

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais

Murilo Henrique Moreira

**USO DE UM MODELO NÚMERICOC PARA A OTIMIZAÇÃO DAS
CURVAS DE SECAGEM DE CONCRETOS ALUMINOSOS**

São Carlos – SP

2018

Murilo Henrique Moreira

USO DE UM MODELO NÚMERO PARA A OTIMIZAÇÃO DAS CURVAS DE SECAGEM DE CONCRETOS ALUMINOSOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Área de concentração: Cerâmicas.

Orientador: Prof. Victor Carlos Pandolfelli
Coorientador: Prof. Ana Paula Luz

São Carlos – SP

2018

Dedico esse trabalho aos meus pais, amigos e todos aqueles que me inspiram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Margaret e Luiz, por todo o ensino de responsabilidade e disciplina essenciais para alcançar meus objetivos, ao carinho e amizade. À minha companheira e melhor amiga Mariana, pelo suporte, atenção e ajuda em todos os momentos.

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela qualidade de ensino e inspiração que tanto professores reconhecidos proporcionam.

Ao Prof. Pandolfelli pela orientação cuidadosa ao longo de 5 anos de graduação, que sempre auxiliou e ajudou as melhores tomadas de decisão, sendo um verdadeiro mentor e proporcionando crescimento profissional e pessoal, estando sempre disponível para ajudar.

Agradeço especialmente à minha coorientadora, Prof. Ana Paula, por todos os ensinamentos e auxílio na parte experimental sem a qual toda a simulação se tornaria irrelevante, além das ideias e grande amizade.

Agradeço também a todos do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais, pelo suporte e parceria nas pessoas do técnico Guilherme Morbiolli, ao Mestre Matheus Santos e ao Graduando Túlio Mumic e todos os outros colegas que tornaram o dia a dia sempre mais amistoso.

E aos meus amigos e colegas de curso, com os quais compartilho grandes memórias, Rodrigo, Murilo e tantos outros.

“Simplicidade é a conquista final.

*Depois de uma vasta quantidade de notas e mais notas,
é a simplicidade que surge como a recompensa máxima da arte.”*

Frédéric Chopin

RESUMO

Palavras-chaves: Concretos Refratários, Explosão, Modelo Numérico, FEM, FE-niCS.

ABSTRACT

Key-words: Refractory Castable, Spalling, Numerical Model, FEM, FEniCS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Casos de explosão decorrente de curvas de secagem em um calcinador de alumina (a), no teto de um forno de alumínio (b), no funil de alimentação de um alto-forno (c), em um duto de gás do alto-forno (d). Editado de (COBANE, 2015)	4
Figura 2 – Exemplos de curvas de secagem comumente utilizadas. Retirado de (WENZL; SPANRING, 2015)	5
Figura 3 – Evolução temporal do PIB mundial (azul escuro, eixo esquerdo), da produção mundial de Aço e Cimento (azul e azul claro, eixo direito) no período de 1999 a 2015. Adaptado de (GLOBAL...,).	10
Figura 4 – Procedimento de secagem recomendado pela empresa AGC ceramics. Retirado de (AGC, 2016 (acessado Março 13, 2019)).	14
Figura 5 – Esquema de montagem do ensaio da medida de permeabilidade.	29
Figura 6 – Esquema de montagem do ensaio de termogravimetria.	31
Figura 7 – Esquema de montagem do ensaio da técnica de fio quente para obtenção da condutividade térmica e calor específico.	32
Figura 8 – Caracterização da composição de concreto refratário utilizado no presente estudo, (a) condutividade térmica, (b) calor espíci- fico, (c) densidade e permeabilidade (d).	34
Figura 9 – Água quimicamente ligada por m^3 de concreto.	35
Figura 10 – Esquema do caso ilustrativo apresentando as dimensões e con- dições de contorno aplicadas.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução do desenvolvimento de materiais refratários monolíticos, adaptado de (SCHACHT, 2004).	11
Tabela 2 – Comparação dos modelos derivados de Bažant.	25
Tabela 3 – Simulação do caso ilustrativo	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fig. Area of the i^{th} component

456 Isto é um número

123 Isto é outro número

Iauro cesar este é o meu nome

LISTA DE SÍMBOLOS

Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda
ζ	Letra grega minúscula zeta
\in	Pertence

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Apresentação do problema	3
1.2	Objetivos	5
1.2.1	Objetivo geral	5
1.2.2	Objetivos específicos	5
1.3	Motivação	6
1.4	Resultados esperados	7
1.5	Estrutura do trabalho	7
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1	Materiais Refratários Monolíticos	9
2.1.1	Conceito	9
2.2	Secagem de Refratários Monolíticos	12
2.2.1	Curvas de secagem	13
2.2.2	Aditivos para secagem	15
2.3	Modelos de Secagem	16
2.3.1	Modelo de Bažant	17
2.3.1.1	Curvas de Sorção Isotérmica	19
2.3.1.2	Permeabilidade	20
2.3.2	Modelos derivados de Bažant	22
2.3.2.1	Modelo de Gong	22
2.3.2.2	Modelos de Gawin	22
2.3.2.3	Modelos de Davie	23
2.3.2.4	Modelo de Benés	23
2.3.2.5	Modelo de Fey	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Composição de Concreto Refratário Aluminoso	27
3.2	Caracterização Experimental	27

3.2.1	Porosidade e Densidade Aparente	28
3.2.2	Permeabilidade	28
3.2.3	Resistência Mecânica	30
3.2.4	Termogravimetria (TGA)	30
3.2.5	Condutividade Térmica e Calor Específico	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Propriedades	33
4.2	Ensaios para <i>Benchmarking</i>	35
4.3	<i>Benchmark</i> do modelo	36
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
5.1	Conclusões do projeto	37
5.2	Trabalhos futuros	37
	REFERÊNCIAS	39
	APÊNDICE A – CÓDIGO EM PYTHON	43
A.1	Caso Ilustrativo	43
A.2	Sistema de Equações	45
A.2.1	Forma Forte	46
A.2.2	Forma Fraca	48
A.3	Estrutura do script	48
A.3.1	Importação das bibliotecas	49
A.3.2	Definição da discretização	49
A.3.3	Definição da malha e das condições de contorno	50
A.3.4	Definição dos espaços das funções de elementos finitos	51
A.3.5	Definição das propriedades do material	52
A.3.6	Especificação das condições iniciais	52
A.3.7	Descrição da forma fraca	52
A.3.8	Loop temporal	54
A.4	Pós-processamento	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação do problema

Materiais refratários monolíticos são materiais fornecidos pelo o produtor sem um formato específico, podendo ter sua conformação feita pelo consumidor. Tais materiais apresentam inúmeras vantagens como uma maior facilidade de aplicação quando comparado com os materiais conformados, possibilidade de uso como material de reparo, e conformação de geometrias complexas.

Porém, a etapa de queima é a principal desvantagem que essa categoria de materiais refratários apresenta. Tal processo exige uma queima lenta e cautelosa para liberar a água física e quimicamente ligada sem causar danos ao material. O fator de segurança para designar as curvas de aquecimento é comumente demasiadamente conservador, motivado pelo risco que uma queima má realizada apresenta de levar ao aparecimento de trincas, lascamentos e até mesmo a explosão de todo o revestimento, ou ainda, de todo o equipamento, conforme ilustrado na Figura 1.

As dificuldades em se obter uma curva de secagem otimizada se relacionam com a ausência de uma metodologia que considere toda a complexidade decorrente da interação de diversos fatores como as condições ambientais, a geometria do dispositivo, o transporte de calor na peça, o transporte de massa, as mudanças de fase e as propriedades pertinentes em função do tempo. Sendo assim, o procedimento padrão se dá através da obtenção empírica das curvas de secagem usando comumente uma combinação de rampas e patamares conforme apresentado na Figura 2.

Portanto, o problema que o presente trabalho aborda é como usar ferramentas matemáticas para modelar os fenômenos de transporte de massa e calor que ocorrem durante a secagem para contribuir no entendimento desse complexo fenômeno e possibilitar que otimizações sejam realizadas tornando tal processo mais eficiente em termos de tempo e de consumo energético contribuindo para a

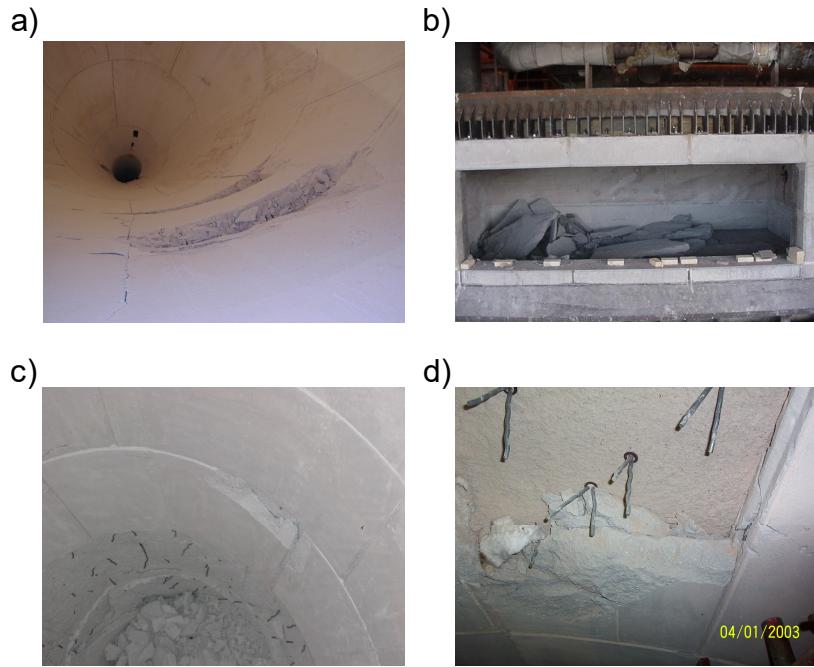


Figura 1 – Casos de explosão decorrente de curvas de secagem em um calcinador de alumina (a), no teto de um forno de alumínio (b), no funil de alimentação de um alto-forno (c), em um duto de gás do alto-forno (d). Editado de (COBANE, 2015)

redução dos custos financeiros e ambientais que tal processo inflige atualmente.

A existência de ferramentas computacionais para a simulação de tal processo derivam de trabalhos baseados nos estudo de concretos de construção civil sujeitos a altas temperaturas em reatores nucleares ou em construções em incêndio. Esses modelos podem considerar inúmeros processos simultâneos, o que eleva sua complexidade. Sendo assim, um desafio abordado no presente trabalho é tornar usar simplificações que possibilitem o uso de tais ferramentas em aplicações refratárias.

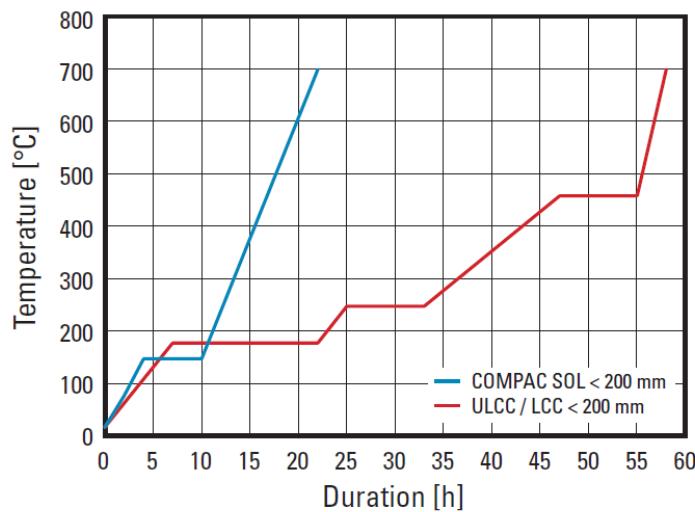


Figura 2 – Exemplos de curvas de secagem comumente utilizadas. Retirado de (WENZL; SPANRING, 2015)

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver e implementar um modelo numérico que considere o menor número possível de parâmetros para poder prever a secagem de materiais refrátários monolíticos, utilizando o ensaio de termogravimetria (TGA) para realizar a validação da simulação numérica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre as metodologias de otimização de curvas de secagem;
- Desenvolver um modelo capaz de simular os resultados do ensaio de termogravimetria utilizando apenas soluções *open source*;
- Realizar o *benchmarking* do modelo com os dados do ensaio;

- Retirar *insights* do modelo e explorar casos de estudo.

