

2 Fundamentação Teórica

2.1. Lei de Fourier

A energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperatura no espaço é denominada transferência de calor. Três são os modos de transferência de calor: condução, convecção e radiação. Em todos os modos, a transferência de energia ocorre do sistema de maior temperatura para o de menor temperatura.

A transferência de energia de partículas mais energéticas de uma substância para as partículas adjacentes menos energéticas como resultado das interações entre as partículas é chamada de condução. Nos gases e líquidos, a condução é devida às colisões e a difusão das moléculas durante seus movimentos aleatórios. Nos sólidos, a condução é devida à combinação das vibrações das moléculas em uma rede e do transporte de energia pelos elétrons livres (Çengel, 2003).

A lei de Fourier, estabelecida em 1822 pelo cientista francês Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), em seu livro *Théorie Analytique de la Chaleur*, descreve que o fluxo de calor q'' é proporcional ao gradiente de temperatura dT/dx . Contudo, a proporcionalidade pode ser convertida em uma igualdade pela inserção de um coeficiente, denominado condutividade térmica k , que é uma propriedade termofísica do meio. Por ter sido desenvolvida a partir de evidências experimentais ao invés de ter sido derivada a partir da teoria fundamental, a lei de Fourier, equação (1), é fenomenológica.

$$q'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

O sinal negativo decorre do fato da transferência de calor ocorrer na direção da temperatura decrescente. O fluxo de calor q'' equivale à taxa de transferência de calor $\dot{Q}$ por unidade de área A normal à direção da transferência de calor, assim a equação (1) pode ser reescrita conforme a equação (2).

$$\frac{\dot{Q}}{A} = -k \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

De forma mais geral, a equação do fluxo de calor por condução (lei de Fourier) pode ser representada em coordenada cartesiana, para meio isotrópico e homogêneo, de acordo com a equação (3).

$$\vec{q}'' = -k \nabla T = -k \left(\vec{i} \frac{dT}{dx} + \vec{j} \frac{dT}{dy} + \vec{k} \frac{dT}{dz} \right) \quad (3)$$

Onde, ∇ é o operador diferencial tridimensional e $T(x, y, z)$ é o campo escalar de temperaturas.

A lei de Fourier é a pedra fundamental da transferência de calor por condução e suas características principais são resumidas a seguir. Ela não é uma expressão que possa ser derivada a partir de princípios fundamentais; ao contrário, ela é uma generalização baseada em evidências experimentais. Ela é uma expressão que define uma importante propriedade dos materiais, a condutividade térmica. Além disso, a lei de Fourier é uma expressão vetorial, indicando que o fluxo térmico é normal a uma isoterma e no sentido da diminuição das temperaturas. Finalmente, note que a lei de Fourier se aplica a toda matéria, independentemente da sua fase (sólido, líquido ou gás) (Incropera *et al.*, 2008).

2.2. Equação da Condução de Calor

Um dos objetivos principais da análise da condução de calor é determinar o campo de temperaturas em um meio resultante das condições impostas em suas fronteiras. Ou seja, deseja-se conhecer a distribuição de temperaturas, que representa como a temperatura varia com a posição no meio. Uma vez conhecida essa distribuição, o fluxo de calor por condução (fluxo térmico condutivo) em qualquer ponto do meio ou na sua superfície pode ser determinado através da lei de Fourier. Outras importantes grandezas de interesse também podem ser obtidas. Para um sólido, o conhecimento da distribuição de temperaturas pode ser usado

para verificar a sua integridade estrutural através da determinação de tensões, expansões e deflexões térmicas. A distribuição de temperaturas também pode ser usada para otimizar a espessura de um material isolante ou para determinar a compatibilidade entre revestimentos especiais ou adesivos usados com o material (Incropera *et al.*, 2008).

No caso de uma medição pontual de temperatura, a localização do ponto no meio se faz necessária. Isso pode ser feito utilizando-se um sistema de coordenada adequado (retangular, cilíndrico ou esférico) de acordo com a geometria do meio. Dependendo de como o calor se propaga nas diferentes direções do meio e do nível de exatidão desejado, a transferência de calor pode ser classificada como unidimensional, bidimensional ou tridimensional. As formas gerais das equações da condução de calor nos sistemas de coordenadas retangulares, cilíndricas e esféricas são representadas, respectivamente, pelas equações (4), (5) e (6).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(k \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(k \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(k \sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$$

Onde, x, y, z são as coordenadas retangulares; r, φ, z são as coordenadas cilíndricas; r, φ, θ são as coordenadas esféricas; t é o tempo; $\dot{q}$ é a taxa de geração de energia por unidade de volume; ρ é a massa específica; e c_p é o calor específico à pressão constante.

No caso de condutividade térmica constante, as equações (4), (5) e (6) podem ser reescritas, respectivamente, pelas equações (7), (8) e (9).

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9)$$

Onde, α é uma propriedade do material, denominada difusividade térmica, que indica o quão rápido o calor se difunde através do material. A difusividade térmica é calculada através da equação (10).

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (10)$$

2.3. Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma propriedade de transporte que fornece uma indicação da taxa na qual a energia é transferida pelo processo de difusão. Ela depende da estrutura física da matéria, atômica e molecular, que está relacionada à fase da matéria. Em geral, a condutividade térmica de um sólido é maior do que a de um líquido, que, por sua vez, é maior do que a de um gás (Incropera *et al.*, 2008). A transferência de calor é menos efetiva nos fluidos (líquidos e gases), pois estes, em relação aos sólidos, exibem maior espaçamento intermolecular e o movimento de suas moléculas é mais aleatório.

Tanto nos líquidos quanto nos gases, quando um gradiente de temperatura é imposto, pode ocorrer escoamento natural do fluido devido às forças de empuxo originadas pelas diferenças de massa específica. A energia transferida através do escoamento do fluido, combinada com aquela transferida pela condução, compõe o modo de transferência de calor denominado convecção natural. Para se medir a condutividade térmica de um fluido, é necessário evitar a formação da convecção, bem como os efeitos da radiação. Contudo, eliminar completamente os efeitos da convecção nos fluidos não é uma tarefa simples, o que faz com que as medições de condutividade térmica nestes materiais sejam mais difíceis do que as dos

sólidos. A Figura 1 mostra as faixas de condutividade térmica de vários materiais em temperatura ambiente.

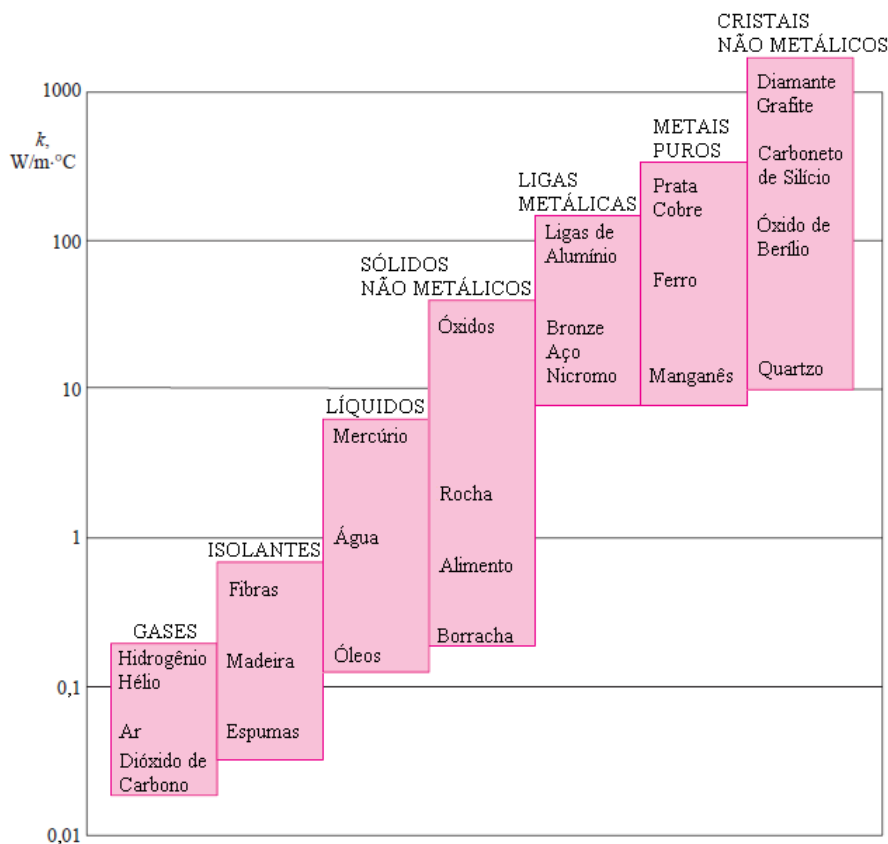


Figura 1 – Faixa de condutividade térmica de diversos materiais em temperatura ambiente (Çengel, 2003)

Na análise de transferência de calor, o material é geralmente suposto como sendo isotrópico, isto é, a condutividade térmica e as demais propriedades são uniformes em todas as direções. No caso de material anisotrópico, como madeira e laminado, a condutividade térmica é maior ao longo das fibras ou da laminação do que perpendicular a elas; ou seja, neste caso, a condutividade térmica possui uma forte dependência da direção.

Nas últimas décadas, a necessidade de materiais de maior eficiência no processo de transferência de calor fomentou o desenvolvimento de pesquisas para a criação de novos materiais. Um desses materiais é o nanofluido. Os nanofluidos consistem em misturas coloidais de partículas metálicas nanométricas em fluidos convencionais, usualmente líquidos. A adição de nanopartículas em um fluido aumenta sua habilidade de conduzir calor. De acordo com Ding *et al.* (2007), os mecanismos que têm sido estudados por pesquisadores para interpretar o aumento da condutividade térmica observada experimentalmente são: (i) o movimento

Browniano; (ii) a ordenação interfacial das moléculas do líquido na superfície das nanopartículas; (iii) o transporte balístico dos portadores de energia dentro das nanopartículas individuais e entre as nanopartículas que estão em contato; e (iv) a estruturação das nanopartículas.

2.3.1. Dependência da Pressão e da Temperatura

A condutividade térmica dos materiais varia com a temperatura. A variação da condutividade térmica em determinadas faixas de temperatura é desprezível para alguns materiais, mas significativa para outros, conforme mostrado na Figura 2. As condutividades térmicas de certos sólidos exibem um considerável aumento em temperaturas próximas ao zero absoluto, quando estes sólidos tornam-se supercondutores (Çengel, 2003).

