâmetros constantes que sejam entrada do modelo e que tenham sido introduzidos nesta secção. Os valores de caudal, viscosidade, número de Prandtl (Pr) e condutividade do gás são valores médios. O caudal de gás foi retirado diretamente de Agrawal e Ghoshdastidar [38], enquanto que as restantes propriedades foram calculadas como sendo a média aritmética dos respetivos valores à temperatura de entrada (cerca de 1300 K) e de saída (648 K) do gás (Figura C.5).

Tabela C.9: Parâmetros de entrada adicionados ao modelo químico/térmico.

Parâmetro	Valor Utilizado
k_s	0.5 W/(m K)
$h_{p \rightarrow s}$	377 W/(m ² K)
\dot{m}_g	6.218 kg/s
$\bar{\mu}_g$	3.58×10^{-5} kg/(m s)
\bar{Pr}	0.7045
\bar{k}_g	6.585×10^{-2} W/(m K)

De forma a estudar a sensibilidade do modelo aos valores de fração mássica de água (análise seca), fez-se um estudo paramétrico desta variável. Os valores de comprimento do tubo utilizados como entrada no modelo encontram-se sumarizados na Tabela C.10, para os 3 casos estudados. Na validação do modelo químico (Secção C.1) utilizou-se a combinação assinalada a negrito na Tabela C.10.

Tendo em conta que se trata de uma tarefa de Validação, em que o objetivo principal é a comparação dos resultados obtidos, optou-se por usar o comprimento do tubo como variável de entrada do modelo – ao contrário do que sucede no trabalho de Agrawal e Ghoshdastidar [38], em que o comprimento do tubo é uma variável de projeto e de saída do modelo computacional.

Tabela C.10: Valores de comprimento [m] do tubo para as combinações de fração mássica de água (análise seca) estudadas.

Caudal seco [kg/s]	Fração de água [%]		
	60.00	75.14	90.00
1.309	45.25	45.75	46.75

Apresentam-se, agora, os resultados obtidos no modelo químico/térmico. Em primeiro lugar, a solução obtida com o presente modelo é comparada com todas as referências presentes na literatura nas quais exista um perfil de temperatura num reator de $TiO_{2(r)}$ (Figura C.6). Tendo em conta que os reatores estudados não têm todos o mesmo comprimento, optou-se por usar o comprimento adimensionalizado (\hat{x} , dado pela razão entre a coordenada axial e o comprimento do reator) como variável independente. O trabalho de Dumont e Belanger [35] inclui simulações de dois reatores distintos, um em Calais (França) e outro em Sorel (Canadá), pelo que os resultados obtidos nas simulações dos dois reatores são utilizados na comparação.

Através da Figura C.6, é possível concluir que os resultados obtidos concordam, numa perspectiva

geral, com os resultados presentes na literatura. Em particular, o modelo presente produz resultados muito semelhantes aos obtidos por Agrawal e Ghoshdastidar [38], cujo trabalho se pretendia reproduzir.

Em todas as evoluções representadas, a zona de pré-aquecimento e a zona de evaporação ocupam mais de 60% do tubo e a temperatura de saída do material é superior a 1000 K. No caso dos resultados de Dumont e Belanger [35] e Ginsberg e Modigell [37], a zona de reação inicia-se a valores de comprimento adimensionalizado inferiores, o que poderá ser explicado por menores quantidades de água presente na mistura e/ou por uma maior troca de calor nessa zona do tubo ou, ainda, menor caudal. No caso dos resultados de Dumont e Belanger [35], a explicação parece estar relacionada com a quantidade de água presente na mistura uma vez que a zona de reação é, dos quatro modelos comparados, a que ocupa maior porção do comprimento do reator.

Uma das diferenças entre os resultados do modelo desenvolvido e os resultados de Ginsberg e Modigell [37] e Agrawal e Ghoshdastidar [38] é a temperatura na zona de pré-aquecimento, que é inferior no caso do modelo presente. Esta diferença pode ser explicada pelo facto de se terem desprezado, no modelo presente, as trocas de calor por radiação. Com efeito, tendo em conta que, naquela zona, a reação 1, que é endotérmica, já se iniciou, o aumento de temperatura é mais lento do que o previsto pelos restantes modelos. O facto de se desprezarem as trocas de calor por radiação também faz com que a zona de evaporação seja ligeiramente mais longa no caso do modelo presente – apenas com trocas de calor por convecção, a mesma quantidade de água leva uma maior porção do tubo a evaporar. Tendo em conta que as temperaturas do sólido, parede e gás são relativamente elevadas, era expectável que desprezar as trocas de calor por radiação induzisse algum erro no modelo, tratando-se, portanto, de uma limitação do mesmo.