1.3 Motivação

Materiais refratários são fundamentais nas principais indústrias habilitadoras, isto é, indústrias que fornecem maneiras de manufaturar outros materiais. No caso, o processo siderúrgico, que é responsável por 5 % (NET-ZERO..., 2018) da liberação de CO₂ está intimamente relacionado com a indústria de materiais refratários. Tal relação é tamanha que a qualidade dos aços produzidos dependem diretamente da qualidade do material refratário, que permite, por exemplo, reduzir o teor de carbono das ligas, por exemplo. Além disso, embora os avanços da área tenham reduzido consideravelmente a quantidade de refratário consumida por tonelada de aço (chegando até o valor de 10kgs por tonelada de aço no Japão, esse valor é ainda expressivo e com potencial para redução em diferentes mercados (como no mercado Chinês, onde estima-se um consumo de 23kgs por tonelada de aço) (GROWTH...,).

Nesse contexto, ampliar a vida útil dos refratários, diminuir o impacto ambiental de sua instalação e otimizar os tempos de manutenção podem ter efeitos determinantes tanto em aspectos sócio-ambientais como também consequências financeiras que permitam investimentos e avanços em novos materiais, gerando um processo contínuo de ganho de eficiência.

A simulação do processo de secagem influencia em todos esses aspectos de maneira direta ou indireta, através da redução dos danos proporcionados pela pressão de vapor gerado no interior do material, ampliando a vida útil do material, agilizando a remoção da água física e quimicamente ligada, acelerando os processos de secagem e reduzindo o consumo de energia para o primeiro aquecimento e diminuindo as curvas iniciais de secagem, permitindo um ganho de eficiência no processo de manutenção dos equipamentos.

Além dos ganhos de otimização, um maior entendimento dos processos concorrentes que ocorrem durante a secagem podem oferecer novos *insights* para soluções que consigam garantir uma relação otimizada de permeabilidade e resis-

tência mecânica do material, duas propriedades fundamentalmente inversamente proporcionais.

1.4 Resultados esperados

Espera-se ao final desse projeto se ter um modelo capaz de simular numericamente o processo de secagem de um material refratário, validado através de ensaios baratos (sem necessitar de inúmeros termopares e transdutores de pressão) com um número reduzido de parâmetros, selecionados a partir de uma análise de sensibilidade.

Através do uso de tal modelo, diversos estudos de caso funcionariam como forma de proporcionar *insights* em como otimizar o processo de secagem dos materiais refratários monolíticos.

1.5 Estrutura do trabalho

Esta monografia encontra-se estruturada da seguinte forma:

Capítulo 1 – apresenta a introdução do trabalho, seus objetivos, motivação e os resultados esperados;

Capítulo 2 – descreve os conceitos de materiais refratários monolíticos, apresentando suas principais características; avalia o estado da arte das metodologias de controle e otimização empírica da remoção de água de materiais refratários e por fim apresenta modelos gerais de secagem

Capítulo 3 – detalha os materiais e métodos utilizados no trabalho;

Capítulo 4 – consiste na análise dos resultados obtidos tanto na caracterização das propriedades necessárias ao modelo bem como dos testes experimentais necessários para sua validação e por fim a comparação destes com os resultados numéricos discutindo-se as razões de seu funcionamento e das divergências;

Capítulo 5 – apresenta a conclusão do trabalho e algumas ideias para trabalhos futuros.

Ao final da monografia encontram-se as referências bibliográficas utilizadas, um apêndice apresentando detalhes do modelo matemático e outro contendo o programa desenvolvido na linguagem Python (Python Software Foundation,).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais Refratários Monolíticos

Os materiais refratários são componentes fundamentais nas economias modernas exercendo o papel de indústria habilitadora, no sentido em que possibilita a execução de processos a elevadas solicitações térmicas, químicas e mecânicas em um ambiente controlado e seguro. Ademais, o contexto sócio-ambiental do século XXI exige o máximo cuidado a fim de reduzir o desperdício de energia, especialmente de processos que ocorrem a altas temperaturas, onde a perda de energia para o ambiente é inerente.

Assim, a indústria de materiais refratários está diretamente ligada a outras indústrias fundamentais como a indústria de cimento e principalmente a siderúrgica, ambas indústrias extremamente correlacionadas com o produto interno bruto (PIB) das nações(RAVAZZOLO; VESPIGNANI, 2017; BORDIGONI; CATTIER, 2016; DOBROTă; CăRUNTU, 2013) , conforme demonstrado no gráfico temporal mostrado na Figura 3

Com esse papel fundamental, os materiais refratários (que também são sujeitos a processos em alta temperatura durante sua fabricação) também passam por uma mudança de paradigma relativamente recente, isto é, ao invés do produtor fornecer peças pré-formadas (refratários conformados), este passa a oferecer um material conformável (monolítico), o que otimiza a logística - do ponto de vista do produtor, evita e reduz estoques, reduz o custo energético e permite uma maior customização do produto por parte do comprador. Dessarte, a seguir é realizada uma breve revisão do conceito de materiais monolíticos,também explorando seu processamento e finalmente as suas vantagens e desvantagens características.

2.1.1 Conceito

A categoria de materiais monolíticos comprehende materiais cuja etapa de conformação não é realizada pelo produtor. Tal conceito ganhou força no contexto

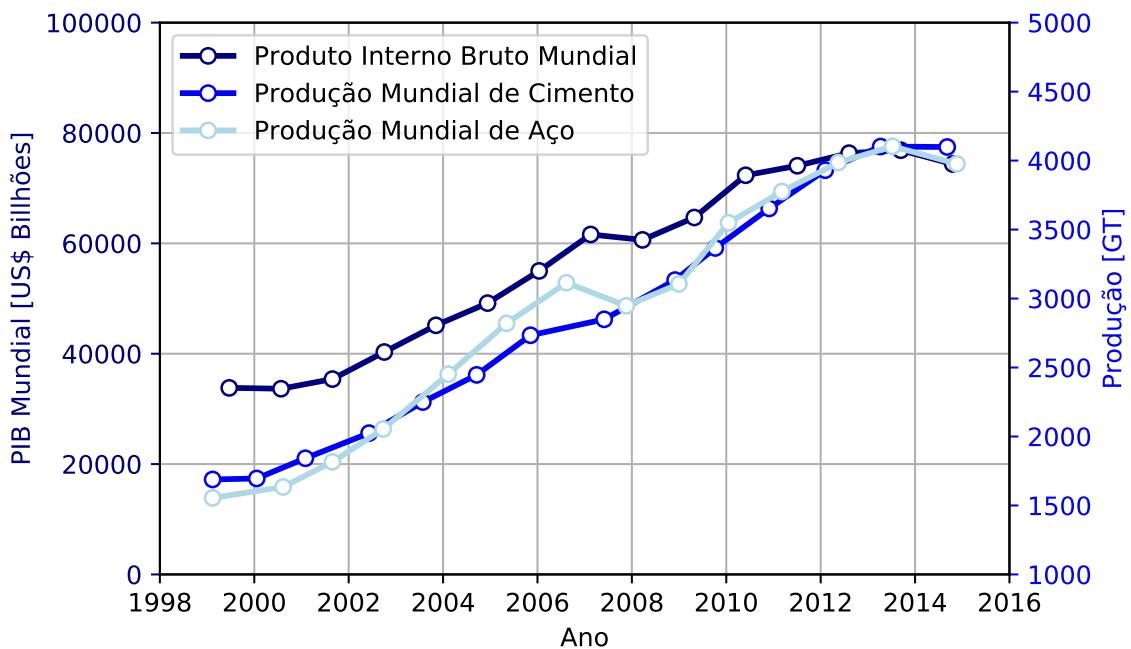


Figura 3 – Evolução temporal do PIB mundial (azul escuro, eixo esquerdo), da produção mundial de Aço e Cimento (azul e azul claro, eixo direito) no período de 1999 a 2015. Adaptado de (GLOBAL...,).

do período entre guerras onde o foco era o ganho de produtividade (SCHACHT, 2004). No geral cada uma de suas sub-classes se distinguem através de diferentes metodologias de instalação, onde distintas propriedades reológicas aliadas ao uso de ferramentas permitem a sua rápida conformação, diretamente no equipamento a ser recoberto. A Tabela 1 apresenta a evolução das diferentes subclasses de materiais monolíticos.

Os primeiros monolíticos desenvolvidos foram as massas plásticas, onde o uso de um plastificante permite dar um formato bem definido a verde, que se mantém coeso até sua queima. Em geral, os plastificantes utilizados são argilas (especialmente as bentonitas sódicas - também conhecidas como bentonitas de Wyoming) comuns no território americano (BERGAYA; LAGALY, 2006), onde se deu seu desenvolvimento (SCHACHT, 2004).

Em seguida, diversos desenvolvimentos em composições de concretos fo-

Tabela 1 – Evolução do desenvolvimento de materiais refratários monolíticos, adaptado de (SCHACHT, 2004).

Ano	Desenvolvimento	Tipo de instalação
1914	Invenção da massas plásticas refratárias	<i>Ramming</i>
1923	Primeira patente de concreto refratário	<i>Casting</i>
1950	Refratários projetáveis	<i>Dry Gunning</i>
1970	Desenvolvimento de concretos defloculados	Vibrado
1970	Pré-fabricados	Instalação Rápida
1980	Refratários auto-escoantes	Auto-escoante
1990	Refratários para <i>shotcreting</i>	<i>Shotcreting</i>

ram desenvolvidas permitindo as mais distintas formas de aplicação como *Dry gunning*, vibração e *Shotcreting*. Dentro da classe de materiais monolíticos, os concretos foram uma das sub-classes que mais evoluíram recentemente. Uma motivação para sua evolução é sua facilidade de aplicação que aliada aos avanços em automatização gerou um interesse enorme em seu potencial, além de sua performance avançada (SCHACHT, 2004). Tal sub-classe compreende materiais compostos, no geral, por agregados, uma matriz, ligantes, materiais secundários e aditivos o que torna o desenvolvimento de composições uma ciência complexa e que possibilita o ajuste de suas propriedades garantindo seu uso nas mais distintas aplicações.

Os agregados formam o "esqueleto" do material, sendo os componentes de maior teor mássico dentro das formulações. A matriz é composta por materiais mais finos que objetivam maximizar o empacotamento do material, enquanto o ligante é o componente que confere a resistência mecânica de fato. Os materiais secundários são componentes mais baratos que também auxiliam na otimização do empacotamento da composição enquanto os aditivos são responsáveis a atribuir características que possibilitem os mais diversos tipos de metodologia de aplicação, como aceleradores e retardantes de pega, dispersantes e controladores de pH.

A complexidade da formulação permite ajustes específicos que podem alterar as propriedades finais do produto. Um exemplo é o uso de agregados leves e

porosos como uma maneira de redução da condutividade térmica, proporcionando um isolante com alta resistência mecânica, ou ainda o uso de carbono como um material secundário, que devido sua baixa molhabilidade por metais líquidos aumenta a resistência a corrosão do produto (SCHACHT, 2004).

Outro fator importante da formulação, e que recentemente passou a definir inclusive quais as quantias de cada fração granulométrica, é o seu grau de empacotamento. Como a resistência aos ambientes altamente reativos é um requisito fundamental dos materiais refratários, a redução da porosidade foi uma das grandes motivações que levaram a consideração de teorias de empacotamento para o ajuste da formulação uma vez que a porosidade aberta aumenta a área superficial do material em contato com o ambiente agressivo. Dentre as principais, listam-se a teoria de empacotamento de Alfred e o modelo de Andreasen (ORTEGA *et al.*, 1997).

Tais avanços permitiram materiais cuja resistência mecânica obtida fosse relativamente elevada. Entretanto, um dos grandes contrapontos à maximização do empacotamento se dá na etapa de secagem do material. Especialmente em concretos com ligações hídricas (como sistemas com CAC), reações de desidratação passam a ocorrer na faixa de 210 °C à 370 °C, o que pode gerar vapores aprisionados na estrutura pouco permeável das composições de empacotamento otimizado, sendo possível que os níveis de pressão alcançados nessas regiões sejam maiores que a resistência mecânica do material levando à trincamento, lascamento e até mesmo explosões.

2.2 Secagem de Refratários Monolíticos

De todas as etapas de processamento de materiais monolíticos com ligantes hidráulicos, a secagem é uma das que mais toma tempo durante o processo de reparo [REF LIVRO]. Devido a tal fator, há um grande potencial de ganho (em termos de tempo de reparo e energia) na utilização de procedimentos de secagem mais eficientes. Porém, qualquer dano provocado no material durante tal etapa compromete a vida útil do refratário.