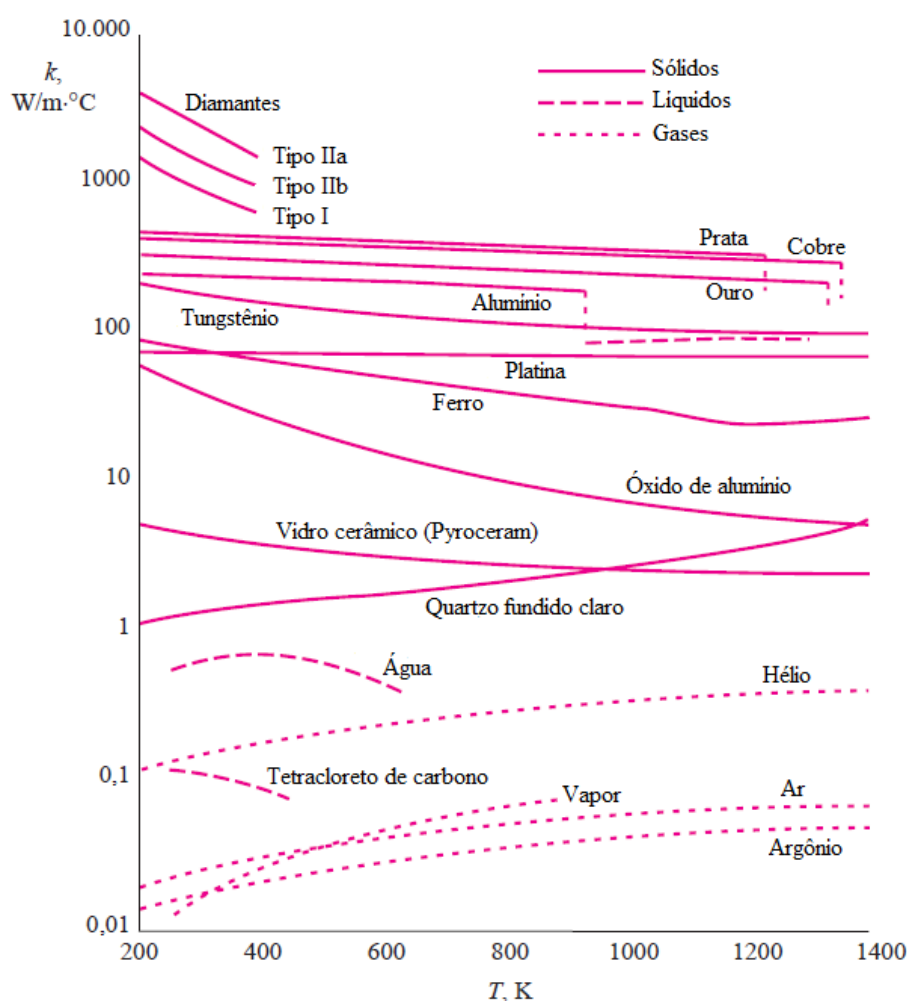


Figura 2 – Variação de condutividade térmica dos materiais com a temperatura (Çengel, 2003)

No caso da pressão p , é razoável acreditar que, para substâncias sólidas metálicas, um aumento na pressão distorcerá a estrutura cristalina e induzirá uma resistência contra o movimento dos fônons e dos elétrons livres. Como efeito, a condutividade térmica diminuirá. Experimentos mostraram que a condutividade térmica do ferro, do cobre, da prata, do níquel, da platina, do bismuto e do antimônio diminui linearmente com o aumento da pressão, enquanto que para o caso do chumbo, do estanho, do cádmio e do zinco, a condutividade térmica aumenta com o aumento da pressão. Para substâncias sólidas amorfas, o aumento da pressão resulta na melhoria do contato entre as moléculas, o que resulta no aumento da condutividade térmica. No caso dos líquidos, a condutividade térmica é afetada pela pressão de forma similar a das substâncias sólidas amorfas. Para os gases, foi observado que a condutividade térmica é levemente afetada em um nível de pressão moderado. Em pressões muito baixas, quando o livre percurso médio do movimento molecular é da mesma ordem de grandeza das dimensões macroscópicas, a condutividade térmica é significativamente afetada pela pressão. Em altas pressões, tanto a viscosidade dinâmica μ quanto o calor específico a volume constante c_v são aumentados pelo aumento da pressão, e também a condutividade térmica (Sundén, 2012).

Quando dados de condutividade térmica para um composto em particular não são encontrados, uma estimativa pode ser feita utilizando-se a Figura 3, que se baseia em dados de condutividade térmica de diversas substâncias monoatômicas. O gráfico plota a condutividade térmica reduzida k_r em função da temperatura reduzida T_r e da pressão reduzida p_r . A Figura 3 é baseada em uma quantidade limitada de dados experimentais para substâncias monoatômicas, mas pode ser utilizada para estimativas grosseiras de materiais poliatômicos. O gráfico não deve ser utilizado próximo ao ponto crítico (Bird *et al.*, 2002). A condutividade térmica reduzida k_r , a temperatura reduzida T_r e a pressão reduzida p_r são calculadas, respectivamente, através das equações (11), (12) e (13).

$$k_r = \frac{k}{k_c} \quad (11)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (12)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (13)$$

Onde, k_c , T_c e p_c são, respectivamente, a condutividade térmica, a temperatura e a pressão no ponto crítico.

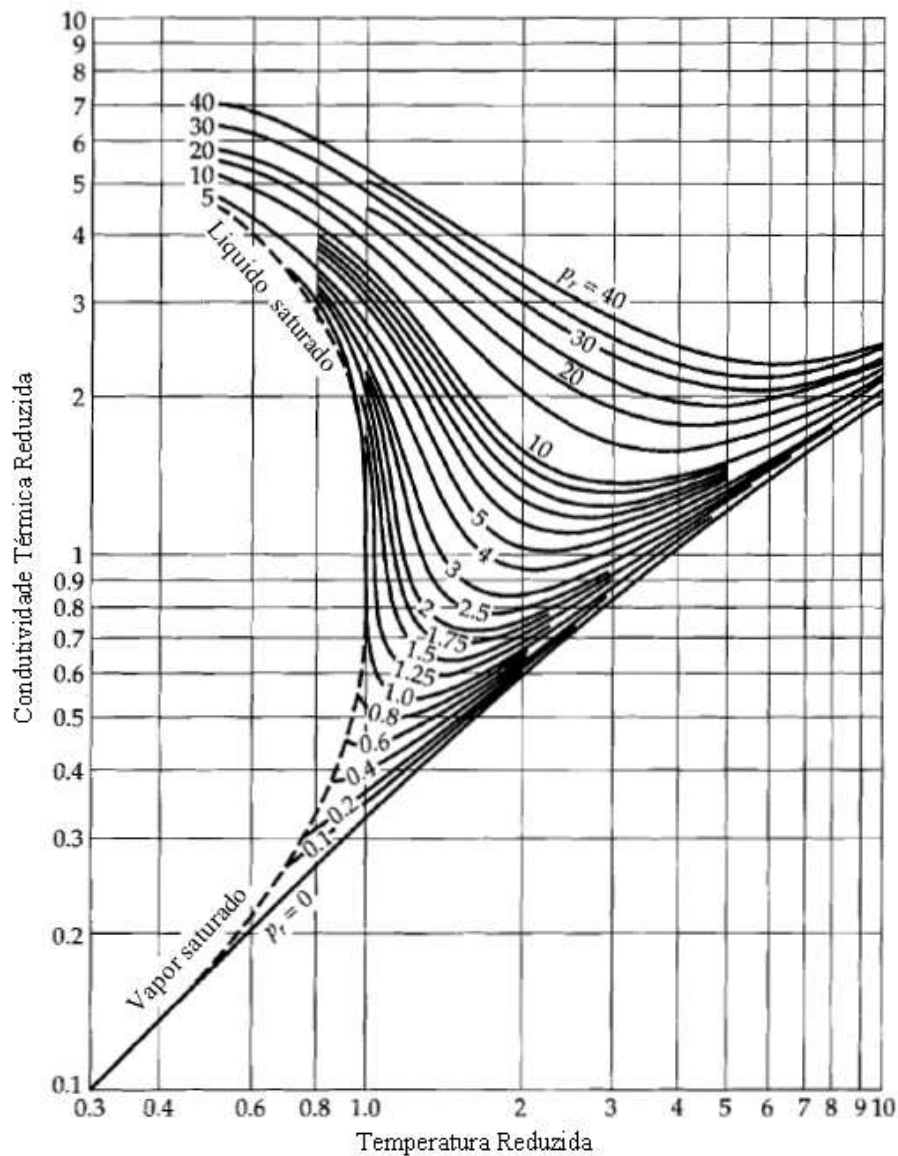


Figura 3 – Condutividade térmica reduzida para substâncias monoatômicas em função da pressão e da temperatura reduzida (Bird *et al.*, 2002)

Pode-se observar que a condutividade térmica de um gás se aproxima de uma função limite de T em baixas pressões; para muitos gases esse limite é alcançado na pressão aproximada de 101,325 kPa. As condutividades térmicas dos gases de baixa massa específica aumentam com o aumento da temperatura, ao

passo que as condutividades térmicas de muitos líquidos diminuem com o aumento da temperatura. A correlação é menos confiável na região líquida; líquidos polares ou associados, como a água, podem exibir um máximo na curva de k versus T . A principal virtude do gráfico é a possibilidade de se obter uma visão global do comportamento da condutividade dos gases e líquidos (Bird *et al.*, 2002).

2.3.2. Nos Sólidos

Os sólidos podem ser compostos por elétrons livres e átomos (ou moléculas) ligados em um arranjo periódico em forma de rede (*lattice*). Consequentemente, a transferência de calor é devida às ondas vibracionais na rede, induzidas pelos movimentos periódicos dos átomos (ou moléculas) que se posicionam em pontos relativamente fixos de modo a compor a rede, e à energia transportada por meio da migração de elétrons livres. Em certos casos, como nos metais puros, a transferência de calor por condução é predominantemente devida aos elétrons, ao passo que em outros materiais (não condutores e semicondutores) a contribuição devida às ondas vibracionais prevalece.

Nos sólidos cristalinos, as posições ocupadas pelas partículas seguem um padrão de ordenação que se repete para grandes distâncias atômicas, enquanto que, nos sólidos amorfos, as partículas não exibem uma ordenação uniforme de longo alcance. Como o arranjo das partículas tem relação direta com a transferência de energia térmica, sólidos cristalinos (metais, diamante e outros), em geral, possuem valores de condutividade térmica maiores do que a dos sólidos amorfos (vidro, plástico e outros).

Nos sólidos porosos, a condutividade térmica é fortemente dependente da quantidade de espaços vazios, do tamanho dos poros e do fluido neles contidos (Bird *et al.*, 2002).

2.3.3. Nos Gases

Nos gases, a transferência de calor por condução nas condições normais de temperatura e pressão é explicada pela teoria cinética dos gases. Os movimentos

aleatórios e as colisões das moléculas do gás contribuem para o transporte de energia cinética e, portanto, para o transporte de calor. Então, as duas grandezas que se destacam agora são o livre percurso médio e a velocidade molecular média. O livre percurso médio é definido como a distância média viajada por uma molécula antes que ela colida com outra. A condutividade térmica dos gases pode ser calculada a partir da equação (14) (Thirumaleshwar, 2006).

$$k = \frac{1}{3} v l_p c_v \rho \quad (14)$$

Onde, v é a velocidade molecular média; l_p é o livre percurso médio; c_v é o calor específico a volume constante; e ρ é a massa específica.