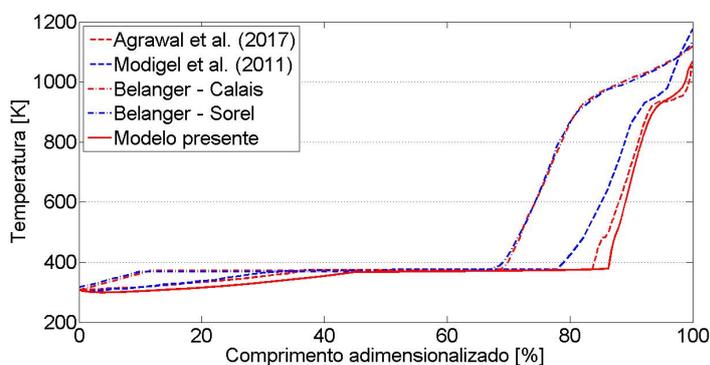


Figura C.6: Comparação do perfil de temperatura obtido com os resultados referentes a reatores de $\text{TiO}_{2(r)}$ presentes na literatura. Resultados do modelo presente para fração mássica de água, f , (análise seca) de 0.7514, caudal seco à entrada do tubo de 1.309 kg/s, coeficiente de convecção na interface gás/sólido ($h_{g \rightarrow s}$) de 16 W/(m² K) (valor médio obtido por Agrawal e Ghoshdastidar [38]) e com libertação de gás devido às reações químicas e à evaporação da água.

De modo a averiguar a influência de alguns parâmetros nos resultados obtidos, foram feitas algumas simulações com e sem libertação de gás da massa sólida e para diferentes valores do coeficiente de convecção na interface gás/sólido ($h_{g \rightarrow s}$). As combinações encontram-se sumarizadas na Tabela C.11. A coluna intitulada 'Termos cruzados' refere-se à utilização, nas equações de transporte de espécies químicas e do calor, dos termos que têm em conta a variação de área, densidade e calor específico com

a coordenada axial. Estes termos foram adicionados manualmente uma vez que o programa comercial utilizado assume, por defeito, que aquelas propriedades são constantes.

Tabela C.11: Resumo das combinações usadas nos casos do estudo paramétrico. Cada um dos casos 1 a 4 foi utilizado nas simulações de cada um dos valores de fração mássica de água, f , constantes na Tabela C.10.

Combinação	Libertação de gás	$h_{g \rightarrow s}$	Termos cruzados
Caso 1	Não	Correlação de <i>Gnielinsky</i>	Não
Caso 2	Sim	Agrawal e Ghoshdastidar [38]	Não
Caso 3	Sim	Correlação de <i>Gnielinsky</i>	Não
Caso 4	Sim	Agrawal e Ghoshdastidar [38]	Sim