Além de tais desafios, garantir que a secagem, de fato, siga os procedimentos recomendados pelo produtor (as curvas de secagem) é algo complexo dado ineficiências do sistema de aquecimento (outro setor onde a simulação computacional pode proporcionar grandes ganhos referentes a otimização do sistema de aquecimento, bem como maior precisão e acurácia do sistema controlador de temperaturas) e da falta de instrução dos operadores [REF LIVRO]. Soma-se o fato de que muitas vezes as recomendações dadas pelo produtor são motivadas muito mais pelo temor de ter que arcar com os custos de uma explosão ou de danos ao equipamento devido problemas na secagem do que de fato fundamentos científicos e testes experimentais.

Sendo assim há três estratégias comuns para a redução do risco de danos durante o processo de secagem [REF LIVRO]:

1. Otimização da curva de secagem:

Para que a maior quantidade de água seja removida durante o regime de evaporação e não durante o regime de ebulação;

2. Alteração da microestrutura do material:

Para aumentar a permeabilidade e diminuir o nível de pressurização no interior do material;

3. Aumento da resistência mecânica:

Para que o material resista às tensões triaxiais decorrente da pressão do vapor de água.

As próximas seções abordam cada uma dessas estratégias de forma mais compreensiva, de forma a mostrar o estado da arte e como as simulações computacionais poderiam complementar os estudos nesta área.

2.2.1 Curvas de secagem

Uma forma bastante comum no meio industrial para se definir uma curva de secagem é apresentado na Figura 4.

Recommended heating-up schedules of castable refractories			
Heating-up schedules	Category		
	Product	Low Cement Castables for Aluminum Industries Example: GIBRAM, ASAL-85Z	"RE" type Low Cement Castables Example: Ramcrete, Drysic, Rheoflow WPC-S series
From room temperature to 200°C	50°C/hour	50°C/hour	50°C/hour
Maintain a temperature of 200°C for certain hours calculated as per the instructions provided.	Calculate the time to be maintained considering the lining thickness. 10-mm thickness corresponds to 1 hour. Example: When the lining thickness is 200 mm, the time to be maintained shall be 20 hours.	Calculate the time to be maintained considering the lining thickness. 20-mm thickness corresponds to 1 hour. Example: When the lining thickness is 200 mm, the time to be maintained shall be 10 hours.	Calculate the time to be maintained considering the lining thickness. 20-mm thickness corresponds to 1 hour. Example: When the lining thickness is 200 mm, the time to be maintained shall be 10 hours.
From 200°C to 350°C	25°C/hour	25°C/hour	50°C/hour
Maintain a temperature of 350°C for certain hours calculated as per the instructions provided.	Calculate the time to be maintained considering the lining thickness. 10-mm thickness corresponds to 1 hour. Example: When the lining thickness is 200 mm, the time to be maintained shall be 20 hours.	Calculate the time to be maintained considering the lining thickness. 20-mm thickness corresponds to 1 hour. Example: When the lining thickness is 200 mm, the time to be maintained shall be 10 hours.	Calculate the time to be maintained considering the lining thickness. 20-mm thickness corresponds to 1 hour. Example: When the lining thickness is 200 mm, the time to be maintained shall be 10 hours.
From 350°C to the operational temperature	25°C/hour	50°C/hour	50°C/hour

Remarks: The heating-up schedule for drying in the above table is our recommended standard one to prevent cracks and explosive fractures. In actual heating up for drying, if the lining area to be dried is relatively broad, the actual heating up schedule shall be deviated from the standard one, area by area of the lining.

Please control such deviation within $\pm 30^\circ\text{C}$ from the standard one for any area and carry out the homogeneous heating up as much as possible.

Figura 4 – Procedimento de secagem recomendado pela empresa AGC ceramics.
Retirado de (AGC, 2016 (acessado Março 13, 2019)).

Observa-se que as taxas são definidas em diferentes intervalos de temperatura baseados aproximadamente nas temperaturas de decomposição dos hidratos presentes no material. Além disso, o período de tempo em cada etapa é definido a partir da espessura do equipamento como uma maneira de se levar em consideração o efeito da distribuição de temperatura no interior do material.

A crítica que se faz de tal procedimento é que tal correlação linear entre a temperatura e a espessura do componente não traduz os resultados experimentais e numéricos. Além disso, há a influência do próprio transporte de massa no interior do material nos perfis de temperatura o que pode gerar perfis completamente distintos.

Tais orientações deveriam ser complementadas por resultados experimentais e simulações numéricas levando em conta não só as dimensões do refratório como também as condições de contorno, a geometria, a condutividade térmica e a permabilidade do material.

Do ponto de vista empírico, ensaios de análise termogravimétrica podem ter grande importância para verificar se os intervalos de transfofrmações propostos na curva de secagem, de fato correspondem com as trasnformações.

2.2.2 Aditivos para secagem

As recomendações 2 e 3 (alteração da microestrutura e aumento da resistência mecânica) podem ser implementadas através de aditivos adicionados na composição dos concretos. Dois casos específicos serão apresentados, são eles o uso de fibras poliméricas e fibras metálicas. Porém é importante salientar que inúmeras outras possibilidades também podem contribuir para o aumento de permeabilidade ou o aumento da resistência mecânica do material (como uso de diferentes sistemas ligantes, ou fases estabilizadas).

As fibras metálicas apresentam a característica de ampliar a energia de fratura ao promover diferentes mecanismos de tenacificação como *crack-bridging*, *microcracking* e *pullout* [REF LIVRO]. Dessa maneira, há uma maior resistência ao dano por parte do material, de modo que as tensões devido a pressão do vapor não sejam capazes de promover o crescimento catastrófico das trincas. Além do efeito mecânico, o *microcracking* decorrente do *mismatch* dos coeficientes de expansão da matriz e das fibras metálicas, promove um aumento local da permeabilidade do material conforme reportado por Li et al (LI; TAN; YANG, 2019).

Por outro lado, as fibras poliméricas não apresentam quaisquer efeitos de tenacificação, inclusive promovendo defeitos de maiores dimenões o que diminui a resistêencia mecânica do material uma vez que tais polímeros são decompostos intencionalmente à baixas temperaturas (200°C a 300°C) para promover o aumento da permeabiliade do material.

Novamente, o uso da simulação computacional se faz importante uma vez que é necessário identificar a temperatura na qual a pressão no interior do material é máxima para selecionar o grade correto que apresente uma temperatura de composição coerente.

Dessa forma justifica-se a busca por modelos númericos que possam ga-

rantir a otimização das curvas de secagem seja como um complemento às metodologias já sugeridas (como otimização da taxa de aquecimento, aumento da permeabilidade ou aumento da resistência mecânica) ou ainda através de novas estratégias descobertas através da possibilidade de se obter os campos de pressão e temperatura no interior do material.

2.3 Modelos de Secagem

Existem inúmeros esforços para a simulação do fluxo de fluídos em meios porosos. A secagem de concretos refratários é apenas uma das inúmeras outras aplicações que tal simulação compreende, havendo ainda aplicações em tópicos de geofísica (movimentação de corpos hídricos em subsolo), modelamento de poços de petróleo, e ainda simulações do comportamento de estruturas de concreto em situações de incêndio (essa a aplicação mais próxima na qual grande desenvolvimento tem sido realizado, ver 2.3.1)

Os primeiros esforços para tais modelamentos foram realizados por Aleksei Vasielivich Luikov (MARTYNENKO, 2010) a partir de 1929. Devido ao uso ainda incipiente de métodos numéricos, Luikov elaborou metodologias para a obtenção de soluções analíticas para problemas de transporte de massa e energia além de trabalhos que propunham experimentos para validação dos modelos, avançando enormemente tal área do conhecimento, sendo reconhecido como um dos grandes pesquisadores da área.

Os modelos propostos por Bažant e desenvolvido pelos autores mais recentes são derivados da formulação de Luikov, documentada em seu Livro de 1964, “*Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies*” (LUIKOV, 1964).

Conforme descrito por Luikov, o transporte de massa dentro de uma matriz porosa pode se dar tanto no estado gasoso quanto no estado líquido. No estado gasoso o fluxo se dá pelo movimento do vapor e da mistura de gases através da difusão a nível molecular e a nível molar através da filtração, isto é, o fluxo decorrente da queda de pressão da mistura vapor-gás no interior do material. Já o movimento do líquido pode decorrer também por difusão, filtração devido ao gra-

diente de pressão ou ainda por absorção capilar.

Os modelos subsequentes simplificam os fluxos por difusão e focam na descrição do fluxo por filtração através da lei de Darcy. As seções seguintes descrevem os modelos derivados das equações de Luikov.

2.3.1 Modelo de Bažant

Zedněk Bažant é Professor de Engenharia Cívil e Engenharia de Materiais da universidade de Northwestern reconhecido mundialmente pelos seus trabalhos em mecânica dos sólidos em estruturas de concreto. No ínicio dos anos 70, Bažant estudou o efeito de altas temperaturas em estruturas de concreto (cimento Portland) para aplicações nucleares (BUNDESEN, 2004).

O modelo de Bažant se destaca por dois grandes motivos, primeiramente foi vanguardista ao ser o primeiro (dos trabalhos encontrados durante a revisão bibliográfica do presente trabalho) que utilizou de métodos numéricos para resolver uma formulação simplificada das equações propostas por Luikov e segundo, e o segundo pelas próprias simplificações utilizadas que permitiram uma abordagem semi-empírica direcionada com grande foco para a aplicação em questão. A presente seção usará uma notação próxima à utilizada pelo autor, porém alguns termos serão adaptados para conferir uma maior clareza.

A formulação de Bažant se inicia através da definição do fluxo mássico de uma única fase que representa a água líquida, o vapor e o ar dentro do sistema, obedecendo à da Lei de Darcy e do fluxo de Soret, e do fluxo térmico através da lei de Fourier e do fluxo de Dofour (BAZANT, 1978; BAZANT; THONGUTHAI, 1978; BAŽANT; CHERN; THONGUTHAI, 1982; BAZANT; THONGUTHAI, 1979):

$$\vec{J}_{Darcy} = -\rho \vec{v} = -\rho \frac{\kappa}{\nu} \nabla P \quad (2.1)$$

$$\vec{J}_{Soret} = -D_s \nabla T \quad (2.2)$$

$$\vec{q}_{Fourier} = -\lambda \nabla T \quad (2.3)$$

$$\vec{q}_{Dufour} = -D_d \nabla P \quad (2.4)$$

A simplificação de uma única fase foi disparadamente a parcela que mais se desenvolveu através dos trabalhos dos autores subsequentes (PESAVENTO, 2013; GONG; MUJUMDAR, 1995; GONG; SONG; MUJUMDAR, 1991; GAWIN; PESAVENTO; SCHREFLER, 2003; GAWIN; PESAVENTO; SCHREFLER, 2004; GAWIN; MAJORANA; SCHREFLER, 1999; FEY *et al.*, 2016; DAVIE; PEARCE; BIĆANIĆ, 2006; DAVIE; ZHANG; GIBSON, 2012; ABDEL-RAHMAN; AHMED, 1996), porém, Bažant defende que devido à morfologia dos canais pelos quais tais fluídos passam, tal simplificação é coerente dado que o caminho livre médio das moléculas de vapor (fase que seria mais móvel, em teoria) é maior que o espaçamento entre os poros, e portanto sua movimentação se dá linearmente, movendo consigo a camada de moléculas adsorvidas na superfície interna do material [REFERENCIA LIVRO].

Uma vez definido tais fluxos as primeiras simplificações são feitas, os fluxos de Soret (\vec{J}_{Soret}) e de Dufour (\vec{q}_{Dufour}) são considerados desprezíveis devido resultados de estudos experimentais (BAZANT; THONGUTHAI, 1979).

Em seguida, tais fluxos são considerados em uma equação de balanço energético e outra de balanço mássico gerando um sistema de equações parciais diferenciais.

$$\underbrace{\frac{\partial w}{\partial t}}_{(a)} = \underbrace{-\nabla \cdot \vec{J}_{Darcy}}_{(b)} + \underbrace{\frac{\partial w_d}{\partial t}}_{(c)} \quad (2.5)$$

O termo (a) corresponde a taxa de liberação de água livre do sistema em um dado ponto, sendo portanto equivalente à quantidade de água transportada para (ou de) tal ponto, representado pelo termo (b), e a quantidade de água liberada durante a desidratação (ou consumida durante a hidratação), termo (c).