Conforme a pressão aumenta, a massa específica ρ aumenta, mas o livre percurso médio l_p diminui quase na mesma proporção e o produto $l_p \cdot \rho$ permanece constante, isto é, a condutividade térmica dos gases não varia muito com a pressão, exceto em pressões muito baixas (menor do que 2,7 kPa) ou muito altas (maior do que 2000 MPa). Quanto ao efeito da temperatura na condutividade térmica dos gases, a velocidade molecular média varia diretamente com a raiz quadrada da temperatura absoluta e inversamente com a raiz quadrada da massa molecular de um gás. O calor específico a volume constante também aumenta com o aumento da temperatura. Como resultado, a condutividade térmica dos gases aumenta com o aumento da temperatura (Thirumaleshwar, 2006).

2.3.4. Nos Líquidos

Nos líquidos, os campos de forças intermoleculares são mais fracos do que aqueles exercidos nos sólidos e mais fortes do que os que são exercidos nos gases. O espaçamento molecular é menor do que o dos gases e similar ao dos sólidos, exceto que as moléculas não mais possuem posições relativamente fixas umas às outras e elas podem exercer movimentos de rotação e translação. Todas essas características fazem com que as teorias para a fase líquida não sejam tão exatas quanto aquelas desenvolvidas para as fases sólida e gasosa.

A condutividade térmica da maioria dos líquidos diminui com o aumento da temperatura (água e glicerina são exceções). Geralmente, a condutividade térmica dos líquidos diminui com o aumento da massa molecular. Líquidos metálicos possuem valores de condutividade térmica muito mais altos do que aqueles dos líquidos não metálicos. A condutividade térmica dos líquidos aumenta com o aumento da pressão. A faixa de condutividade térmica, no caso dos líquidos, varia de 0,01 W/m.K a 0,07 W/m.K (Venkanna, 2010).

A suspensão de partículas sólidas em um líquido (nanofluidos) resulta em uma solução que possui condutividade térmica maior do que aquela do fluido de base. A Tabela 1 apresenta valores máximos de aprimoramento da condutividade térmica de alguns líquidos contendo nanopartículas.

Tabela 1 – Aprimoramento máximo de condutividade térmica de nanofluidos
(Adaptado de R *et al.*, 2012)

Referência	Líquido Base	Nano-partícula	Tamanho da Nano-partícula	Concentração Máxima (vol. %)	Aprimoramento Máximo em k (%)
Eastman <i>et al.</i> (1996)	Água	Al ₂ O ₃	33 nm	5	30
	Água	CuO	36 nm	5	60
	Óleo ¹	Cu	35 nm	0,055	45
Pak <i>et al.</i> (1998)	Água	Al ₂ O ₃	13 nm	4,3	32
	Água	TiO ₂	27 nm	4,35	10,7
Wang <i>et al.</i> (1999)	Água	Al ₂ O ₃	28 nm	4,5	14
	Etileno Glicol	Al ₂ O ₃	28 nm	8	40
	Óleo ¹	Al ₂ O ₃	28 nm	7	20
	Óleo ²	Al ₂ O ₃	28 nm	7,5	30
	Água	CuO	23 nm	10	35
Xuan <i>et al.</i> (2000)	Etileno Glicol	CuO	23 nm	15	55
	Água	Cu	100 nm	7,5	75
Xie <i>et al.</i> (2002)	Óleo ³	Cu	100 nm	7,5	45
	Água	Al ₂ O ₃	60 nm	5	20
	Etileno Glicol	Al ₂ O ₃	60 nm	5	30
Patel <i>et al.</i> (2003)	Óleo ¹	Al ₂ O ₃	60 nm	5	40
	Tolueno	Au	15 nm	0,011	8,8
	Água	Au	15 nm	0,00026	8,3
Liu <i>et al.</i> (2005)	Água	Ag	70 nm	0,001	4,5
	Óleo ⁴	NC	-	2	30
Liu <i>et al.</i> (2006)	Etileno Glicol	NC	-	1	12,4
	Etileno Glicol	CuO	25 nm	5	22,4

NOTA: 1 – Bomba; 2 – Motor; 3 – Transformador; 4 – Sintético; NC – Nanotubo de carbono.

Há vários anos, pesquisadores vêm formulando hipóteses com o intuito de conceber uma equação teórica para estimar a condutividade térmica de líquidos com razoável exatidão. Algumas delas surgem da hipótese ou da verificação da

correlação entre uma ou mais propriedades físicas com a condutividade térmica. Outras são deduzidas a partir de modelos muito próximos a conceitos existentes, como “quase rede” (*quasi-lattice*) e “tipo gás” (*gas-like*), onde as equações que são amplamente aceitas para os sólidos e gases são adaptadas para os líquidos. O item a seguir apresenta alguns métodos de estimativa da condutividade térmica de líquidos.

Diversas pesquisas sobre métodos de medição de condutividade térmica de líquidos, baseadas tanto no método permanente quanto no transiente, também vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos. O item 2.5 descreve métodos que podem ser utilizados para medir a condutividade térmica de líquidos.

2.4.

Métodos de Estimativa da Condutividade Térmica de Líquidos

Os métodos de estimativa da condutividade térmica de líquidos puros ou misturados são essenciais em várias aplicações e projetos de engenharia, uma vez que determinados dados experimentais podem não estar disponíveis na literatura, especialmente nas situações mais adversas, como por exemplo, em temperaturas e/ou pressões elevadas. No caso dos líquidos misturados, a condutividade térmica não resulta de uma simples função das condutividades e das concentrações dos componentes, logo a regra da aditividade não é adequada.

Segundo Govender *et al.* (2009), métodos de estimativa da condutividade térmica podem ser desenvolvidos por meio da correlação de dados, que consiste na seleção de uma equação que ajuste os dados experimentais de condutividade térmica suficientemente bem sem a necessidade de usar uma quantidade excessiva de variáveis ou parâmetros de entrada. Porém, quando dados experimentais não estão disponíveis, os métodos mais comuns de se estimar a condutividade térmica de líquidos podem ser divididos em 4 categorias:

- 1) Correlações gerais: São tipicamente baseados em uma ou mais propriedades do componente puro. As propriedades típicas utilizadas pelo método são massa molecular, massa específica, calor específico à pressão constante, calor de vaporização ou ponto de ebulição normal.

- 2) Famílias: As equações são ajustadas aos dados de acordo com as famílias nas quais elas se encaixam. A aplicabilidade do método depende da definição da família química.
- 3) Contribuição de grupo: Similares aos métodos de famílias, porém são mais largamente aplicados se os grupos são bem definidos. Parâmetros modelos são ajustados aos grupos que formam os compostos. Este método é capaz de produzir resultados mais confiáveis do que as outras aproximações.
- 4) Estados correspondentes: A teoria dos estados correspondentes, como dada por Van der Waals, descreve que “todos os fluidos, quando comparados na mesma temperatura reduzida e pressão reduzida, possuem aproximadamente o mesmo fator de compressibilidade e todos se desviam do comportamento de gás ideal mais ou menos na mesma proporção”. Esta técnica é especialmente comum para hidrocarbonos, mas não é frequentemente aplicada a compostos mais complexos com confiabilidade suficiente.

Serão apresentadas a seguir as equações de estimativa da condutividade térmica de líquidos puros ou misturados utilizadas nesta pesquisa.

2.4.1. Equações de Filippov

No período de 1954 a 1960, Filippov apresentou resultados de condutividade térmica de 83 líquidos orgânicos, onde a maioria dos dados foi obtida em uma estreita faixa de temperatura na qual a condutividade térmica varia com a temperatura, seguindo a dependência linear apresentada na equação (15) (Filippov, 1968).

$$k = k_{30}[1 - \lambda(T - 30)] \quad (15)$$

Onde, k_{30} e λ são apresentados para cada substância na faixa de temperatura pesquisada. No caso do etanol, para a faixa de 15 °C a 90 °C, estes valores são 0,140 kcal/m.h.°C e 0,0019 °C⁻¹, respectivamente.

No mesmo período, Filippov pesquisou a condutividade térmica de soluções líquidas em função da concentração. Foram estudados 10 sistemas com um único componente associado, 12 sistemas de componentes não associados e soluções aquosas de 03 alcoóis. A condutividade térmica da mistura binária é calculada a partir das condutividades térmicas das substâncias puras de acordo com a equação (16) (Filippov, 1968).

$$k = k_1 w_1 + k_2 w_2 - \lambda w_1 w_2 |k_2 - k_1| \quad (16)$$

Onde, k_1 e k_2 são as condutividades térmicas das substâncias puras 1 e 2; w_1 e w_2 são as frações mássicas destas substâncias; e λ é um coeficiente que depende das substância da solução. No caso de substâncias não associadas, $\lambda = 0,72$. Para substâncias associadas, λ varia de 0,5 a 1, e para soluções aquosas, λ varia de 0,3 a 0,7.

Segundo Khan (2004), para soluções aquosas de etanol na faixa de -70 °C a 60 °C, o valor do coeficiente λ , obtido a partir de 120 dados, é 0,571066.

2.4.2. Equação de Touloukian *et al.*

Em 1970, Touloukian *et al.* propuseram a equação (17) para a estimativa da condutividade térmica de líquidos puros (Khan, 2004).

$$k = (\lambda_1 + \lambda_2 T) \times 0,0004187 \quad (17)$$

Onde, T é a temperatura absoluta; 0,0004187 é o fator de conversão de 10^{-6} cal/s.cm.°C para W/m.K; e λ_1 e λ_2 são os coeficientes de cada líquido. No caso do etanol, para a faixa de temperatura de -123 °C a 127 °C, os coeficientes λ_1 e λ_2 são, respectivamente, 609,512 e -0,70924.

2.4.3. Equação de Miller e Yaws

Em 1976, Miller e Yaws propuseram a equação (18) para a estimativa da condutividade térmica do etanol, em função da temperatura absoluta, na faixa de -114 °C a 190 °C (Henke, 2010).

$$k = 0,26293 - 3,8468 \times 10^{-4} T + 2,2106 \times 10^{-7} T^2 \quad (18)$$

2.4.4. Equação de Reid *et al.*

Reid *et al.*, em 1977, apresentaram a equação (19) para a estimativa da condutividade térmica de líquidos misturados em função das concentrações e das condutividades térmicas dos componentes puros (Khan, 2004).

$$k = (k_1 w_1^\lambda + k_2 w_2^\lambda)^{1/\lambda} \quad (19)$$

Segundo Khan (2004), para soluções aquosas de etanol na faixa de -70 °C a 60 °C, o valor do coeficiente λ , obtido a partir de 120 dados, é 0,051892.