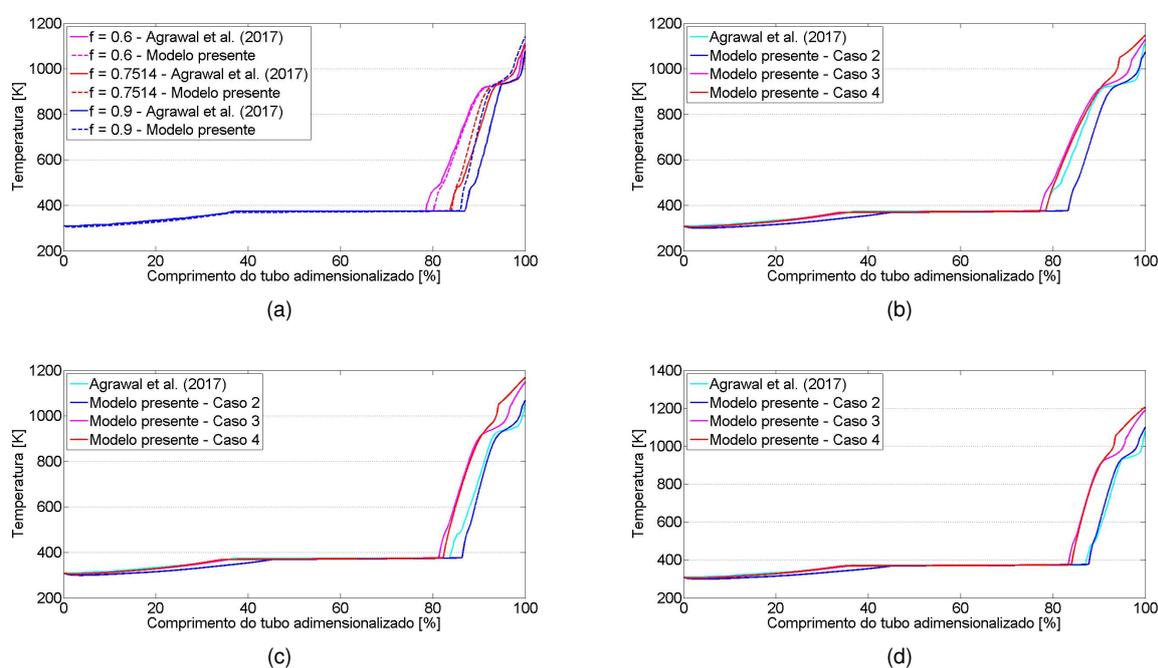


Figura C.7: Comparação dos resultados do estudo paramétrico efetuado com os obtidos por Agrawal e Ghoshdastidar [38]: a) caso 1; b) casos 2, 3 e 4 para $f = 0.6$; c) casos 2, 3 e 4 para $f = 0.7514$; d) casos 2, 3 e 4 para $f = 0.90$. O resumo das características de cada uma das combinações mencionadas encontra-se na Tabela C.11.

Na Figura C.7a, é possível comparar os perfis de temperatura obtidos através do modelo presente para o caso 1 (Tabela C.11) com os resultados de Agrawal e Ghoshdastidar [38]. Os resultados do modelo presente foram obtidos para um caudal seco constante (isto é, desprezando a libertação de gás devido à ocorrência de reações químicas, tratando-se, assim, da variação mais simples de todos os modelos desenvolvidos) e para um coeficiente de convecção na interface gás/sólido ($h_{g \rightarrow s}$) calculado pela correlação de *Gnielinsky*. Os resultados da Figura C.7a mostram uma boa concordância com os resultados numéricos de Agrawal e Ghoshdastidar [38]. Tendo em conta que as trocas de calor por radiação estão a ser desprezadas e que aos resultados obtidos não está associado um erro significativo, é provável que a correlação de *Gnielinsky* estime por excesso os valores do coeficiente de convecção na interface gás/sólido ($h_{g \rightarrow s}$), acabando o fenómeno de convecção por compensar as tro-

cas de radiação que não estão a ser consideradas. A evolução do coeficiente de convecção referido através da correlação de Gnielinsky corrobora esta explicação, uma vez que os valores obtidos através da correlação (na gama $53 - 60.5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$) são muito superiores aos obtidos através da rotina computacional desenvolvida por Agrawal e Ghoshdastidar [38] (que se situam entre os $12 - 21 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$).

Ainda na Figura C.7a, é possível perceber qual a influência da fração mássica de água, f , no perfil de temperatura. A zona de pré-aquecimento ocupa a mesma percentagem de comprimento do tubo para todos os valores de f . No entanto, tendo em conta que o comprimento do tubo aumenta quando o valor de f aumenta (Tabela C.10), conclui-se que o comprimento da zona de pré-aquecimento aumenta com o valor de f . O comprimento da zona de evaporação também sofre um aumento quando f aumenta – neste caso, além de o comprimento total aumentar, a percentagem de tubo ocupada por esta zona também aumenta quando f aumenta. O facto de os comprimentos das zonas de pré-aquecimento e de evaporação aumentarem quando f aumenta deve-se à existência de uma maior quantidade de água na mistura no caso em que f é maior, sendo necessária uma maior porção do tubo para que a temperatura atinja a temperatura de saturação da água (no caso da zona de pré-aquecimento) e para que essa água evapore completamente (no caso da zona de evaporação) [38].

No que diz respeito à zona de reação, a percentagem de comprimento do tubo ocupada por essa zona diminui significativamente quando f aumenta. Apesar de o comprimento aumentar quando f aumenta, o efeito global é que o comprimento da zona de reação diminui quando a quantidade de água aumenta. Este facto pode ser explicado tendo em conta que o aumento dos comprimentos das zonas de pré-aquecimento e de evaporação faz com que a massa sólida seca que se forma depois da evaporação esteja em contacto com gás mais quente no caso em que f é maior. Assim, na zona de reação, as trocas de calor ocorrem de forma mais significativa no caso em que a quantidade de água é maior, acelerando as reações químicas e diminuindo o comprimento dessa zona [38]. Note-se que o caudal de sólidos existente depois da evaporação ter terminado é o mesmo para todos os valores de f , uma vez que não depende da quantidade inicial de água no tubo. O aumento dos comprimentos das zonas de pré-aquecimento e de evaporação também provoca uma diminuição da temperatura na zona de reação, para uma determinada posição adimensional do tubo, uma vez que esta zona se inicia mais a jusante quando f é maior. No entanto, o gradiente axial de temperatura (dT_s/dz) aumenta quando f aumenta – a variação de temperatura é a mesma (a temperatura de saída é sempre a mesma) e essa variação ocorre numa distância inferior para valores de f maiores.