O balanço energético por sua vez se dá através da igualdade da taxa de consumo (ou liberação de energia térmica) em dado ponto, termo (a), com a taxa de consumo de energia para a liberação da água livre, termo (b), a quantidade de

calor transportada por convecção, termo (c) e a quantidade de calor transportado por condução, termo (d).

$$\underbrace{\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}}_{(a)} = \underbrace{C_a \frac{\partial w}{\partial t}}_{(b)} + \underbrace{C_w \vec{J}_{Darcy} \cdot \nabla T}_{(c)} - \underbrace{\nabla \cdot \vec{q}_{Fourier}}_{(d)} \quad (2.6)$$

Os trabalhos de Bažant também trouxeram grandes avanços em se tratando das propriedades dos concretos. Devido as inúmeras transformações na microestrutura do material decorrentes de seu aquecimento, quase todas as propriedades se tornam funções da temperatura e da umidade relativa (e portanto da pressão). As mudanças mais dramáticas são na permeabilidade do material bem como nas curvas de sorção que definem o teor de água livre no sistema. Portanto, no modelo descrito na presente seção, tanto a densidade, quanto a condutividade térmica, o calor sensível do concreto e da água serão considerados constantes, sendo apenas a permeabilidade, as curvas de sorção isotérmica e a água liberada por desidratação funções da temperatura e/ou umidade relativa (pressão).

2.3.1.1 Curvas de Sorção Isotérmica

Através de relações semi-empíricas Bažant descreve as curvas de sorção como uma função definida em dois regimes distintos, a região na qual o concreto está insaturado de água (umidade relativa menor que 1, $h(P, T) \leq 0.96$) e a região super saturada ($h(P, T) \geq 1.04$), além disso define-se uma região de intervalo que interpola linearmente tais valores:

$$w(P, T) = \begin{cases} w_c \left(\frac{w_0}{c} h(P, T) \right)^{\frac{1}{m(T)}} & h(P, T) \leq 0.96 \\ w_{0.96} + (h(P, T) - 0.96) \frac{(w_{1.04} - w_{0.96})}{(1.04 - 0.96)} & 0.96 < h(P, T) < 1.04 \\ (1 + 3 \epsilon^v) \frac{n}{v} & 1.04 \leq h(P, T) \end{cases} \quad (2.7)$$

Onde na região insaturada ($h(P, T) \leq 0.96$) w_c é a quantidade de cimento em kg por m^3 de concreto, w_0 é a quantidade inicial de água em kg por m^3 de concreto e $\frac{1}{m(T)}$ é uma correlação empírica que envolve a dependência da tensão

superficial da água com a temperatura, bem como quaisquer erros experimentais das medidas e das simplificações realizadas.

Segundo Bažant, tal correlação foi obtida a partir de considerações termodinâmicas em um modelo simplificado de um concreto com poros de geometria constante e quantidade de água adsorvida negligenciável. Tal modelo concluiu que a variação da quantidade de água livre nos concretos insaturados segue uma lei de potências até o ponto de saturação.

Na definição das curvas de sorção, no intervalo de saturação, $w_{0.96}$ e $w_{1.04}$ são funções da temperatura dos valores de água livre no sistema em umidades relativas, $h(P, T)$, iguais a 0.96 e 1.04, respectivamente. Observe que tal correlação garante apenas uma continuidade das derivadas da curva de sorção por partes. Tal ponto é abordado por outros autores que desenvolveram formas de forçar tanto a continuidade das curvas de sorção bem como de suas derivadas.

Por fim, na região super saturada, ϵ representa a enquanto n é a porosidade e v é o volume específico da água. Conforme reportado por Bažant, a quantidade de água poderia ser assumida a partir de tabelas com propriedades termodinâmicas da água através do volume dos poros do material e da pressão e temperatura em dado momento, porém, os cálculos usando tal procedimento resultavam pressões da ordem de 1000 atm, muito maiores do que os valores esperados. A explicação para essa divergência vem do fato de que o volume dos poros é uma função crescente da temperatura devido dois efeitos sobrepostos, sendo a desidratação do cimento, o que aumenta o volume dos poros e principalmente a redução da quantidade de água adsorvida nas paredes dos poros o que aumenta o volume livre do sistema.

2.3.1.2 Permeabilidade

O tratamento dado a permeabilidade por Bažant justifica a sua hipótese de que o transporte de água no material se dá por um único fluído que representa o vapor de água, o líquido e a água adsorvida. Isto se dá pelo fato de que, especialmente em temperaturas inferiores a 100°, a capilaridade interna do material não é totalmente contínua apresentando empescoçamentos que controlam a permeabi-

lidade efetiva do material (BAZANT; THONGUTHAI, 1978).

Portanto, em baixas temperaturas (abaixo de 95°) a energia de ativação para a migração de água nas camadas de água adsorvida na região de empescoçamento ($f_2(T)$) e o transporte de umidade nessa região controlam ($f_1(h)$) a permeabilidade do material conforme descrito pela equação 2.8.

$$K(P, T) = \begin{cases} K_0 f_1(h) f_2(T) & T \leq 95 \\ K_0 f_2(95) f_3(T) & T > 95 \end{cases} \quad (2.8)$$

Onde,

$$f_1(h) = \alpha + \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_t}\right)^4} \quad (2.9)$$

e α representa a largura das regiões de empescoçamento como uma função linear da temperatura (sendo que varia de 0.05 em temperatura ambiente e 1 à 95°) e h_t é a umidade de transição (equivalente a 0.75). Além disso, define-se $f_2(T)$ como uma equação do tipo Arhenius:

$$f_2(T) = \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.10)$$

Em temperaturas superiores a 95° ainda considera-se o efeito da energia de ativação para a temperatura de 95° além de se considerar uma função que gere o aumento de duas ordens de grandeza na permeabilidade decorrente da transição do regime regido pela energia de ativação do transporte de água adsorvida na região do pescoço para um controlado pela viscosidade da mistura de água líquida e vapor de água conforme descreve $f_3(T)$:

$$f_3(T) = \exp \left(\frac{T - 95}{0.881 + 0.214 (T - 95)} \right) \quad (2.11)$$

Onde as constantes numéricas foram determinadas pela interpolação de dados experimentais.

Considerando as variáveis dependentes da temperatura e pressão, a quantidade de água químicamente ligada liberada vem da interpolação de dados experimentais de ensaios termogravimétricos realizados em amostras pré secadas. Com o sistema de equações parciais diferenciais, e as propriedades dos materiais, define-se uma geometria e condições de contorno, escolhe-se um método numérico tendo assim resultados dos campos de pressão e temperatura em função do tempo. Bažant também trouxe contribuições no desenvolvimento de adequações da metodologia dos elementos finitos o que ampliava a performance dos programas computacionais.

Nos anos seguintes, diferentes autores desenvolveram e ampliaram as capacidades do modelo de Bažant tanto nas mesmas aplicações previamente abordadas quanto em outras áreas como a de secagem de concretos refratários.

2.3.2 Modelos derivados de Bažant

A presente seção introduz apenas superficialmente os modelos derivados dos trabalhos de Bažant, portanto questões específicas estão fora do escopo desta seção. Para maiores detalhes referencia-se aos trabalhos dos respectivos autores. Tal decisão justifica-se pelo fato de que nesta parte busca-se traçar uma visão geral do desenvolvimento dessa área, além disso aspectos dos modelos utilizados serão mais detalhados na seção Materiais e Métodos.

2.3.2.1 Modelo de Gong

O modelo utilizado no presente trabalho baseia-se no modelo de Gong (GONG; MUJUMDAR, 1995) que por sua vez é extremamente similar ao de Bažant distinguindo-se apenas pelas propriedades utilizadas e condições de controlo empregadas uma vez que a aplicação do modelo visa a simulação da secagem de concretos refratários. Tal modelo será descrito em maiores detalhes na seção 3.

2.3.2.2 Modelos de Gawin

O modelo de Gawin(GAWIN; MAJORANA; SCHREFLER, 1999) foi resultado da intensa interação de distintos grupos de pesquisas Europeus dentro do

escopo do projeto Eurocode (NARAYANAN; BEEBY, 2005) que visa a melhoria da segurança de estruturas da construção civil sujeitas a incêndios.

O modelo de Gawin diferentemente do de Bažant considera o fluxo multi-fásico dentro do material separando o balanço da massa em balanço de ar, vapor de água e água líquida. Além disso, propriedades como condutividade térmica, densidade e calor específico são considerados como funções da temperatura e/ou da pressão.

Por fim, além dos aspectos termohídricos engloba-se o efeito termomecânico resultando no modelo termohigromecânico que prevê os estados de tensão bem como o desenvolvimento de danos no material sujeito à altas temperaturas.

Como um contraponto, tal modelo se torna altamente complexo com baixo apelo tecnológico para a simulação de sistemas distintos uma vez que para um único material mais de 50 parâmetros precisam ser medidos e/ou estimados.

2.3.2.3 Modelos de Davie

O modelo de Davie é similar ao de Gawin se diferenciando pelo fato de que utiliza um modelamento termomecânico mais simplista além de simplificar o modelo ao descartar a influência do transporte de energia por convecção no material.

2.3.2.4 Modelo de Beněs

Beněs et al desenvolveram análises numéricas trazendo desenvolvimentos do ponto de vista matemático como a confirmação de que tal problema matemático de fato apresenta uma solução única e real (BENEŠ; ŠTEFAN; ZEMAN, 2013). Entretanto o modelo em questão é mais simplista similar ao do Gong com a única diferença de que engloba a contribuição do calor de desidratação necessário para liberar a água fisicamente ligada às fases do cimento.

2.3.2.5 Modelo de Fey

Por fim o modelo de Fey (FEY *et al.*, 2016) é o mais recente trabalho referente à secagem de materiais refratários. É um modelo intermediário ao de Gawin e do Bažant no sentido de que é multifásico porém não considera os efeitos termomecânicos. Sua maior contribuição é portanto em relação às análises e metodologias propostas em como otimizar a curva de secagem baseado nos resultados da simulação.

A Tabela 2.3.2.5 resume a comparação dos modelos derivados do modelo de Bažant.

Modelo		Gong	Benes	Fey	Tenchev	Gawin
Geral	Fases Consideradas	g	g	s + l + g	s + l + g	s + l + g
	Número de componentes no gás	1	1	2	2 ($P_g = P_l$)	2
	Número de fases de água	1	1	3	3	3
	Dimensões	1D	2D/3D	1D/2D	1D/2D	1D/2D
Térmico	Condução de calor ($\nabla \cdot (k\nabla T)$)	S	S	S	S	S
	Convecção de calor ($C_w K/g\nabla P \cdot \nabla T$)	S	S	S	N	S
	Calor latente de vaporização/condensação (C_a)	S	S	S	S	S
	Calor latente de desidratação (h_d)	N	S	S	S	S
Hídrico	Difusão de vapor de água ($\nabla \cdot (D\nabla w)$)	N	N	S	S	S
	Advecção de fluídos ($\nabla \cdot (K/g\nabla P)$)	S	S	S	S	S
	Água fisicamente ligada	N	N	N	S	S
	Água liberada por desidratação (dwd/dt)	S	S	S	S	S
	Água liberada decorrente da mudança de fases	N	N	S	S	S
Químico	Desidratação	N	N	N	N	S
Mecânico	Degradação da rigidez induzida pela temperatura	N	N	N	N	S
	Degradação da regidez induzida pela solicitação mecânica	N	N	N	S	S
	Tensões residuais	N	N	N	S	S
	Tensões térmicas transientes	N	N	N	S	S

Tabela 2 – Comparaçao dos modelos derivados de Bažant.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho busca propor um modelo numérico capaz de prever os perfis de temperatura e pressão no interior de uma amostra de concreto refratário sujeito ao aquecimento. Para tanto é fundamental o uso de experimentos para a obtenção das propriedades necessárias ao modelo bem como ensaios que permitam a validação do mesmo. Assim, a presente seção apresenta o levantamento das características necessárias ao modelamento bem como os testes para validação do modelo. Além disso no Apêndice A há uma seção específica (Seção A) que descreve o modelo matemático bem como a sua implementação em Python usando o pacote FEniCS. É porém de fundamental importância determinar uma composição que será utilizada e modelada, e portanto é a seção que inicia o presente capítulo.

3.1 Composição de Concreto Refratário Aluminoso

3.2 Caracterização Experimental

As propriedades fundamentais para o modelo são

- Permeabilidade (κ)
- Condutividade Térmica (λ)
- Densidade (ρ)
- Calor Específico (C_p)
- Água liberada por desidratação (w_d)

Além disso, as curvas de sorção isotérmica também se faz necessária, porém, devido a ampla dificuldade em mensurá-la, o presente trabalho adotará a curva padrão para concretos refratários reportada por Gong et al(GONG; MUJUMDAR, 1995). Além de tais propriedades ensaios de Porosidade Aparente (n_a),

e de Resistência Mecânica também foram realizados para avaliar a suas relações com as propriedades obtidas.