2.4.5. Equação de Assael *et al.*

Assael *et al.* (1989b), usando um equipamento do tipo fio quente, mediram a condutividade térmica de soluções aquosas de metanol, etanol e propanol em pressão atmosférica e na faixa de 300 K a 345 K. Foram analisadas soluções aquosas com composições de 25%, 50% e 75% de metanol, com 25%, 50% e 75% de etanol e com 50% de propanol. As condutividades térmicas medidas foram ajustadas em função da temperatura, conforme a equação (20), e os coeficientes foram determinados para os componentes puros e para as misturas, de acordo com a Tabela 2.

$$k = \lambda_1 + \lambda_2 T \quad (20)$$

Tabela 2 – Coeficientes da equação de Assael *et al.* (Adaptado de Assael *et al.*, 1989b)

	λ_1 (mW/m.K)	λ_2 (μW/m.K)
Água	209,2	1342
100% metanol	220,7	-75
75% metanol + 25% água	185,5	249
50% metanol + 50% água	147,6	639
25% metanol + 75% água	73,7	1247
100% etanol	186,4	-84
75% etanol + 25% água	198,7	95
50% etanol + 50% água	178,5	443
25% etanol + 75% água	75,8	1190
100% propanol	179,2	-100
50% propanol + 50% água	139,2	565

Assael *et al.* (1989b) compararam suas medições de condutividade térmica com as de outros pesquisadores em 290 K e 330 K. Em todos os casos, foram empregados equipamentos baseados no método permanente. No caso das soluções aquosas de etanol e metanol, Assael *et al.* mostraram que suas medições possuem diferença máxima de 15% quando comparadas com aquelas obtidas em 05 outros trabalhos. Porém, esta diferença pode ser reduzida para 5% se apenas 03 trabalhos forem considerados.

2.4.6. Equação de Ramires *et al.*

Ramires *et al.* (1995), baseados na Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90), propuseram novos valores de referência de condutividade térmica da água. Para a análise, foram selecionados precisos dados experimentais obtidos por meio do método do fio quente. Através dos dados experimentais, a equação (21) foi desenvolvida para estimar a condutividade térmica da água em função da temperatura absoluta na faixa de 274 K a 370 K em pressão atmosférica.

$$k = 0,6065 \times \left[-1,48445 + 4,12292 \left(\frac{T}{298,15} \right) - 1,63866 \left(\frac{T}{298,15} \right)^2 \right] \quad (21)$$

2.4.7. Equação da IAPWS

A IAPWS (*International Association for the Properties of Water and Steam*) é uma associação internacional sem fins lucrativos composta por diversas organizações nacionais interessadas com as propriedades da água e do vapor, em especial das propriedades termofísicas e de outros aspectos das misturas aquosas, da água e do vapor em altas temperaturas que são relevantes para os ciclos térmicos e outras aplicações industriais. O Brasil é um dos membros desta organização. Entre as suas publicações, encontra-se um documento publicado em setembro de 2011, denominado *Release on the IAPWS Formulation 2011 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance*, que fornece uma equação de correlação para a estimativa da condutividade térmica da água. Em seu sítio na internet, a IAPWS disponibiliza um *link* (<http://twt.mpei.ac.ru/mcs/worksheets/iapws/wspstCRT.xmcd>) para uma calculadora *online* preparada pelo Comitê Nacional da Rússia da IAPWS, através do Instituto de Engenharia de Energia da Rússia, que calcula a condutividade térmica da água de acordo com o documento publicado em 2011 (IAPWS, 2012a, b).

Para a estimativa da condutividade térmica da água através da calculadora *online* descrita anteriormente, duas grandezas se fazem necessárias: a temperatura e a massa específica. Sendo assim, nas ocasiões em que a calculadora *online* (no modo científico) foi utilizada no decorrer desta pesquisa, a massa específica foi determinada na temperatura de interesse (em °C) através da equação (22) proposta por Tanaka *et al.* (2001).

$$\rho = 999,97495 \times \left[1 - \frac{(T - 3,983035)^2 (T + 301,797)}{522528,9(T + 69,34881)} \right] \quad (22)$$

2.4.8. Equações do KDB

O KDB (*Korea Thermophysical Properties Data Bank*) consiste de um banco de dados da Coreia do Sul, apoiado pelo Centro de Informação de Pesquisa em Engenharia Química (*Chemical Engineering Research Information Center – ChERIC*), que fornece informações e métodos de estimativa de propriedades

termofísicas de diversas substâncias. A estimativa das condutividades térmicas da água, na faixa de 273 K a 623 K, e do etanol, na faixa de 160 K a 463 K, em função da temperatura absoluta pode ser feita através das equações (23) e (24), respectivamente (KDB, 2012).

$$k = -0,3838 + 0,005254T - 6,369 \times 10^{-6}T^2 \quad (23)$$

$$k = 0,2629 - 0,0003847T + 2,211 \times 10^{-7}T^2 \quad (24)$$

2.4.9. Considerações

Além das equações apresentadas anteriormente, vários outros pesquisadores também desenvolveram equações de estimativa da condutividade térmica de líquidos, tais como: Bridgman (1923); Smith (1930) para líquidos não metálicos a 30 °C em pressão atmosférica; Palmer (1948); Briggs (1957) para frações destiladas de alcatrão na faixa de 20 °C a 150 °C; Lin *et al.* (1964); Losenicky (1968) para soluções líquidas binárias; Jamieson (1979); Jamieson e Cartwright (1980); Baroncini *et al.* (1983) para refrigerantes líquidos orgânicos e inorgânicos; Baroncini *et al.* (1984) para misturas binárias de líquidos orgânicos; Nagvekar e Daubert (1987) para líquidos orgânicos; Lakshimi e Prasad (1992); Lei *et al.* (1997) para líquidos puros e misturas líquidas; Klass e Viswanath (1998); Aboul-Seoud e Moharam (1999) para frações indefinidas de petróleo e frações líquidas de hulha; Wang *et al.* (2000); Muramatsu *et al.* (2005) para líquidos alimentícios; Latini (2008) para refrigerantes na fase líquida; etc. Outras equações de estimativa da condutividade térmica de líquidos podem ser encontradas em Latini *et al.* (2006). Sobre nanofluidos, Kleinstreuer e Feng (2011) apresentaram uma ampla revisão a respeito de estudos teóricos e experimentais de melhoria da condutividade térmica de tais materiais. Contudo, deve-se ressaltar que a seleção de uma equação não deve ser feita de forma aleatória, mas sim de acordo com a sua aplicabilidade, exatidão, incerteza, limitação, facilidade de utilização e outras características.

2.5.

Métodos de Medição de Condutividade Térmica

Métodos de medição de condutividade térmica são geralmente classificados como permanentes ou transientes. Os métodos em regime permanente, em geral, baseiam-se na medição da taxa de transferência de calor por unidade de área (fluxo de calor) e da diferença de temperatura entre as superfícies opostas da amostra, possibilitando a aplicação da lei de Fourier. No caso dos métodos em regime transiente, a medição de temperatura é realizada em função do tempo em uma única posição. Segundo Schneider (1998), a principal diferença entre os métodos é a exatidão e o tempo requerido para a medição. Métodos em regime permanente são geralmente mais exatos, mas normalmente requerem um longo tempo. Já os métodos transientes requerem aparatos experimentais menos elaborados e a medição é mais rápida, porém os resultados não são tão confiáveis.

2.5.1.

Método da Placa Quente Protegida

O método da placa quente protegida pode ser utilizado para determinação da condutividade térmica de não metálicos, tais como: vidros, cerâmicos, polímeros e isolantes térmicos, e também para líquidos e gases na faixa de temperatura em torno de 80 K a 800 K. Existem dois tipos distintos de instrumentos de placa quente protegida: o aparato de duas amostras e o de amostra única, de acordo com a Figura 4 (Czichos *et al.*, 2006).



Figura 4 – Princípio do método da placa quente protegida. Aparato de duas amostras à esquerda e aparato de amostra única à direita (Czichos *et al.*, 2006)

Instrumentos do tipo placa quente protegida consistem de uma ou de duas placas frias, uma placa quente e um sistema de aquecedores protegidos e isolantes

térmicos. As placas frias são dissipadores de calor resfriados por líquido e a placa quente é eletricamente aquecida. Para garantir que o calor liberado na placa quente seja passado somente através da amostra, a placa quente é cercada por aquecedores protegidos e isolantes térmicos. Isto minimiza as perdas de calor da placa quente e melhora a exatidão do método. Com instrumentos de placa quente protegida, incertezas expandidas relativas de medições de condutividade térmica de aproximadamente 2% podem ser obtidas. Existem duas principais fontes de incerteza nas medições de condutividade térmica: o fluxo de calor e a determinação da diferença de temperatura. A vantagem do aparato de duas amostras é que as perdas de calor da placa quente podem ser controladas mais efetivamente por causa do arranjo simétrico das amostras. Em contraste ao arranjo de amostra única, apenas materiais sólidos podem ser investigados. Isto por causa da influência da convecção nas medições de condutividade térmica. Para evitar a convecção, a amostra deve ser aquecida por cima (Czichos *et al.*, 2006).

Kaye e Higgins (1928) usaram o método para medir a condutividade térmica de água, glicerina, anilina e vários óleos até 200 °C. Challoner e Powell (1956) realizaram medições absolutas de condutividade térmica de 07 líquidos na faixa de 2 °C a 82 °C. Poltz e Jugel (1982) aplicaram a técnica para medir a condutividade térmica de alguns líquidos orgânicos entre 30 °C e 90 °C em camadas líquidas de várias espessuras.

No Brasil, a norma ABNT NBR 15220-4 (2005a) estabelece o princípio da placa quente protegida como o método absoluto para medição, em regime permanente, da resistência térmica e da condutividade térmica de materiais sólidos ou granulares, compactados ou não, acima de 0,02 m²K/W e abaixo de 2 W/m.K, respectivamente. De acordo com a norma, os materiais para os quais este método é aplicado podem ser divididos em três categorias:

- a) Materiais homogêneos e isotrópicos, através dos quais o calor é transmitido somente pelo sólido, tais como: plásticos densos, borrachas e vidros;
- b) Materiais porosos termicamente homogêneos, através dos quais o calor pode ser transmitido por uma combinação dos processos de condução, convecção e radiação, como no caso de materiais fibrosos, celulares e granulares;

- c) Materiais termicamente não homogêneos, através dos quais o calor pode ser transmitido por condução ou uma combinação de modos como na alínea (b), formando estruturas compostas, de modo que o transporte de calor não seja uniforme através deles.

2.5.2.

Método *Laser-Flash*

O método *flash* para a medição de propriedades termofísicas (difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica) foi descrito pela primeira vez por Parker *et al.* (1961). De acordo com Min *et al.* (2007), o método *flash* tem se desenvolvido como uma das técnicas mais amplamente usadas para a medição de difusividade térmica e condutividade térmica de vários tipos de sólidos, pós e líquidos ao longo das últimas décadas.

No método transiente *laser-flash*, a amostra é irradiada em uma face por um pulso de laser de muito rápida duração e alta intensidade. A absorção da energia do laser na face frontal da amostra causa geração de calor na superfície, que é subsequentemente transmitida através da amostra para a face traseira, onde o aumento de temperatura é detectado por um sensor infravermelho. A interpretação da medição é baseada na solução unidimensional da equação da difusão sujeita a uma condição inicial de um pulso de calor instantâneo em um local (Webster, 1999). A Figura 5 apresenta o diagrama de um equipamento do tipo *laser-flash*.