Nas Figuras C.7b a C.7d, estão representados os resultados obtidos pelo modelo presente em cada uma das suas variações (casos 2 a 4, Tabela C.11). De forma a avaliar a influência das características de cada um desses casos na solução obtida, os resultados obtidos foram agrupados em cada gráfico pelo valor de fração mássica de água, f . Comparando os casos 2 e 3, é possível notar que, para o caso 2, a simulação que gera um erro inferior é a que corresponde à fração mássica de água de 0.9. Tendo em conta que, no caso 2, foi utilizado o valor médio obtido por Agrawal e Ghoshdastidar [38] para o coeficiente de convecção na interface gás/sólido, a principal fonte de discrepância entre os resultados do modelo presente e os obtidos por Agrawal e Ghoshdastidar [38] será o facto de se ter desprezado as trocas de calor por radiação. As trocas de calor por radiação serão tanto mais significativas quanto

maior o comprimento médio dos raios e, portanto, quanto menor for a altura de sólidos no tubo, devido ao conseqüente aumento de volume do gás [38].

Assim, o gás liberta mais calor por radiação no caso em que a altura de sólidos for menor, o que corresponde à fração mássica de água mais baixa ($f = 0.6$) – o que justifica o maior erro médio obtido, no caso 2, para a fração mássica de água de 0.6. No caso da fração mássica de água de 0.9, como a altura de sólidos é maior, o comprimento médio dos raios diminui, diminuindo também as trocas de calor por radiação, daí que para esta fração mássica de água o erro médio seja menor – porque o fenómeno que está na origem do erro tem uma preponderância menor. Note-se que a diferença de altura de sólidos mencionada devido à variação da fração mássica de água só ocorre nas zonas de pré-aquecimento e de evaporação; uma vez evaporada toda a quantidade de água, a altura de sólidos é igual para as três frações mássicas de água. Assim, as diferenças observadas devem-se ao facto de as zonas de pré-aquecimento e evaporação terminarem mais tarde do que o previsto por Agrawal e Ghoshdastidar [38]. No caso 3, tendo em conta que o coeficiente de convecção usado na interface gás/sólido é calculado com base na correlação de *Gnielinsky* (que produz uma estimativa por excesso em relação aos resultados de Agrawal e Ghoshdastidar [38]), é de esperar que o erro médio seja menor no caso em que as trocas de calor por radiação são mais significativas (isto é, para $f = 0.6$), uma vez que o aumento no valor daquele coeficiente de convecção compensa o facto de essas trocas por radiação estarem a ser desprezadas. Em relação ao caso 4, em que é tida em consideração a variação de densidade, área e calor específico com a coordenada axial, conclui-se que os resultados do modelo presente se afastam dos resultados obtidos por Agrawal e Ghoshdastidar [38], principalmente na zona de reacção, em que essas variações são maiores. A ocorrência das reacções químicas nesta zona faz com que a composição da mistura de sólidos sofra grandes alterações, induzindo variações nos três parâmetros mencionados. As diferenças observadas entre os resultados obtidos para o caso 4 e os resultados de Agrawal e Ghoshdastidar [38] sugerem que os autores não tiveram em consideração tais variações.

Como forma de verificação do procedimento de cálculo do caudal – Equações (C.5a) a (C.5h) –, comparou-se o caudal previsto pelo modelo presente com o valor obtido por Agrawal e Ghoshdastidar [38]. A diferença foi de apenas 0.24%. Embora a comparação só seja feita na secção de saída, é possível concluir que o modelo prevê com rigor a libertação de gás devido às reacções químicas e à evaporação da água presente na mistura, atualizando corretamente o valor de caudal devido à ocorrência de tais fenómenos.

Por fim, o estudo de convergência efetuado foi omitido por razões de economia de espaço. Nas simulações das reacções químicas, foi utilizado $h = 0.05$ m. O maior valor de erro médio foi obtido para a espécie $TiOSO_4$ e foi de cerca de 3.51%. Os resultados do modelo térmico foram obtidos numa malha não-uniforme com $h_{max} = 0.01$ m e refinamento local com 125 000 elementos na zona em que a evaporação de água termina. O valor máximo do erro médio de temperatura foi de 3.24% para o caso 4 e $f = 0.9$. Os erros médios apresentados foram calculados em relação aos resultados obtidos por Agrawal e Ghoshdastidar [38].