3.2.1 Porosidade e Densidade Aparente

A porosidade e a densidade aparente dos materiais foram obtidas através do método de imersão usando o princípio de Arquimedes em corpos de prova tratados previamente a temperaturas de 30°C, 110°C, 150°C e 200°C, 250°C e 350°C. Devido a possibilidade de hidratação do cimento, o fluído de imersão utilizado foi querosene (conforme recomendado pela norma ASTM C 830) e os valores de porosidade aparente, n_a e de densidade aparente, ρ , foram calculados conforme as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$n_a(\%) = 100 \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \quad (3.1)$$

$$\rho = \frac{P_s}{P_s - P_i} \rho_f \quad (3.2)$$

Onde P_u é o peso a úmido, P_s é o peso da amostra submerso no fluído, P_i é o peso da amostra a seco e ρ_f é a densidade do fluído (no caso a densidade da querosene, $\rho_{hf} = 820 \text{ Kg/m}^3$). Cada valor foi obtido através da média de 5 amostras distintas.

3.2.2 Permeabilidade

A permeabilidade dos materiais é uma medida da quantidade relativa dos poros abertos intercomunicantes no interior de uma amostra. Para tanto, uma forma de medi-la é através da velocidade de um fluído dado uma determinada queda de pressão entre as faces de uma amostra. No presente modelo se faz necessário obter a permeabilidade em diferentes temperaturas e portanto assume-se que a microestrutura do material pode ser aproximada pelo seu estado após um tratamento térmico em determinada temperatura, sendo a medida feita em temperatura ambiente, seguindo a Norma ASTM C577. As medidas são obtidas pela média de 3 amostras de formato cilíndrico com raio de 35mm e espessura de

25mm. Para a vedação do sistema se utiliza silicone além de um O-ring de borracha. O esquema é apresentado na Figura 5. O modelo utiliza a condutividade hidráulica que é obtida a partir da constante de permeabilidade Darciana (k_1) que representa as perdas de energia viscosa a baixas velocidades do ar. A medida porém também permite a medição do parâmetro k_2 devido a não linearidade da velocidade, caracterizada pela equação de Forchheimer, 3.3. Este segundo parâmetro diz respeito a perda de energia cinética a altas velocidades.

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2 P L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3.3)$$

Onde P_e e P_s são as pressões absolutas na entrada e na saída da amostra medidas em atm, P é a pressão a uma determinada vazão de ar, L é a espessura da amostra em mm, μ é a viscosidade do ar medida em Pa s, ρ é a densidade do ar g/cm³ e v_s é a velocidade do fluido em m/s.

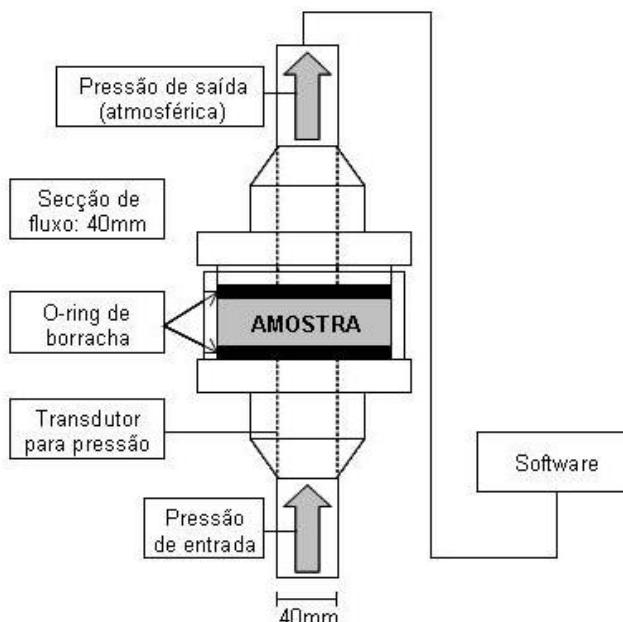


Figura 5 – Esquema de montagem do ensaio da medida de permeabilidade.

3.2.3 Resistência Mecânica

A resistência mecânica foi obtida através do ensaio de flecão em 3 pontos no mesmo intervalo de temperaturas usado para a obtenção da porosidade e densidade aparente, sendo realizados de acordo com a norma ASTM C133 utilizando 5 corpos de prova no formato de paralelepípedos com dimensões de 25 x 25 x 150 mm³. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios mecânicos universal (MTS, Modelo 810, USA) usando uma taxa de carregamento constante de 12.9 N.s⁻¹. O módulo de ruptura (σ_f) foi calculado pela Equação 3.4.

$$\sigma_f = \frac{3 P L}{2 b d^2} \quad (3.4)$$

Onde P , é a carga de ruptura medida em N, L é a distância entre os apoios, fixa em 127 mm; b é a largura e d , a altura do corpo de prova, sendo todas as distâncias medidas em mm.

3.2.4 Termogravimetria (TGA)

Um dos principais ensaios para a simulação do processo de explosão durante o processo de secagem em escala laboratorial é o ensaio de termogravimetria. O sistema consiste em um forno com uma balança acoplada onde se mede a temperatura da amostra e do forno além da evolução do peso de uma amostra cilíndrica com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Os corpos são aquecidos após cura a 30°C por 24 horas. Foram utilizadas taxas de aquecimento constantes de 2°C.min⁻¹, 5°C.min⁻¹ e 20°C.min⁻¹ no intervalo de 30°C e 800°C. A perda de massa e sua taxa temporal foram obtidas através das Equações 3.5 e 3.6.

$$W = \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) 100 \quad (3.5)$$

$$DTG = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (3.6)$$

Onde M_0 é a massa inicial da amostra, M é a massa observada num instante t , e M_f corresponde à massa final da amostra (todas medidas em gramas).

W é a perda de massa percentual, enquanto DTG é a taxa de perda de massa (medida em $\%.min^{-1}$). A Figura 6 apresenta o esquema de montagem do ensaio de termogravimetria.

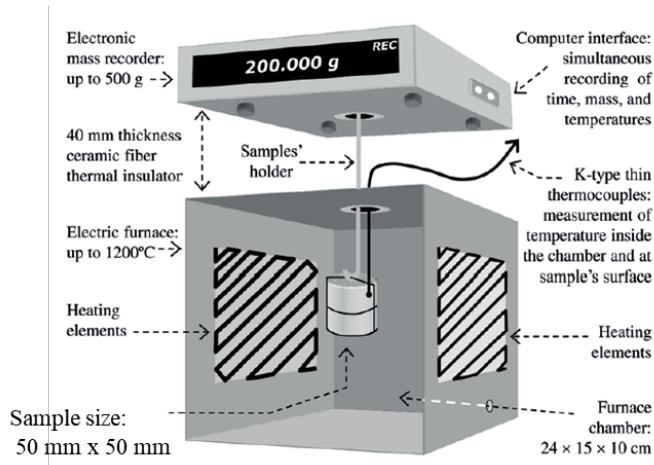


Figura 6 – Esquema de montagem do ensaio de termogravimetria.

3.2.5 Condutividade Térmica e Calor Específico

A condutividade térmica é obtida através do método do fio quente (com a configuração dos fios paralelos) através do equipamento Netzsch TCT 426. A medição se dá em um sistema de 3 tijolos com mesma composição dispostos um sobre os outros. Entalhes de 0.4mm são realizados nos tijolos usando uma retífica modelo Ferdimat T42 a fim de acomodar os fios do termopar.

A técnica obtém o valor de condutividade através de uma estimativa baseada no tempo em que o calor gerado pelo fio quente (FQ) devido ao efeito Joule leva para ser percebido no termopar da amostra (T_a) em uma condição de equilíbrio térmico entre o conjunto de tijolos e o forno (através da medida de um termopar de referência T_r). Tal ensaio permite a obtenção do calor específico através da medida de difusividade térmica do material. A Figura 7 apresenta o *layout* do ensaio.

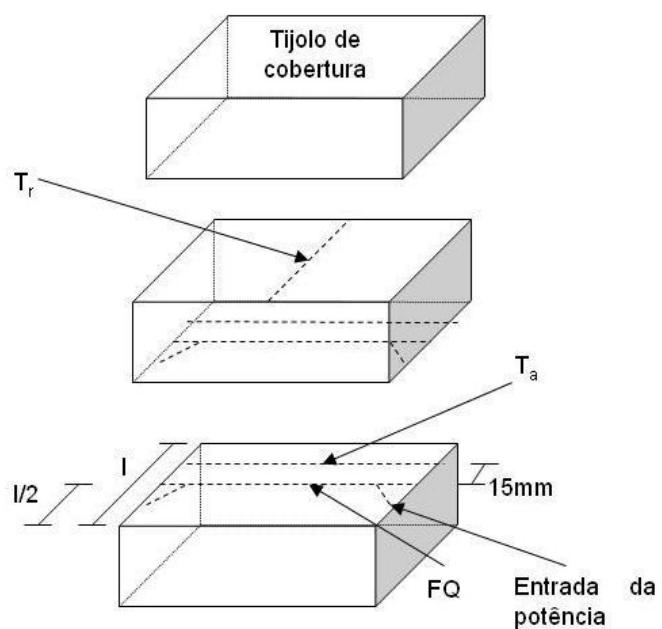


Figura 7 – Esquema de montagem do ensaio da técnica de fio quente para obtenção da condutividade térmica e calor específico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades

As propriedades do material necessários para a simulação são a condutividade térmica, o calor específico, a densidade, a permeabilidade e a água quimicamente ligada, conforme apresentadas na Figura 8.

A condutividade térmica decaí conforme a temperatura aumenta. Tal comportamento pode ser aproximado por um polinômio de terceiro grau. Este comportamento justifica-se pelo aumento da frequência de oscilações dos átomos, o que diminui o caminho livre médio dos fônons que são os principais transportadores de energia térmica até aproximadamente 800°C quando o transporte por radiação começa a predominar (PELISSARI *et al.*, 2017). A densidade é reduzida devido a liberação da água físicamente adsorvida, bem como a água quimicamente ligada. Outro efeito provável é a conversão de fases menos densas do cimento aluminoso hidratado em fases de maior densidade, o que amplia a porosidade do material. O calor específico foi calculado a partir da medida de difusividade térmica, $\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p}$, e portanto não é apresentado o desvio associado. Por fim, a permeabilidade do material apresenta um desvio padrão muito elevado, e isto reflete no baixo valor de r^2 (aqui uma possível solução seria aumentar o grau do polinômio, porém, seria o equivalente a realizar um *overfitting* uma vez que estaríamos inserindo no modelo um comportamento que pode ser apenas o produto do erro da medida (RASCHKA; MIRJALILI, 2017)).

Na Figura 9 a curva de liberação de água quimicamente ligada é apresentada. Sua medição é realizada a partir do ensaio de TGA realizado em amostras previamente secas à 110°C por 24 horas. Tal abordagem deve ser considerada cuidadosamente uma vez que sua precisão precisa ser investigada mais a fundo. Uma possível problemática envolvida nessa maneira de medir a água de desidratação é a formação de fases específicas durante a secagem a 110°C, que não estariam presentes em uma secagem do material apenas curado.

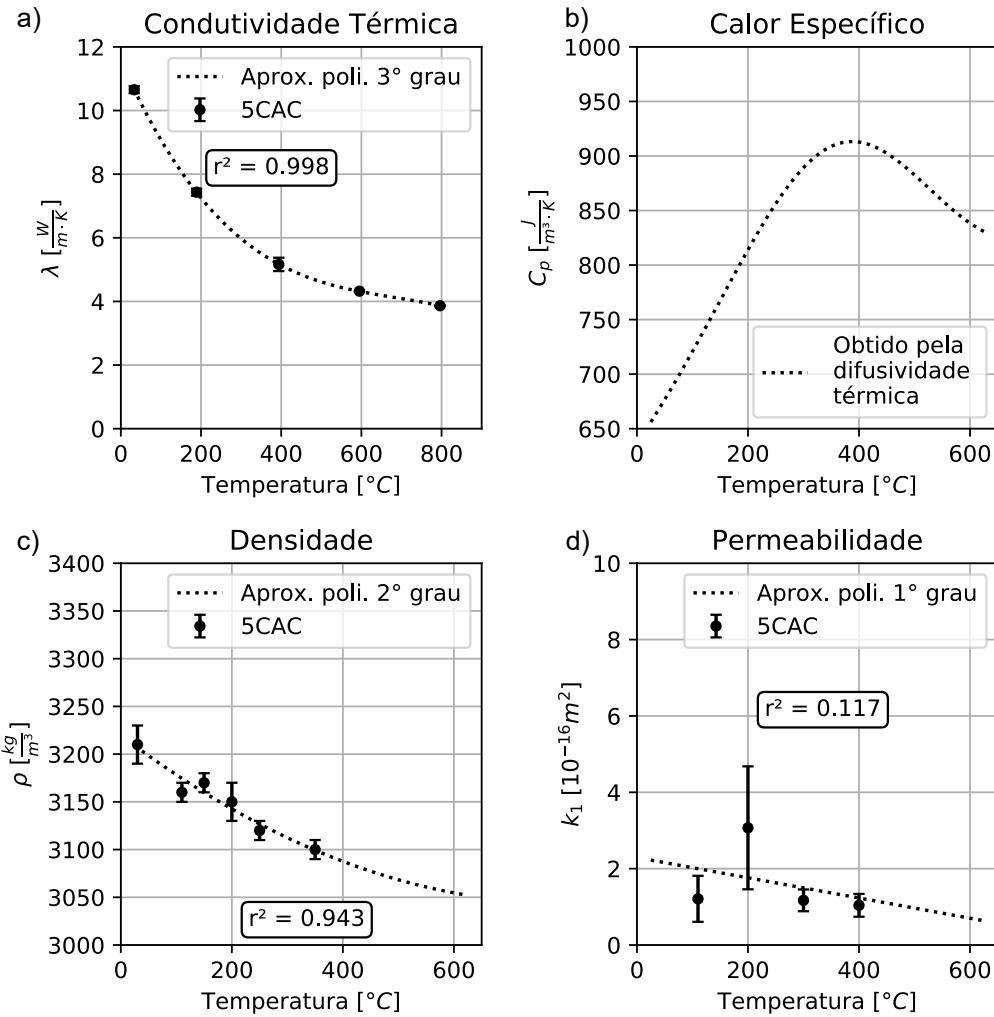


Figura 8 – Caracterização da composição de concreto refratário utilizado no presente estudo, (a) condutividade térmica, (b) calor espécífico, (c) densidade e permeabilidade (d).