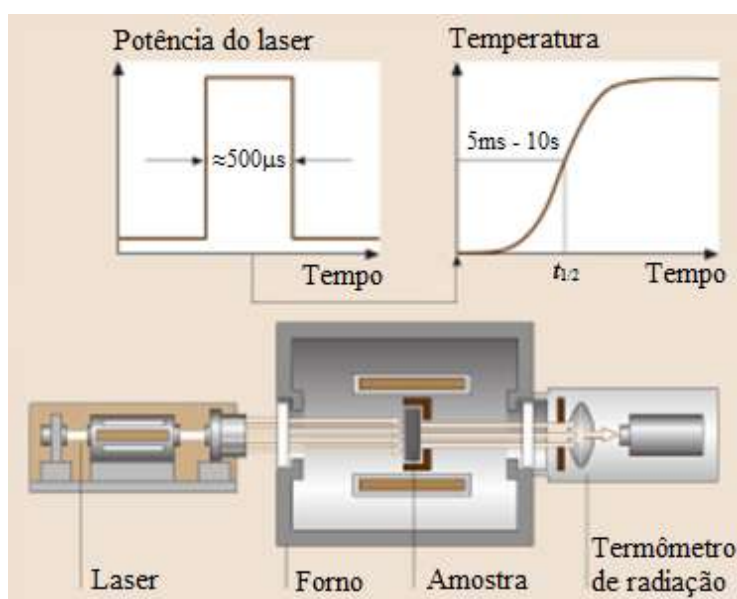


Figura 5 – Diagrama de um equipamento do tipo *laser-flash* (Czichos *et al.*, 2006)

O método possui a distinta vantagem de não requerer contato físico entre a amostra e o aquecedor ou o sensor. Por esta razão, é uma técnica particularmente adequada para uso em altas temperaturas ou em ambientes agressivos. Contudo, existem várias precauções que devem ser tomadas para garantir resultados exatos. Primeiro, a teoria deve ser alterada de modo a considerar transferência de calor não unidirecional. Em segundo lugar, cuidado deve ser tomado para garantir que, para amostras transparentes, nenhuma radiação incidente na face frontal penetre até a face traseira. O devido cuidado também deve ser tomado para ajustar a potência do laser para o sistema em análise, de tal forma que não haja fusão nem ablação na face frontal que possa distorcer os resultados. Finalmente, quando a análise é em fluidos, o devido cuidado deve ser tomado para eliminar o transporte de calor por convecção. Todas essas precauções são raramente adotadas em trabalho de rotina, de forma que alguns resultados obtidos com o método são de validade duvidosa. Porém, o método tem tido aplicação bastante difundida para uma vasta faixa de materiais, incluindo compósitos, polímeros, vidros, metais, materiais refratários, sólidos isolantes e revestimentos (Webster, 1999).

Tada *et al.* (1978) usaram o método *laser-flash* para medir a condutividade térmica de líquidos de baixa condutividade térmica. Alguns anos após, Tada *et al.* (1981) mediram a condutividade térmica de sais fundidos e concluíram que o princípio é adequado para medições em altas temperaturas. Oliveira *et al.* (2009) mediram a condutividade térmica de iogurtes comerciais.

De acordo com Czichos *et al.* (2011), a faixa de temperatura deste método é de -100 °C a 3000 °C e a incerteza de medição varia de 3 a 5%.

2.5.3. Método dos Cilindros Concêntricos

O método dos cilindros concêntricos é preferível para amostras líquidas. No método, a amostra é posicionada entre dois cilindros concêntricos. O aquecedor é geralmente localizado no cilindro externo. Um fluido de arrefecimento flui através do cilindro interno. O calor absorvido pelo refrigerante é assumido como sendo igual ao calor transferido através da amostra (Sahin *et al.*, 2006).

O método apresenta a vantagem de um modelo matemático simples. Contudo, há dificuldades resultantes do método experimental, como a perda de

calor no topo e no fundo do instrumento, embora protetores ou isolantes térmicos sejam utilizados. Deve-se ainda considerar o problema da determinação da quantidade exata de calor que flui através da amostra e outras fontes de erros, tais como: a perda de calor nos cabos, as medições de temperatura e a determinação exata dos fatores geométricos do aparato. Outros problemas que devem ser considerados são as perdas de calor por convecção e radiação (Arai *et al.*, 2002).

Através deste método, Bridgman (1923) mediu a condutividade térmica de 15 líquidos (água, alcoóis e outros) nas pressões de 1,03 kg/cm², 6000 kg/cm² e 12000 kg/cm² nas temperaturas de 30 °C e 75 °C. Smith (1930), usando o aparato emprestado por Bridgman, também mediu a condutividade térmica de 15 líquidos (água, alcoóis, óleos e outros) nas temperaturas de 30 °C e 75 °C. Porém, no caso dos óleos, a temperatura de 100 °C foi incluída. Baxter *et al.* (1953) mediram a condutividade térmica de líquidos eletricamente isolantes. Ziebland e Burton (1955) mediram a condutividade térmica do oxigênio, nas fases gasosa e líquida, de 80 K a 200 K em pressões entre 101,325 kPa e 13,17 MPa. Briggs (1957) mediu a condutividade térmica de destilados de alcatrão comercial. Venart (1965) mediu a condutividade térmica de reagente analítico e de alguns produtos químicos da farmacopeia britânica de 15 °C a 80 °C na pressão atmosférica. Bailey e Kellner (1968) mediram a condutividade térmica do argônio, nas fases gasosa e líquida, de 90 K a 300 K desde a pressão atmosférica até 49 MPa. Ganiev e Rastorguev (1968) mediram a condutividade térmica de tolueno de 20 °C a 200 °C, e de álcool n-heptil, dimetilformamida e formamida de 20 °C a 160 °C. Stupak *et al.* (1970) mediram a condutividade térmica de água, benzeno e tolueno em várias temperaturas. Rastorguev e Ganiev (1977) avaliaram alguns problemas na utilização do método por meio da medição da condutividade térmica de 05 líquidos, de 20 °C a 140 °C, com três espaçamentos distintos entre os cilindros. Guimarães *et al.* (1988) desenvolveram um aparato utilizando-se uma instrumentação não sofisticada e o testaram medindo a condutividade térmica de água destilada e glicerina com incerteza de aproximadamente 7%. Broniarz-Press e Pralat (2009), levando em conta o efeito da tensão cisalhante, mediram a condutividade térmica de 03 líquidos Newtonianos e de 18 soluções aquosas de polímeros na faixa de 299 K a 315 K. Barbés *et al.* (2011) estudaram a hipótese de

pura condução e a incerteza relativa de condutividade térmica através da medição de líquidos puros.

2.5.4. Método das Esferas Concêntricas

De acordo com Tree e Leidenfrost (1968), Riedel, em 1948, fez algumas modificações no método dos cilindros concêntricos de modo a eliminar os efeitos de borda, porém tais alterações tornaram mais difíceis a construção e a montagem do instrumento. Devido às grandes divergências entre os valores de condutividade térmica obtidos com este trabalho para vários hidrocarbonos e aqueles declarados na literatura, Riedel, em 1951, construiu o aparato de esferas concêntricas.

O instrumento, que opera no método permanente, é composto por duas esferas de diâmetros distintos que possuem o mesmo centro. A amostra a ser medida é inserida no espaço anular formado entre as esferas. Por conveniência, o aquecimento da amostra é geralmente feito pela esfera interna, enquanto que a esfera externa é mantida em temperatura constante. O gradiente de temperatura da amostra é determinado por meio de termômetros posicionados nas superfícies das esferas.

Devido às dificuldades de manufatura, montagem e utilização do aparato, este método não tem sido amplamente empregado. Schrock e Starkman (1958) projetaram e construíram um aparato do tipo esferas concêntricas para medir a condutividade térmica de líquidos viscosos a partir da temperatura ambiente até a solidificação. Fuller e Fricke (1971) mediram a condutividade térmica de polímeros fundidos e estimaram a incerteza de medição em 6%. Magomedov e Gadjiev (2008 e 2010) mediram a condutividade térmica do silicone e a do ZnSnAs_2 em alta temperatura nas fases sólida e líquida, respectivamente.

2.5.5. Método da Fonte Plana Transiente

Gustafsson (1991) propôs o método da fonte plana transiente para estudos de transporte térmico de materiais sólidos e apresentou uma teoria geral sobre a técnica, que é acompanhada de aproximações propostas para arranjos que podem ser referidos como “quadrado quente” ou “disco quente”.

O método da fonte plana transiente tem sido usado para medir propriedades térmicas de uma vasta faixa de sólidos e líquidos. Materiais com condutividades térmicas variando de 0,005 W/m.K a 500 W/m.K têm sido estudados desde temperaturas criogênicas até 1500 °C (Gustavsson e Gustafsson, 2005).

O método é baseado no uso de uma fonte plana de calor que consiste de uma contínua espiral dupla de metal eletricamente condutor, geralmente níquel, que é gravada em uma fina lâmina e embutida por duas finas camadas de um material que seja um pobre condutor de eletricidade e um bom condutor térmico. Duas amostras do material são então postas em contato com ambos os lados do sensor. Uma corrente elétrica é passada pela espiral causando aumento da temperatura. O calor gerado se dissipa através das amostras em uma taxa que depende das propriedades de transporte térmico. A temperatura da interface é obtida por meio do monitoramento da mudança da resistividade da espiral metálica. Através dos registros de temperatura versus tempo, as propriedades térmicas do material são determinadas com alta exatidão. A Figura 6 apresenta o diagrama de um medidor do tipo fonte plana transiente.

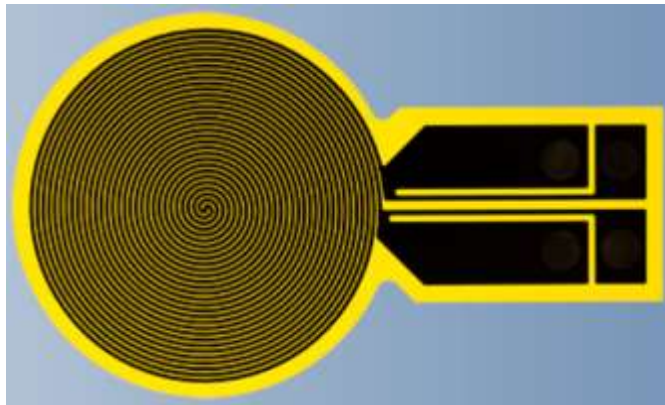


Figura 6 – Sensor do tipo disco quente (Hot Disk AB, 2012)

Por meio deste método, Maqsood *et al.* (1994) mediram a condutividade térmica e a difusividade térmica de glicerina e mercúrio em temperatura ambiente. Nagai *et al.* (2000) mediram a condutividade térmica de mercúrio e óleos silicones com várias viscosidades em ambientes de microgravidade de curta duração. He (2005) mediu a condutividade térmica de graxas térmicas utilizadas em sistemas de empacotamento eletrônico em temperatura ambiente. Gustavsson e Gustafsson (2006) monitoraram o teor de gordura do leite através de medições de condutividade

térmica. Huang e Liu (2009) mediram a condutividade térmica de alimentos e materiais agrícolas, tais como: água, azeite, óleo mineral, etanol e outros. Wan *et al.* (2012) mediram a condutividade térmica de determinados nanofluidos na faixa de 10 °C a 80 °C.