Uma última propriedade fundamental para o modelo são as curvas de sorção isotérmicas que representam a quantidade de água evaporável (líquida e adsorvida) no material. Tais medidas são complexas e segundo Baroghen-Bouny REF, para se ter medidas confiáveis o método de medida deve ser o método estacionário com soluções salinas para controle de umidade relativa. Tais ensaios podem demorar meses até se atingir uma massa de água adsorvida constante no

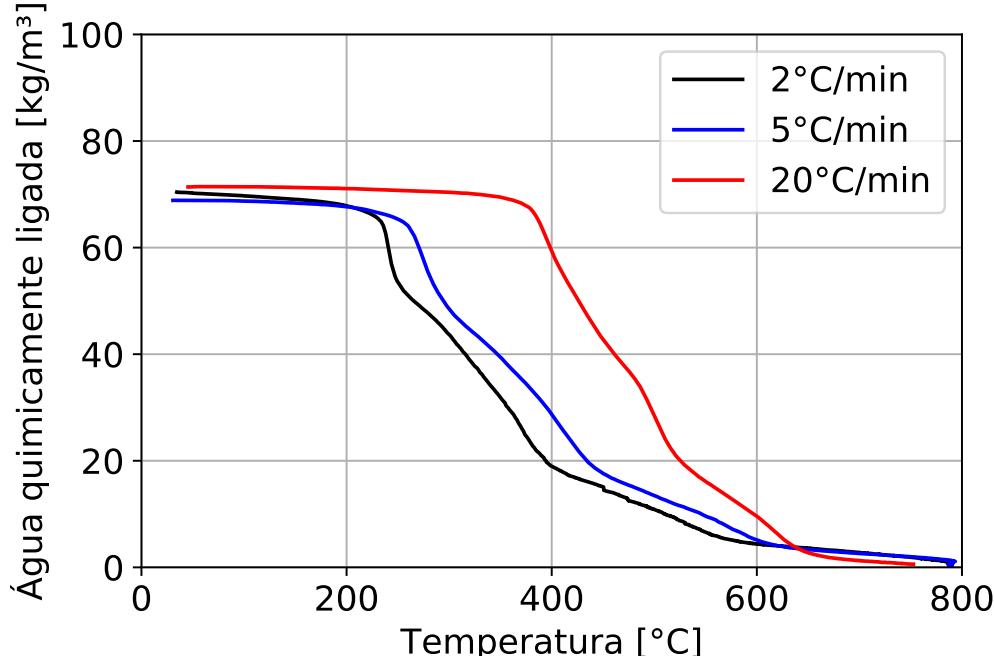


Figura 9 – Água quimicamente ligada por m^3 de concreto.

material. Além da restrição de tempo, há uma notável hesitância quando comparado os comportamentos de sorção e adsorção que devem ser levados em conta na medida. Como alternativa, há o uso do método dinâmico de sorção de vapor, utilizado por Fey et al (FEY et al., 2016), cuja validade das medidas é limitado até 75% de umidade relativa.

Assim a metodologia adotada no presente trabalho foi utilizar as próprias curvas adotadas por Bažant, porém, corrigindo os valores de água de saturação a temperatura ambiente por metro cúbico de concreto, $w_0 = \psi_0 = 0.0393 \rho_l$ e a quantidade de cimento por metro cúbico de concreto, $w_c = 0.05 \rho_c$.

4.2 Ensaios para Benchmarking

Teste 2

4.3 *Benchmark* do modelo

Teste 3

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões do projeto

5.2 Trabalhos futuros

O presente projeto pode ser encarado como uma experiência de sucesso, o objetivo geral de se obter um modelo monofásico com baixo número de parâmetros capaz de ser validade através do ensaio de TGA foi atingido, bem como os objetivos específicos. Por outro lado, a baixa precisão quando comparado aos resultados experimentais revelam a existência de novos desenvolvimentos que no contexto do atual projeto não foram abordados. São eles:

- Medidas experimentais das curva de sorção isotérmica;
- Propor um método de problema-inverso para obtenção da estimativa das curvas de sorção;
- Consideração de diversas camadas de materiais distintos;
- Implementação da formulação variacional para o problema mecânico;
- Realização de ensaios de TGA com amostras de diferentes tamanhos para considerar o efeito do volume da amostra;
- Reprodução dos ensaios de PTS (amostra aquecida unidimensionalmente com sensores de pressão, temperatura e medida da massa da amostra) e comparação com os dados de TGA;
- Estudo da presença de aditivos como fibras poliméricas e sua simulação em mesoescala;
- Acoplamento da um sistema controlador PID para a obtenção das curvas de sorção otimizadas para a redução da pressão gerada durante a secagem.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAHMAN, A. K.; AHMED, G. N. Computational Heat and Mass Transport in Concrete Walls Exposed To Fire. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, v. 29, n. 4, p. 373–395, 1996. ISSN 1040-7782. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10407789608913798>>. Citado na página 18.

AGC. *Drying methods for monolithic refractories*. [S.I.], 2016 (acessado Março 13, 2019). Disponível em: <<https://www.agcc.jp/Portals/0/images/en/core/alumi/about/methodDrying.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas xiii e 14.

BAZANT, Z. Thermal effects, creep and nonlinear responde of concrete reactor vessels. 1978. Citado na página 17.

BAŽANT, Z. P.; CHERN, J.-C.; THONGUTHAI, W. Finite element program for moisture and heat transfer in heated concrete. *Nuclear Engineering and Design*, Elsevier, v. 68, n. 1, p. 61–70, 1982. Citado na página 17.

BAZANT, Z. P.; THONGUTHAI, W. Pore pressure and drying of concrete at high temperature. *ASCE J Eng Mech Div*, American Society of Civil Engineers (ASCE), v. 104, n. 5, p. 1059–1079, 1978. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 21.

BAZANT, Z. P.; THONGUTHAI, W. Pore pressure in heated concrete walls: theoretical prediction. *Magazine of Concrete Research*, ICE Publishing Ltd., v. 31, n. 107, p. 67–76, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.

BENEŠ, M.; ŠTEFAN, R.; ZEMAN, J. Analysis of coupled transport phenomena in concrete at elevated temperatures. *Applied Mathematics and Computation*, v. 219, n. 13, p. 7262–7274, 2013. ISSN 00963003. Citado na página 23.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, Elsevier, v. 1, p. 1–18, 2006. Citado na página 10.

BORDIGONI, M.; CATTIER, F. *Steel Intensity as a Dynamic Function of Economic Growth*. International Association for Energy Economics, 2016. Disponível em: <<https://www.iaee.org/proceedings/article/13543>>. Citado na página 9.

BUNDESEN, L. Q. Biography of zdeněk p. bažant. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 101, n. 37, p. 13397–13399, 2004. Citado na página 17.

COBANE, I. *Explosive Spalling of Low Cement Castable Refractories - A Dryout Service Company's Experiences, Observations and Recommendations*. 2015. Disponível em: <http://www.hotwork.com/wp-content/uploads/2015/12/Technical_Paper_IRE.pdf>. Acesso em: 17 de Março de 2019. Citado 2 vezes nas páginas xiii e 4.

DAVIE, C. T.; PEARCE, C. J.; BIĆANIĆ, N. Coupled Heat and Moisture Transport in Concrete at Elevated Temperatures—Effects of Capillary Pressure and Adsorbed Water. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, v. 49, n. 8, p. 733–763, 2006. ISSN 1040-7782. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10407780500503854>>. Citado na página 18.

DAVIE, C. T.; ZHANG, H. L.; GIBSON, A. Investigation of a continuum damage model as an indicator for the prediction of spalling in fire exposed concrete. *Computers and Structures*, Elsevier Ltd, v. 94-95, p. 54–69, 2012. ISSN 00457949. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruc.2011.12.002>>. Citado na página 18.

DOBROTă, G.; CăRUNTU, C. THE ANALYSIS OF THE CORRELATION BETWEEN THE ECONOMIC GROWTH AND CRUDE STEEL PRODUCTION IN THE PERIOD. *METALURGIJA*, v. 52, p. 425–428, 2013. ISSN 0543-5846. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/0c15/d3fe3cd6b23608194a6507d72814531e8528.pdf>>. Citado na página 9.

FEY, K. G. et al. Experimental and numerical investigation of the first heat-up of refractory concrete. *International Journal of Thermal Sciences*, Elsevier Masson SAS, v. 100, p. 108–125, 2016. ISSN 12900729. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.09.010>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 24 e 35.

GAWIN, D.; MAJORANA, C. E.; SCHREFLER, B. A. Numerical analysis of hygrol thermal behaviour and damage of concrete at high temperature. *Mechanics of Cohesive-frictional Materials*, v. 4, n. 1, p. 37–74, 1999. ISSN 10825010. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 22.

GAWIN, D.; PESAVENTO, F.; SCHREFLER, B. A. Modelling of hygro-thermal behaviour of concrete at high temperature with thermo-chemical and mechanical material degradation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 192, n. 13-14, p. 1731–1771, 2003. ISSN 00457825. Citado na página 18.

GAWIN, D.; PESAVENTO, F.; SCHREFLER, B. A. Modelling of deformations of high strength concrete at elevated temperatures. *Materials and Structures*, v. 37, n. 4, p. 218–236, 2004. ISSN 1359-5997. Citado na página 18.

GLOBAL Refractories: Facing the next production revolution - Asociacion Nacional de Fabricantes de Productos Refractarios, Materiales y Servicios Afines. Disponível em: <<http://www.anfre.com/global-refractories-facing-the-next-production-revolution/>>. Citado 2 vezes nas páginas xiii e 10.

GONG, Z. X.; MUJUMDAR, A. S. The influence of an impermeable surface on pore steam pressure during drying of refractory concrete slabs. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 38, n. 7, p. 1297–1303, 1995. ISSN 00179310. Citado 4 vezes nas páginas 18, 22, 27 e 45.

GONG, Z. X.; SONG, B.; MUJUMDAR, A. S. Numerical Simulation of Drying of Refractory Concrete. *Drying Technology*, v. 9, n. 2, p. 479–500, 1991. ISSN 0737-3937. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373939108916677>>. Citado na página 18.

GROWTH in the Refractories Industry | 2017-03-01 | Ceramic Industry. Disponível em: <<https://www.ceramicindustry.com/articles/96135-growth-in-the-refractories-industry>>. Citado na página 6.

LI, Y.; TAN, K. H.; YANG, E.-H. Synergistic effects of hybrid polypropylene and steel fibers on explosive spalling prevention of ultra-high performance concrete at elevated temperature. *Cement and Concrete Composites*, Elsevier, v. 96, p. 174–181, 2019. Citado na página 15.

LUIKOV, A. V. Heat and mass transfer in capillary-porous bodies. In: *Advances in heat transfer*. [S.I.]: Elsevier, 1964. v. 1, p. 123–184. Citado na página 16.

MARTYNENKO, O. On the centennial of av luikov. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Springer, v. 83, n. 4, p. 667–673, 2010. Citado na página 16.