2.5.6. Método do Fio Quente

Assael *et al.* (2010) descreveram que, em muitos artigos, Stålhan e Pyk são considerados como os pioneiros do método transiente do fio quente, pois em 1931 eles utilizaram o método para medir a condutividade térmica de sólidos e pós (e alguns líquidos). Em alguns outros casos, o trabalho de Haarman em 1971, cujo equipamento utilizou uma ponte automática de Wheatstone para medir a diferença de resistência de dois fios quentes, é mencionado como uma das primeiras aplicações do método. Embora ambos os trabalhos sejam de grande importância para o desenvolvimento do instrumento atual de fio quente, os autores acreditam que as raízes do método se estendem ao passado, para os primeiros experimentos com fio quente em 1780. As muitas discussões e experimentos com fios aquecidos ocorridos de 1781 a 1888 prepararam terreno para o trabalho de Schleiermacher em 1888, quando ele mediu a condutividade térmica de gases por meio de um fio de platina aquecido, sendo este provavelmente o primeiro aparato de fio quente.

O método do fio quente é reconhecido como uma técnica de alta exatidão para medição da condutividade térmica de fluidos (Nagasaka e Nagashima, 1981; Codreanu *et al.*, 2007; Kadjo *et al.*; 2008). Beirão *et al.* (2006) descreveram que o método do fio quente para a medição da condutividade térmica de líquidos e gases apresenta muito boa exatidão em temperaturas baixas e moderadas, exceto perto do ponto crítico, onde os gradientes térmicos impostos pelo método perturbam completamente o estado de equilíbrio de forma não linear, e em valores muito baixos de massa específica na fase gasosa, onde os princípios da teoria cinética dos gases não são obedecidos.

A determinação da condutividade térmica pelo método do fio quente é baseada na detecção do aumento temporal de temperatura em um fino fio imerso no material, inicialmente em equilíbrio térmico, após a aplicação gradativa de uma corrente elétrica. O fio age como uma fonte de calor e produz um campo de

temperatura dependente do tempo no material analisado. O modelo teórico que descreve o método é derivado da solução analítica da equação de condução de calor para uma fonte de calor em linha de raio $r \rightarrow 0$ e comprimento $l \rightarrow \infty$ de massa térmica desprezível, que está perfeitamente incorporada, sem resistência térmica de contato, em um dissipador de calor infinito que inicialmente possui temperatura uniforme. O dissipador é considerado de material isotrópico e homogêneo com propriedades térmicas de transporte constantes. Quando uma potência elétrica constante é gradualmente aplicada, o fio libera imediatamente e totalmente o calor produzido pela fonte por unidade de comprimento para o material analisado, onde este é conduzido para fora e armazenado por completo (Codreanu *et al.*, 2007). A Figura 7 apresenta o diagrama de um instrumento do tipo fio quente.

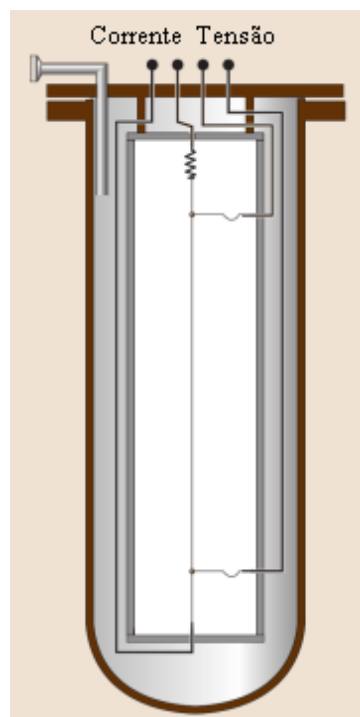


Figura 7 – Princípio do fio quente (Czichos *et al.*, 2006)

O fio metálico, que atua tanto como um elemento de aquecimento quanto um termômetro de resistência, pode ser utilizado nu ou revestido por uma fina camada de isolante elétrico. Contudo, conforme Nagasaka e Nagashima (1981), não é possível medir a condutividade térmica de líquidos condutores de energia elétrica, pois os seguintes problemas podem ocorrer: (i) a corrente flui através do líquido e a geração de calor do fio se torna ambígua; (ii) ocorre polarização na

superfície do fio; e (iii) o sistema elétrico se combina com a célula metálica através do líquido e pequenos sinais de tensão são distorcidos.

Utilizando este método, Hutchinson (1945) desenvolveu um aparato para medir a condutividade térmica de líquidos orgânicos puros (água, álcool, glicerina e outros) que necessitava de pequenas quantidades de amostras. Gillam e Lamm (1955) mediram a condutividade térmica de água, glicerina e soluções aquosas de glicerina, etanol e sacarose até a 20 °C. Cecil e Munch (1956) projetaram um aparato para pequenas quantidades de amostras, de 20 a 25 mL, e mediram a condutividade térmica de alguns líquidos orgânicos. Vargaftik *et al.* (1961) mediram a condutividade térmica de água pesada, ou água deuterada (D₂O), até perto da temperatura crítica. Jamieson e Tudhope (1970) mediram a condutividade térmica da água do mar de 0 °C a 175 °C. Kandiyoti *et al.* (1973) mediram a condutividade térmica do tolueno nas temperaturas de 30 °C, 60 °C e 90 °C em pressões até 633,3 MPa. Jamieson e Cartwright (1980) mediram a condutividade térmica de 09 alcoóis e 15 alquilaminas (primárias, secundárias e terciárias) de -50 °C a 200 °C. Nagasaka e Nagashima (1981) mediram a condutividade térmica de um líquido eletricamente condutor (solução aquosa de NaCl) de 0 °C a 45 °C na pressão atmosférica. Assael *et al.* (1988) mediram a condutividade térmica de 06 alcoóis (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol e hexanol) na faixa de 290 K a 350 K na pressão atmosférica. Assael *et al.* (1989a, b) mediram a condutividade térmica de misturas de etileno glicol, propileno glicol e suas misturas com água na faixa de 295 K a 360 K, e de misturas de alcoóis com água na faixa de 300 K a 345 K, respectivamente. Bleazard e Teja (1995) mediram a condutividade térmica de diversos líquidos eletricamente condutores até a temperatura de 493 K. Zhang e Fujii (2000) mediram a condutividade térmica de sais fundidos que são altamente corrosivos. Hammerschmidt (2002) monitorou a condutividade térmica da água durante sua mudança de fase do líquido para o sólido (gelo). Assael *et al.* (2005) mediram a condutividade térmica de nanofluidos na temperatura ambiente. Jung *et al.* (2011) mediram a condutividade térmica de nanofluidos binários (mistura binária H₂O/LiBr com nanopartículas de Al₂O₃).

Hammerschmidt e Sabuga (2000a) apresentaram uma minuciosa avaliação da incerteza de medição do método transiente do fio quente. Segundo Czichos *et al.* (2011), a faixa de temperatura deste método é de 20 °C a 2000 °C e a incerteza de medição varia de 1 a 10%.

2.5.7. Método da Tira Quente

Gustafsson (1979) descreveu o método transiente da tira quente para medir a condutividade térmica e a difusividade térmica de sólidos isolantes e líquidos. Neste método, que é similar ao do fio quente, utiliza-se uma fina tira metálica como fonte de calor e um termômetro em substituição ao fio metálico. Segundo Gustafsson (1987), a introdução do método da tira quente foi feita com o intuito específico de cobrir amplas faixas de condutividade térmica. Isto pode ser conseguido através da utilização de tamanhos de tiras que variam desde microtiras pulverizadas até tiras de alguns centímetros de extensão feitas de lâminas metálicas, bem como variando amplamente tempos característicos ou de registro dos experimentos.

O método da tira quente tem sido aplicado em estudos de um grande número de materiais distintos (incluindo líquidos) com condutividades térmicas variando de 0,01 W/m.K a 100 W/m.K. Já o método da fita quente por pulso é aplicado em estudos de materiais que possuem faixa de condutividade térmica diferente da mencionada anteriormente (Gustafsson, 1987). Segundo Jannot e Meukam (2004), a principal desvantagem deste método é o custo relativamente elevado do equipamento.

Através deste método, Gustafsson *et al.* (1979) mediram a condutividade térmica do quartzo fundido, da glicerina e da resina epóxi na temperatura ambiente. Gustafsson e Karawacki (1983) mediram a condutividade térmica da água em torno de 22 °C. Grob *et al.* (1992) mediram a condutividade térmica de diversos líquidos (água, glicerina, tolueno, acetona e outros) em temperatura e pressão ambiente. Hammerschmidt (2002) monitorou a condutividade térmica da água durante sua mudança de fase do líquido para o sólido (gelo). Casquillas *et al.* (2007) projetaram um dispositivo para medição da condutividade térmica de nanofluidos que requer uma única gota da substância. Ribeiro *et al.* (2012) projetaram novos sensores de tira quente para medir a condutividade térmica de líquidos iônicos com incerteza global estimada em 2%.

Hammerschmidt e Sabuga (2000b) apresentaram uma minuciosa avaliação da incerteza de medição do método transiente da tira quente. Conforme Czichos *et*

al. (2011), a faixa de temperatura deste método é de 20 °C a 2000 °C e a incerteza de medição varia de 1 a 10%.

2.5.8. Método da Sonda Agulha

Von Herzen e Maxwell (1959) apresentaram o método transiente da sonda agulha e o utilizaram para medir a condutividade térmica de sedimentos do fundo do mar. Neste método, que também é similar ao do fio quente, utiliza-se uma agulha hipodérmica, que consiste de um longo tubo fino que penetra diretamente na amostra e que abriga em seu interior a fonte de calor e o termômetro, em substituição ao fio metálico. O método transiente da sonda agulha pode ser usado para medir a condutividade térmica de vários materiais, tais como: líquidos, solos, pós, rochas, alimentos e outros.

De acordo com Asher *et al.* (1986), este método preenche algumas lacunas deixadas pelo método do fio quente, como por exemplo, quando a técnica do fio quente é difícil de ser aplicada devido às restrições físicas e quando a exatidão do fio quente não se faz necessária, uma vez que a sonda agulha apresenta uma maior incerteza de medição. A Figura 8 apresenta o diagrama de um instrumento do tipo sonda agulha.