NARAYANAN, R.; BEEBY, A. *Designers' Guide to EN 1992-1-1 and EN 1992-1-2. Eurocode 2: Design of Concrete Structures: General Rules and Rules for Buildings and Structural Fire Design*. [S.I.]: Thomas Telford London, UK, 2005. Citado na página 23.

NET-ZERO emissions energy systems. *Science (New York, N.Y.)*, American Association for the Advancement of Science, v. 360, n. 6396, p. eaas9793, jun 2018. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29954954>>. Citado na página 6.

- ORTEGA, F. d. S. *et al.* Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. *Cerâmica*, Associação Brasileira de Cerâmica, v. 43, n. 283-284, p. 185–191, dec 1997. ISSN 0366-6913. Citado na página 12.
- PELISSARI, P. I. *et al.* Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications. *Ceramics International*, Elsevier, v. 43, n. 16, p. 13356–13363, 2017. Citado na página 33.
- PESAVENTO, F. Modelling of hydro-thermo-chemo- mechanical phenomena in building materials Modelling of hydro-thermo-chemo-mechanical phenomena in building materials. n. September 2015, 2013. Citado na página 18.
- Python Software Foundation. *Python*. Disponível em: <<http://www.python.org>>. Citado na página 8.
- RASCHKA, S.; MIRJALILI, V. *Python machine learning*. [S.I.]: Packt Publishing, 2017. 5-12 p. Citado na página 33.
- RAVAZZOLO, F.; VESPIGNANI, J. L. World steel production: A new monthly indicator of global real economic activity. *SSRN Electronic Journal*, jun 2017. ISSN 1556-5068. Disponível em: <<https://www.ssrn.com/abstract=2992983>>. Citado na página 9.
- SCHACHT, C. *Refractories Handbook*. CRC Press, 2004. (Mechanical engineering). ISBN 9780203026328. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=8ol2plVDQxUC>>. Citado 4 vezes nas páginas xv, 10, 11 e 12.
- SQUILLACOTE, A. H. *et al.* *The paraview guide*. [S.I.]: Kitware Clifton Park, NY, 2007. v. 366. Citado na página 54.
- INFACON XIV. *RHI Refractory Solutions - a Reliable Partner for the Ferroalloys Industry*. Citado 2 vezes nas páginas xiii e 5.

APÊNDICE A – CÓDIGO EM PYTHON

O presente trabalho baseia-se no modelo de Bažant 2.3.1, assim a presente seção tem como objetivo apresentar a implementação do problema matemático através da plataforma FEniCS. Para tanto, é definida um caso a ser simulado, escolhe-se a geometria e as condições de contorno para melhor representar o problema físico. Em seguida é derivado o sistema de equações parciais diferenciais em sua forma forte, este é então convertido em sua forma fraca a qual é alimentada ao FEniCS e então realiza-se os cálculos. Finalmente o script é apresentado e a rotina de pós processamento definida.

A.1 Caso Ilustrativo

O caso a ser simulado é uma seção transversal em 2 dimensões de uma parede de concreto refratário com espessura de 25 centímetros sujeita ao aquecimento por uma chama pelo seu lado esquerdo. A temperatura da chama é definida por uma curva de secagem que consiste em duas regiões de aquecimento separadas por um patamar de 5 horas. Do outro lado da parede há o meio ambiente com uma determinada temperatura fixa T_{en} . Assume-se que o transporte de massa se dá através de uma lei linear similar a Lei de Resfriamento de Newton. As faces superior e inferior da seção a ser simulada são consideradas adiabáticas resultando em planos de simetria. O setup pode ser visto na Figura 10. A Tabela 3 resume as condições de contorno e as propriedades fictícias utilizadas.

A permeabilidade, (K), é retirada do modelo de Bažant, que também é utilizada pelo trabalho de Gong. Já a sorção isotérmica (w) é adaptada de 2.7

Tabela 3 – Simulação do caso ilustrativo

Discretização no espaço e no tempo	
Espessura da parede	$L_x = 25\text{cm}$
Tempo simulado	$t = 25\text{h}$
Número de elementos em x	$n_x = 50$
Número de elementos em y	$n_y = 20$
Incremento de tempo	$\Delta t = 15\text{s}$
Condições Iniciais	
$T(x, y, t = 0)$	25°C
$P_v(x, y, t = 0)$	2850N m^{-2}
Condições de Contorno	
$T(x = 0, y, t)$	$T_{HUC}(t)$
$\frac{\partial T}{\partial x} \Big _{x=L_x, y, t}$	$h(T - T_{en})$
$\frac{\partial T}{\partial y} \Big _{x, y=0, t}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y} \Big _{x, y=L_y, t}$	0
$\frac{\partial P_v}{\partial x} \Big _{x=0, y, t}$	$h_m(P_v - P_{v,en})$
$\frac{\partial P_v}{\partial x} \Big _{x=L_x, y, t}$	$h_m(P_v - P_{v,en})$
$\frac{\partial P_v}{\partial y} \Big _{x, y=0, t}$	0
$\frac{\partial P_v}{\partial y} \Big _{x, y=L_y, t}$	0
Propriedades	
Condutividade térmica do concreto refratário, λ	$7\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Densidade do concreto refratário, ρ	2200Kg m^{-3}
Calor específico do concreto refratário, C_p	$1100\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Curvas de Sorção Isotérmica, w	Equation A.1
Permeabilidade, K	Equation 2.8
Permeabilidade inicial, K_0	10^{-12}m s^{-1}
Calor específico da água, C_w	$4100\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Coeficiente de transferência de calor, h	$1\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
Coeficiente de transferência de calor, h_m	$1 \cdot 10^{-6}\text{s m}^{-1}$
Temperatura ambiente, T_{en}	25°C
Pressão Parcial de vapor de água, $P_{v,en}$	2850N m^{-2}
Quantidade de cimento por Kg de concreto, w_c	300Kgm^{-3}
Quantidade de água inicial por Kg de concreto, w_0	100Kgm^{-3}

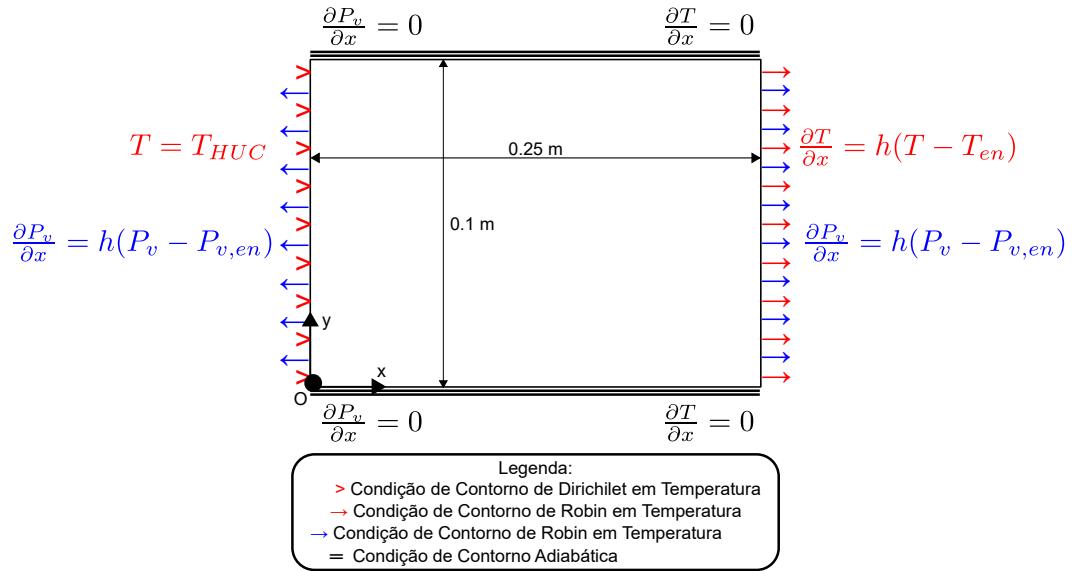


Figura 10 – Esquema do caso ilustrativo apresentando as dimensões e condições de contorno aplicadas.

conforme descrito por Gong e representado pela Equação A.1.

$$w(P, T) = \begin{cases} w_c \left(\frac{w_0}{c} \phi(P, T) \right)^{\frac{1}{m(T)}} & \phi(P, T) \leq 0.96 \\ w_{0.96} + (\phi(P, T) - 0.96) \frac{(w_{1.04} - w_{0.96})}{(1.04 - 0.96)} & 0.96 < \phi(P, T) < 1.04 \\ w_c \left[0.037(\phi - 1.04) + 0.3335 \left(1 - \frac{T^2}{3.6 \cdot 10^5} \right) \right] & 1.04 \leq \phi(P, T) \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

O uso de tal versão se justifica pois a equação é ajustada para a microestrutura de um concreto refratário (GONG; MUJUMDAR, 1995) e ao não utilizar da porosidade, apresenta uma maior simplicidade de uso. Provado das propriedades apresentadas na Tabela 3, da geometria e das condições iniciais e de contorno, basta definir o sistema de equações a ser resolvido.

A.2 Sistema de Equações

Problemas de caráter transiente são modelos matemáticos cujas variáveis de resposta dependem do tempo. A solução de tais problemas através de mode-

los numéricos implica em uma discretização no tempo e no espaço. Há inúmeras estratégias para tal tarefa, porém no presente trabalho se utilizará de uma discretização espacial a partir de elementos finitos e temporal a partir de diferenças finitas.

Conforme já apresentado na Seção 2.3.1, a formulação se baseia no balanço de massa e energia dos fluxos de uma quantidade denominada umidade que representa tanto a água líquida livre, adsorvida e o vapor de água. A forma forte do sistema é composta pelas equações de balanço derivadas de 2.5 e 2.6, pelas condições iniciais e de contorno.

A.2.1 Forma Forte

No presente modelo as variáveis independentes escolhidas são a temperatura T e a pressão nos poros, P_v . A apresentação da formulação do problema em sua forma forte será descrito levando em consideração funções não explícitas das variáveis independentes a fim de simplificar as expressões matemáticas.

Substituindo as Equações 2.1, 2.3 nas Equações 2.5 e 2.6 obtém-se o problema em sua forma forte:

Equações de Conservação:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{K}{g} \nabla P_v \right) + \frac{\partial w_d}{\partial t} \text{ in } \Omega \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = C_a \frac{\partial w}{\partial t} + C_w \frac{K}{g} \nabla P_v \cdot \nabla T + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \text{ in } \Omega \quad (\text{A.3})$$

Condição de contorno de Dirichlet:

$$T(0, y, t) = T_{HUC}(t) \text{ in } \Gamma_D \quad (\text{A.4})$$

Condições de contorno de Neumann:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L_x, y, t} = (T - T_{en}) \text{ in } \Gamma_{N, T_{env}} \quad (\text{A.5})$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{x,y=0,t} = \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{x,y=L_y,t} = 0 \text{ in } \Gamma_{N,adi} \quad (\text{A.6})$$

$$\left. \frac{\partial P_v}{\partial x} \right|_{x=0,y,t} = \left. \frac{\partial P_v}{\partial x} \right|_{x=L_x,y,t} = h_m (P_v - P_{v,en}) \text{ in } \Gamma_{N,P_{env}} \quad (\text{A.7})$$

$$\left. \frac{\partial P_v}{\partial y} \right|_{x,y=0,t} = \left. \frac{\partial P_v}{\partial y} \right|_{x,y=L_y,t} = 0 \text{ in } \Gamma_{N,adi} \quad (\text{A.8})$$

Deve-se salientar que as derivadas temporais das curvas de sorção são obtidas a seguir como função das derivadas parciais das variáveis independentes. Tal abordagem permite expressar o problema em termos mais simples.

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial w}{\partial P_v} \frac{\partial P_v}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

Além disso, as derivadas temporais das variáveis independentes são aproximadas por diferenças finitas anteriores conforme descrito pelas Equações A.10 e A.11.

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = \frac{P_v - P_v^n}{\Delta t} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T - T^n}{\Delta t} \quad (\text{A.11})$$

Por fim, as derivadas parciais das curvas de sorção isotérmica são aproximadas por diferenças finitas centrais, Equações A.12 e A.13.

$$\frac{\partial w}{\partial P_v^n} = \frac{w(P_v^n + \delta P_v^n, T^n) - w(P_v^n - \delta P_v^n, T^n)}{2 \delta} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial w}{\partial T^n} = \frac{w(P_v^n, T^n + \delta T^n) - w(P_v^n, T^n - \delta T^n)}{2 \delta} \quad (\text{A.13})$$

Onde δ é um diferencial numérico com valor $\delta = 0.0001$.

A.2.2 Forma Fraca

A forma fraca é obtida a partir da multiplicação das equações de conservação de massa e de energia pela função teste ψ e subsequente integração sobre o domínio numérico. É utilizada a identidade de Green quando aplicável para se obter a forma fraca final.

$$\int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial t} \psi \, dx = \int_{\Omega} \frac{K}{g} (\nabla P_v \cdot \nabla \psi) \, dx + \int_{\Omega} \frac{\partial w_d}{\partial t} \psi \, dS + \int_{\Gamma_{N,P_{env}}} (P_v \cdot \mathbf{n}) \psi \, in \Omega \quad (A.14)$$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \frac{\partial T}{\partial t} \psi \, dx &= \int_{\Omega} C_a \frac{\partial w}{\partial t} \psi \, dx + \int_{\Omega} C_w \frac{K}{g} \nabla P_v \cdot \nabla T \psi \, dx \\ &\quad + \int_{\Omega} \lambda \nabla T \cdot \nabla \psi \, dx + \int_{\Gamma_{T_{env}}} (T \cdot \mathbf{n}) \psi \, dx \, in \Omega \end{aligned} \quad (A.15)$$

Tal sistema é fornecido à biblioteca FEniCS que converte o sistema de equações parciais diferenciais em um sistema linear de equações baseado nas funções de forma escolhidas. Esse sistema é resolvido iterativamente e o resultado é obtido através dos valores nodais (em cada um dos nós da malha que representa a discretização da geometria do problema) das variáveis de interesse.

A seguir será delineado a estrutura do código apresentando uma clara correlação com cada etapa da descrição matemática.

A.3 Estrutura do script

O script pode ser separado nas seguintes etapas:

- Importação das bibliotecas necessárias
- Definição dos parâmetros de discretização temporal e espacial
- Definição da malha a partir da geometria
- Especificação das condições de contorno

- Definição dos espaços das funções de elementos finitos
- Definição das propriedades dos materiais
- Especificação das condições iniciais
- Descrição do sistema de equações em sua forma fraca
- Loop temporal de resolução das equações e armazenamento dos resultados

Cada uma das etapas serão detalhadas e o código mostrado. O arquivo com todos os comandos é apresentado no Apêndice [REF].

A.3.1 Importação das bibliotecas

Para a simulação, apenas o pacote `dolfin` da biblioteca FEniCS é necessário. O pacote `datetime` é utilizado para contabilizar o tempo decorrido de simulação. Já os pacotes `csv` e `os` são importados para salvar as séries temporais de variáveis de interesse em uma planilha e para gerenciar em qual diretório serão salvos os arquivos, respectivamente.

```
1     from dolfin import *
2     from datetime import datetime
3     import csv
4     import os
```

A.3.2 Definição da discretização

Conforme definido na Tabela 3, a discretização é definida a partir das seguintes variáveis.

```
1     # Time discretization
2     t = 0
3     T_total = 25 * 3600
4     dt = 15
5
```

```

6      # Space discretization
7      lx = 0.25
8      ly = 0.10
9      Nx = 50
10     Ny = 20

```

A.3.3 Definição da malha e das condições de contorno

O pacote FEniCS já vem com uma ferramenta capaz de gerar malhas em geometrias simplistas. Dessa forma, para definir a malha da seção retangular da parede do caso de estudo é simples utilizando apenas a função `RectangleMesh()`. Em seguida, cria-se um objeto que representa as condições de contorno através da função `MeshFunction()`, cujos argumentos definem qual o tipo desse contorno (face interna ou externa), a malha, e a dimensão do contorno (pontos para um domínio unidimensional, curvas para domínios bidimensionais e superfícies para domínios tridimensionais). Por fim, é criada uma classe para cada parede do retângulo. Tais classes são utilizadas para marcar uma bandeira em cada nó que pertence a tais contornos. Por fim é criada uma medida através da função `Measure()` que será utilizada na formulação da forma fraca.

```

1      # Mesh and Boundaries Condition Definitions
2      mesh = RectangleMesh(0.0, 0.0, lx, ly, Nx, Ny)
3
4      # Boundaries
5      boundaries = MeshFunction('size_t', mesh, mesh.topology().dim() - 1)
6      boundaries.set_all(0)
7
8
9      class left(SubDomain):
10          def inside(self, x, on_boundary):
11              return abs(x[0]) < DOLFIN_EPS and on_boundary
12
13
14      class right(SubDomain):
15          def inside(self, x, on_boundary):

```

```

16         return abs(x[0] - lx) < DOLFIN_EPS and on_boundary
17
18
19     class top(SubDomain):
20         def inside(self, x, on_boundary):
21             return abs(x[1] - ly) < DOLFIN_EPS and on_boundary
22
23
24     class down(SubDomain):
25         def inside(self, x, on_boundary):
26             return abs(x[1]) < DOLFIN_EPS and on_boundary
27
28
29     left = left()
30     right = right()
31     top = top()
32     down = down()
33     left.mark(boundaries, 1)
34     right.mark(boundaries, 2)
35     top.mark(boundaries, 3)
36     down.mark(boundaries, 4)
37     ds = Measure("ds", domain=mesh, subdomain_data=boundaries)

```

A.3.4 Definição dos espaços das funções de elementos finitos

Uma vez definida as geometrias do problema, criam-se o espaço da função de elementos finitos onde residem as funções teste e as funções bases que aproximação as variáveis independentes do problema (a temperatura e a pressão). Como o problema é acoplado de maneira forte, o espaço vetorial deverá compreender elementos que aproximem ambas as funções e para tanto cria-se um espaço misto. Para tanto, é criado primeiramente um objeto que representa um elemento finito linear `RectangleMesh(P1)`. Em seguida define-se o elemento misto e o espaço de função sobre a malha usando a função `FunctionSpace()`. A partir daí é possível obter funções teste e funções de aproximação a partir do espaço V .

```

1      # Mixed element and space functions definition
2      P1 = FiniteElement('P', mesh.ufl_cell(), 1)
3      element = MixedElement([P1, P1])
4      V = FunctionSpace(mesh, element)
5      v_1, v_2 = TestFunctions(V)
6      u = Function(V)
7      P_v, T = split(u)
8      u_n = Function(V)
9      P_v_n, T_n = split(u_n)

```

A.3.5 Definição das propriedades do material

Cada uma das propriedades são definidas através de funções definidas em python. A única especificidade referente ao uso da plataforma FEniCS é o uso de uma função própria para definir condicionais. O leitor é referenciado ao Anexo [REF] para visualizar o código inteiro a fim de evitar prolixidade.

A.3.6 Especificação das condições iniciais

As condições iniciais são projetadas no espaço de elementos finitos usando a função `interpolate()`.

```

1      # Initial conditions
2      P_0 = P_v_inf
3      P_v_n = interpolate(P_0, V.sub(0).collapse())
4      T_0 = Constant(298.15)
5      T_n = interpolate(T_0, V.sub(1).collapse())

```

A.3.7 Descrição da forma fraca

Em seguida, a forma fraca é definida. Na presente subseção também será criado um objeto que representa o problema numérico a ser resolvido. A representação é direta do problema descrito em A.2.2. A integração é apenas representada

implicitamente pela multiplicação de cada termo pela medida volumétrica `dx` ou de contorno `ds`.

Também se define o Jacobiano do resíduo que será utilizado no algoritmo de resolução através do método de Newton. Por fim, são definidos objetos que representam o problema numérico (`problem`) e o algoritmo de solução em si (`solver`).

```

1      # Variational formulation in residual form
2      # Mass balance equation
3      ResP = dwdt(P_v, T, P_v_n, T_n) * v_1 * dx
4      ResP += (a(P_v_n, T_n) / g) * inner(nabla_grad(P_v), nabla_grad(v_1)) * dx
5      ResP += - ((w_d(T) - w_d(T_n)) / dt) * v_1 * dx
6      ResP += B_w * (P_v - P_v_inf) * v_1 * (ds(1) + ds(2) + ds(3) + ds(4))
7
8
9      # Energy balance equation
10     ResT = rho * C_p * ((T - T_n) / dt) * v_2 * dx
11     ResT += k * inner(nabla_grad(T), nabla_grad(v_2)) * dx
12     ResT += - h_d * ((w_d(T) - w_d(T_n)) / dt) * v_2 * dx
13     ResT += - C_a(T_n) * dwdt(P_v, T, P_v_n, T_n) * v_2 * dx
14     ResT += C_w * (a(P_v_n, T_n) / g) *
15           inner(nabla_grad(P_v_n), nabla_grad(T_n)) * v_2 * dx
16     ResT = ResT + (B_t * (T - T_inf) +
17                      C_a(T_n) * B_w * (P_v - P_v_inf)) * v_2 * (ds(2) + ds(3))
18
19
20      # Total residual
21      Res = ResT + ResP
22
23      # Jacobian
24      Jac = derivative(Res, u)
25      problem = NonlinearVariationalProblem(Res, u, bcs, Jac, ffc_options)
26      solver = NonlinearVariationalSolver(problem)
```

A.3.8 Loop temporal

Em seguida, após a definição do problema e do objeto que representa o algoritmo de solução cria-se um loop que deverá rodar até o tempo de simulação alcançar o tempo total simulado (25 h). A evolução da pressão máxima, da temperatura máxima e da quantidade de água livre do sistema são salvos em um arquivo .csv que permite sua visualização online (i.e. durante a simulação).

Ao entrar no loop o tempo atual de simulação é utilizado para definir em qual etapa da curva de aquecimento se está. Isto define a temperatura na condição de contorno de Dirichlet. Em seguida é resolvido o sistema linear de equações. A quantidade de água livre no sistema é integrada ao longo do domínio e os valores do timestep anterior são igualados ao timestep atual. A cada dez ciclos dentro do loop os resultados de todo o domínio são salvos em um arquivo que pode ser visualizado através da plataforma Paraview (SQUILLACOTE *et al.*, 2007). O tempo de simulação é corrigido e o ciclo se inicia novamente.

Ao alcançar o tempo total de simulação o programa saí do loop, o arquivo csv é salvo e se calcula o tempo real gasto pela simulação.

```

1   f = open(dir_ + '/time_series.csv', 'w')
2   writer = csv.writer(f, delimiter='\t')
3   startTime = datetime.now()
4   while t <= T_total:
5
6       print('Progress: ' + str(round(t / T_total * 100, 2)) + '%')
7
8       # Solve non-linear problem
9       T_huc.t = t
10      if t < 5 * 3600:
11          T_huc.rate = 50
12          T_huc.T_0 = 298.15
13      elif (t > 5 * 3600) & (t < 10 * 3600):
14          T_huc.rate = 0
15          T_huc.T_0 = 298.15 + 250
16      elif (t > 10 * 3600):
17          T_huc.rate = 30

```

```
18         T_huc.t_0 = 15.833 * 3600
19         T_huc.T_0 = 298.15 + 250
20
21     n, conv = solver.solve()
22
23     # integration over domain of water quantity
24     wat = assemble((w(P_v_n, T_n)) * dx,
25                     form_compiler_parameters=ffc_options)
26     w_domain.append(wat)
27     convergence.append(n)
28     time.append(t)
29
30     # Update solution with last computed value
31     (_P, _T) = u.split(True)
32     P_v_n.vector()[:] = _P.vector()
33     T_n.vector()[:] = _T.vector()
34     P_v_max = max(P_v_n.vector()[:]) / 1e6
35     P_v_min = min(P_v_n.vector()[:]) / 1e6
36     T_max = max(T_n.vector()[:])
37     T_min = min(T_n.vector()[:])
38
39     writer.writerow([t, H, wat, n, T_max, P_v_max])
40
41     if (nt % freq_out == 0):
42         _P.rename("Pressure [Pa]", "P_v")
43         _T.rename("Temperature [K]", "T")
44         filex.write(_P, t)
45         filex.write(_T, t)
46
47         nt += 1
48         t += dt
49     # End loop over time steps
50     f.close()
51     time_delta = datetime.now() - startTime
52     print('Simulation time: ', str(time_delta))
```

A.4 Pós-processamento

O pós processamento se dá através de dois tipos de dados principais, são eles o arquivo csv que tem como objetivo dar um indicativo qualitativo da convergência correta da simulação (isto é, se o resultado é condizente, se a temperatura de aquecimento é obedecida, se a pressão máxima é um valor coerente ou se a quantidade de água está seguindo o comportamento já esperado), e os dados nodais de todo o domínio.

Os dados do domínio são os mais importantes porém resultam em arquivos pesados (dependendo do refinamento da malha e do tamanho do incremento de tempo). Portanto dependendo da simulação o intervalo de registro dos dados pode ser maior ou menor. Análises qualitativas são realizadas usando o Paraview enquanto análises quantitativas, descritas em termos de gráficos da evolução de propriedade em diferentes posições ou de perfis térmicos em diferentes tempos, são obtidos por rotinas em Python.