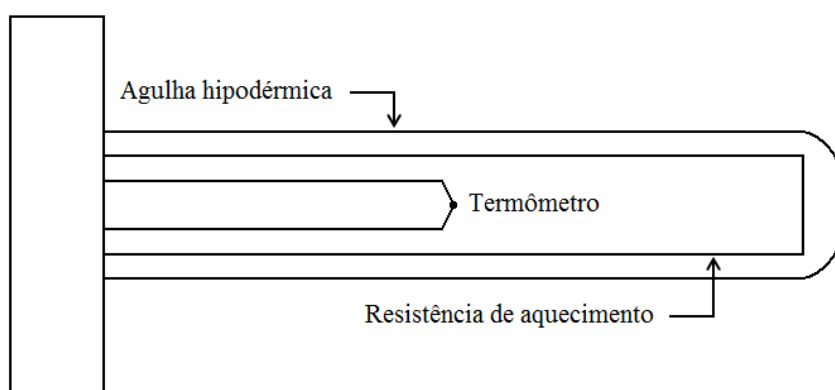


Figura 8 – Diagrama da sonda agulha

Asher *et al.* (1986) mediram a condutividade térmica de 03 líquidos (álcool butílico terciário, metilnaftaleno e glicerina) em temperatura ambiente. Campbell *et al.* (1991) propuseram uma variação deste método colocando a fonte de calor em uma agulha hipodérmica e o termômetro em outra, e as espaçou por 6 mm.

Este novo método foi denominado pulso de calor de agulhas duplas. Fontana *et al.* (1999), utilizando a sonda de agulhas duplas, mediram a condutividade térmica de alimentos, entre eles, gemas e claras de ovos. Oliveira *et al.* (2001) mediram a condutividade térmica do suco de laranja em diferentes concentrações (11-59° Brix). Xie e Cheng (2001) desenvolveram uma fina sonda agulha inserindo um fio de cobre, formado por vinte arames do mesmo material, em uma agulha de aço inoxidável de 0,6 mm de diâmetro externo. O aparato foi testado por meio da medição de condutividades térmicas de carne animal, fruta e líquidos (etileno glicol e água destilada) na temperatura de 20 °C. Brock *et al.* (2008) mediram a condutividade térmica de diversos óleos vegetais refinados (algodão, soja, milho, girassol, oliva e canola) de 20 °C a 70 °C. Chandrasekar *et al.* (2010) mediram a condutividade térmica do nanofluido $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{água}$. Nguyen *et al.* (2012), usando a sonda de agulhas duplas, mediram a condutividade de diversos produtos alimentícios (mel, extrato de tomate, óleo de soja etc.) na faixa de 0,1 MPa a 600 MPa a 25 °C.

2.5.9. Método 3 ω

Conforme Koninck (2008), o método 3 ω foi originalmente desenvolvido por Orso Mario Corbino em 1912 para medir a difusividade térmica de filamentos metálicos utilizados em bulbos de lâmpadas incandescentes.

O método 3 ω utiliza a técnica de detecção de banda estreita e, portanto, fornece uma relação sinal-ruído relativamente melhor. No método, a própria amostra serve como aquecedor e sensor de temperatura ao mesmo tempo, se ela for eletricamente condutora e com resistência elétrica dependente da temperatura, ou para amostra eletricamente não condutora, uma tira metálica é artificialmente depositada na sua superfície para servir tanto como aquecedor quanto sensor (Lu, 2001). De acordo com Koninck (2008), quando uma corrente alternada de um sinal de tensão é utilizado para excitar o aquecedor em uma frequência ω , o aquecimento periódico gera oscilações na resistência elétrica da linha metálica em uma frequência de 2 ω . Por sua vez, isto leva a um terceiro harmônico (3 ω) no sinal de tensão, que é utilizado para inferir a magnitude das oscilações de

temperatura. As variações destas oscilações em função da frequência de excitação possibilitam que a condutividade térmica da amostra seja determinada.

Moon *et al.* (1996) mostraram como utilizar o método para medir calor específico e condutividade térmica de uma amostra sólida ou líquida. Chen *et al.* (2004) modelaram novas técnicas para medir a condutividade térmica de líquidos e sólidos sob pressão hidrostática. Choi *et al.* (2007a) apresentaram uma forma de utilização deste método para medir a condutividade térmica e o calor específico de amostras de pequeno volume de líquidos eletricamente condutores. Lee (2009) utilizou o método para medir a condutividade térmica de líquidos dielétricos e gases.

2.5.10. Método do Sensor Esférico

Nas últimas décadas, sensores de geometria esférica têm sido estudados para medir propriedades térmicas de vários tipos de materiais (sólidos, líquidos, pastas etc.). Neste método, o dispositivo esférico simultaneamente gera calor e monitora a resposta de temperatura com o tempo. Ambos os fenômenos podem ser obtidos por meio de dois elementos distintos ou por um único elemento (neste caso, um termistor). Fontes esféricas de calor possuem duas características especiais, ou seja, são livres de efeitos térmicos laterais e conduzem ao regime permanente em longos períodos. Este método será abordado com maior profundidade no Capítulo 3 desta tese.

2.5.11. Considerações

Em geral, os métodos existentes apresentam algumas restrições, como por exemplo: aplicação restrita, complexidade do aparato experimental, dificuldade de utilização, faixa limitada, incerteza de medição elevada e outros. Com isso, há um grande esforço mundial no sentido de buscar outras soluções no desenvolvimento de métodos de medição de condutividade térmica dos materiais.

Além dos métodos apresentados anteriormente, outras técnicas de medição de condutividade térmica de líquidos vêm sendo estudas, como por exemplo, Kusiak *et al.* (2010) propuseram um método onde a medição é baseada na face

frontal de um radiômetro fototérmico modulado geralmente utilizado para estudos de deposições sólidas em substratos. O método, que foi validado por meio de óleo de girassol e água, requer uma pequena quantidade de líquido (1 μL). Takamatsu *et al.* (2010) propuseram um método para medições de amostras líquidas de tamanho infinitesimal usando um sensor microeletromecânico, do tipo microviga, através de uma fenda em um substrato de silício.

2.6.

Métodos de Medição do Teor de Água de Líquidos

A medição do teor de água de líquidos é um relevante parâmetro em muitas áreas de pesquisa, uma vez que a quantidade de água nas substâncias influencia diversos processos físicos, químicos ou biológicos. Nos setores industriais (petroquímico, farmacêutico, alimentício etc.), a medição do teor de água pode representar um fator relevante nos custos do negócio, na qualidade do produto, na saúde e na segurança.

2.6.1.

Karl Fischer

O método laboratorial Karl Fischer, técnica amplamente aceita e utilizada, aplica titulação coulométrica ou volumétrica para determinação do teor de água na amostra. Na forma coulométrica, o compartimento principal da célula de titulação contém a solução anodo mais o analito; na forma volumétrica, o princípio é o mesmo da forma coulométrica, porém a solução anodo é utilizada como a solução titulante.

A exatidão de ambas as formas do método depende: (i) da correta calibração do equipamento na faixa de teor de água em que as medições são realizadas; (ii) do ajuste correto das constantes e dos parâmetros de medição no equipamento; (iii) da disponibilização de toda água para o reagente; e (iv) da ausência de reações laterais que gerem água como um produto ou que reajam com o iodo ou o iodeto (Margolis, 1998).

No caso da forma volumétrica, há três fontes principais de erro sistemático: (i) a determinação do final da titulação de pequenas quantidades de água; (ii) a solubilidade da amostra no vaso de solução; e (iii) a presença de reações laterais.

No caso da forma coulométrica, as três fontes principais de erro sistemático são: (i) a configuração prévia das constantes do equipamento; (ii) o ajuste das variáveis do equipamento sob o controle do operador; e (iii) a solubilidade e reatividade química da amostra (Margolis, 1998).

A Figura 9 mostra um medidor Karl Fischer coulométrico e volumétrico.



Figura 9 – Karl Fischer coulométrico e volumétrico (Metrohm, 2012)

2.6.2. Método Óptico

A medição do teor de água de líquidos pode ser feita por um refratômetro através da medição do índice de refração do líquido, que varia de acordo com o teor de água. A medição da absorção de energia de uma radiação infravermelha próxima também pode ser relacionada ao teor de água do meio. Em um comprimento de onda de $1,94\ \mu\text{m}$, a absorção de energia devida ao teor de água é alta, ao passo que em $1,7\ \mu\text{m}$, a absorção devida ao teor de água é zero. Assim, a medição da absorção a $1,94\ \mu\text{m}$ e a $1,7\ \mu\text{m}$ permite que a absorção devida aos compostos da substância além da água seja compensada, e a medição resultante seja diretamente relacionada ao conteúdo de energia (Morris, 2001). Segundo Visscher (2000), o método infravermelho conduz a problemas particulares no caso dos líquidos devido ao pequeno trajeto óptico necessário.

2.6.3. Método Ultrassônico

A presença de água no líquido altera a velocidade de propagação de ondas ultrassônicas. Logo, o teor de água pode ser determinado através da medição da velocidade de transmissão do ultrassom. Este método apresenta a vantagem de não ser invasivo, mas requer compensação de temperatura, pois a velocidade do ultrassom é afetada por mudanças de temperatura. O método é mais adequado para altos níveis de teor de água em líquidos que não são gaseificados ou de alta viscosidade (Morris, 2001).

2.6.4. Método Elétrico

A medição da quantidade de absorção de energia de micro-ondas emitidas através de uma substância é uma das formas mais comuns de medição do teor de água. Micro-ondas com comprimento de onda entre 1 mm e 1 m são muito mais absorvidas pela água do que por outros materiais. A técnica é adequada para uso em sólidos, líquidos e gasosos com níveis de teor de água de até 45%. No caso do medidor capacitivo, a medição da capacitância é relacionada ao teor de água, sendo adequado para sólidos e líquidos com níveis de teor de água de até 30%. As principais desvantagens dos medidores capacitivos são a limitação da resolução da medição, devido à dificuldade de medição de pequenas alterações em uma faixa relativamente ampla do valor de capacitância, e a dificuldade de medição quando as amostras possuem condutividade elétrica relativamente alta. O teor de água dos materiais também varia com a condutividade elétrica. Esta técnica não é cara e pode medir níveis de teor de água de até 25%. Entretanto, a presença de outras substâncias condutoras no material, como sais e ácidos, afetam a medição (Morris, 2001).

2.6.5. Método por Medição de Condutividade Térmica

A condutividade térmica de uma substância varia de acordo com a sua quantidade de água. Assim, o teor de água de um material pode ser determinado

por meio da medição deste parâmetro. Conforme Visscher (2000), este método é simples e barato, porém necessita de calibração para o meio que for utilizado.

2.6.6. Considerações

Além dos métodos descritos anteriormente, alguns outros podem ser usados para determinar o teor de água de líquidos, tais como: cromatografia, alteração nas propriedades mecânicas, ressonância magnética nuclear, moderação de nêutrons e gravimétrico. Contudo, os métodos existentes apresentam restrições, tais como: uso apenas laboratorial, complexidade do aparato experimental, aplicação restrita, elevada incerteza de medição, restrição da faixa de medição e outros. Deve-se ressaltar ainda que a quantidade de equipamentos comercialmente disponíveis baseados nos métodos descritos é bastante pequena, o que justifica a necessidade de se buscar outras soluções no desenvolvimento de métodos de medição de teor de água dos materiais.

2.7. Normalização

2.7.1. Teor de Água

No âmbito da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2012) existem algumas normas técnicas que tratam da medição do teor de água de determinadas substâncias líquidas, tais como: etanol, líquidos e sólidos orgânicos e inorgânicos, produtos de petróleo e materiais betuminosos, substâncias graxas, líquido isolante elétrico e mel. Na maioria dos casos, o método de medição especificado é o da titulação por Karl Fischer.

Há ainda na ABNT (2012), duas normas que tratam da medição do teor alcoólico do etanol e suas misturas com água, onde uma considera o método do densímetro de vidro e a outra considera o método do densímetro eletrônico. Assim, por meio dessas duas normas, pode-se inferir o teor de água das soluções aquosas de etanol como sendo a diferença entre a quantidade total da mistura e a quantidade de etanol.

2.7.2. Condutividade Térmica

No caso da condutividade térmica, não foi encontrada no âmbito da ABNT (2012) e da *International Organization for Standardization* (2012) nenhuma norma que estabeleça o método de medição desta grandeza nos líquidos.

No âmbito da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), a norma ASTM D-2717-95 (2009) estabelece o método padrão para a determinação da condutividade térmica de líquidos não metálicos que sejam: (i) quimicamente compatíveis com vidro borossilicato e platina; (ii) moderadamente transparentes ou absorventes de radiação infravermelha; e (iii) que tenham pressão de vapor menor do que 26,66 kPa na temperatura de ensaio.

A célula de condutividade térmica da norma ASTM D-2717-95 consiste essencialmente de um fino e reto filamento de platina selado axialmente em um tubo de vidro borossilicato. O filamento é mantido esticado por uma mola de platina. Dois fortes dispositivos de platina sustentam o filamento em cada extremidade e permitem que o mesmo atue como elemento de aquecimento e termômetro de resistência de platina a 04 fios. A condutividade térmica é então determinada pela medição do gradiente de temperatura produzido através da amostra de líquido por uma quantidade de energia conhecida, que é introduzida na célula pelo aquecimento elétrico do elemento de platina. Conforme a norma, devido à complexa natureza do procedimento de determinação da condutividade térmica, e por causa do custo elevado para montagem do dispositivo, não há um número suficiente de voluntários que permita a realização de um programa interlaboratorial cooperativo para determinar a precisão e a tendência do método. Como estimativa preliminar, a repetibilidade parece estar em torno de 10% da média de dois resultados de um mesmo operador.

A Figura 10 mostra o diagrama do instrumento de fio quente descrito pela respectiva norma.

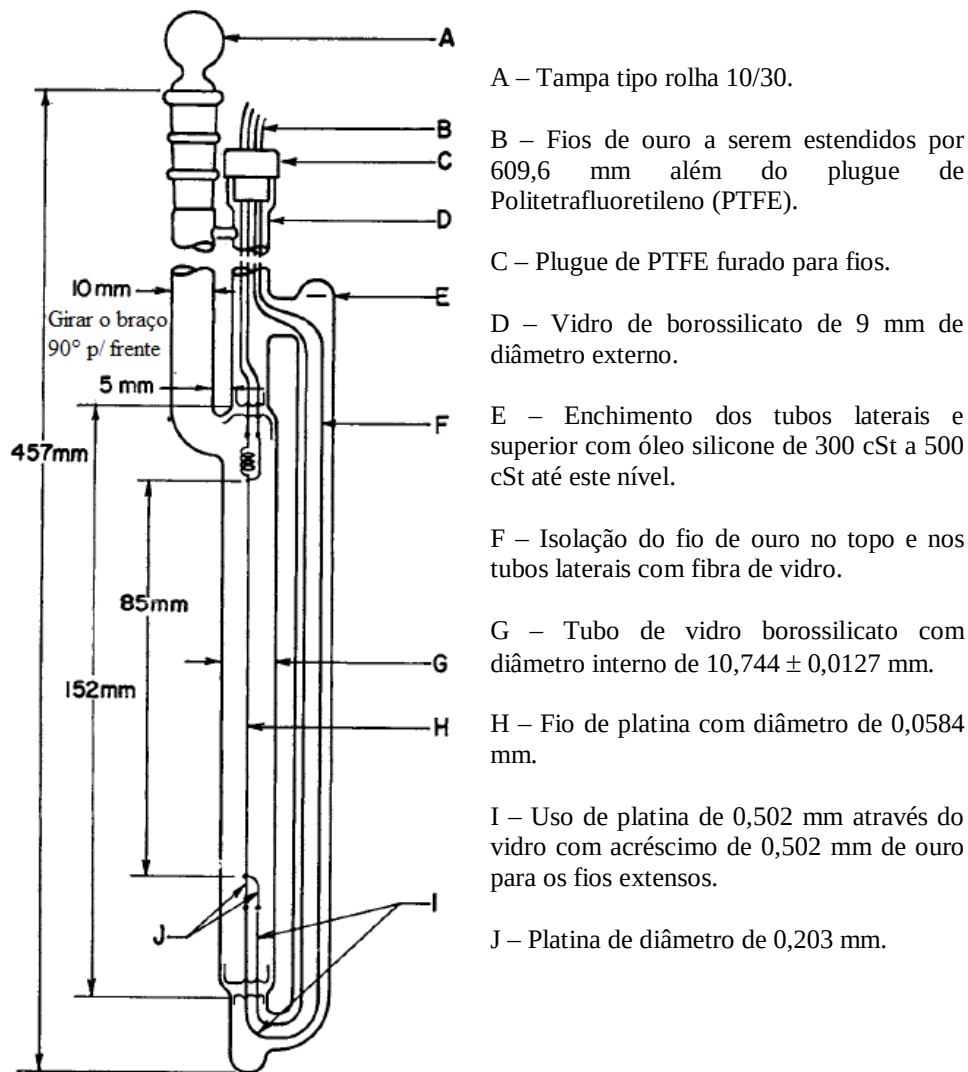


Figura 10 – Diagrama da célula de condutividade térmica da ASTM D-2717-95

2.8. Convecção Natural

Quando da medição da condutividade térmica de fluidos, é desejável que a transferência de calor do sistema de medição para o meio ocorra somente por condução. Logo, todo o cuidado deve ser tomado de modo a evitar a ocorrência da convecção natural, que consiste na transferência de energia devido ao movimento molecular aleatório e ao movimento global do fluido.

Esse movimento do fluido é devido às forças de empuxo no seu interior, que são resultantes do gradiente de massa específica. No caso mais usual, o gradiente de massa específica é devido a um gradiente de temperatura. A convecção natural surge então quando as forças de empuxo superam o efeito retardador das forças viscosas e inerciais. A intensidade dessas forças depende então das propriedades

do fluido, do tamanho do sensor (do diâmetro, no caso do sensor de esfera quente) e da diferença de temperatura imposta.

O surgimento da convecção natural em um fluido pode ser determinado por meio do número de Rayleigh (Ra). Quando o número de Rayleigh é mais baixo que o valor crítico para aquele fluido, a transferência de calor é primariamente na forma de condução; quando o valor crítico é excedido, a transferência de calor é primariamente na forma de convecção. O número de Rayleigh é um número adimensional que consiste no produto do número de Grashof (Gr) pelo número de Prandtl (Pr), ambos números adimensionais. O número de Grashof representa a relação entre as forças de empuxo e as forças viscosas. Já o número de Prandtl representa a relação entre a difusividade do momentum (viscosidade cinemática) e a difusividade térmica. Os números de Rayleigh, Grashof e Prandtl podem ser calculados, respectivamente, por meio das equações (25), (26) e (27).

$$Ra = Gr \times Pr \quad (25)$$

$$Gr = \frac{g\beta(T_{sup} - T_m)l_C^3}{\nu^2} \quad (26)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} = \frac{\nu}{\alpha} \quad (27)$$

Onde, g é a aceleração da gravidade; β é o coeficiente de expansão térmica volumétrica; T_{sup} é a temperatura da superfície; T_m é a temperatura do meio; l_C é o comprimento característico; e ν é a viscosidade cinemática.

O número de Nusselt (Nu) é outro número adimensional de considerável importância quando se trata de convecção. Este número representa a relação entre a transferência de calor por convecção e àquela somente por condução. No caso da convecção natural em escoamentos externos, correlações empíricas foram desenvolvidas por diversos pesquisadores para geometrias distintas. Para esferas em fluidos com $Pr \geq 0,7$ e $Ra \leq 10^{11}$, a correlação desenvolvida por Churchill, equação (28), é recomendada (Incropera *et al.*, 2008).

$$Nu = 2 + \frac{0,589Ra^{1/4}}{\left[1 + (0,469 / Pr)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (28)$$

Nos números adimensionais Nu , Ra e Pr , as propriedades térmicas do fluido são estimadas na temperatura do filme (T_F), conforme a equação (29).

$$T_F = 0,5(T_{sup} + T_m) \quad (29)$$

Schmidt e Milverton (1935) desenvolveram um método experimental de detecção do surgimento da convecção. Eles projetaram um aparato constituído de duas placas paralelas de bronze, sendo que a placa inferior possuía um sistema de aquecimento por meio de resistência elétrica. Em ambas as placas, sensores de temperatura (termistores) foram instalados. Os experimentos foram realizados com o aparato imerso em um tanque com água. Os pesquisadores observaram que, na transferência de calor por condução, a diferença de temperatura imposta no fluido crescia linearmente com a energia elétrica fornecida à placa inferior. Assim que a convecção surgia, outros modos de transporte de calor passavam a atuar e a linearidade observada na condução era interrompida. A Figura 11 mostra a relação entre o calor fornecido (que é proporcional à corrente ao quadrado) e a diferença de temperatura entre as placas para cada experimento.

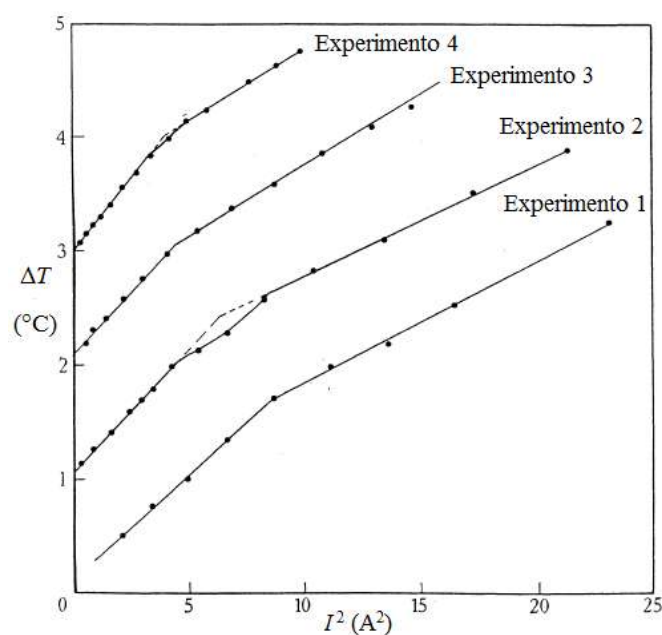


Figura 11 – Experimentos de Schmidt e Milverton (Schmidt e Milverton, 1935)