

1

Introdução

1.1. Contextualização

O uso racional e a economia de energia térmica, especialmente nos setores industriais, são demandas de extrema relevância nos dias atuais. Desta forma, a transferência de calor com a máxima eficiência possível é tão importante quanto à minimização da perda de calor por meio de geometrias e materiais adequados. Consequentemente, a propriedade física que descreve a habilidade do material de conduzir calor, denominada condutividade térmica, é essencial nas aplicações de engenharia em que o processo de transferência de calor tem papel fundamental. O conhecimento da condutividade térmica permite estimar a quantidade de energia envolvida em um processo e, consequentemente, a seleção e o dimensionamento adequado dos materiais.

Os materiais que possuem valores mais altos de condutividade térmica são bons condutores de calor; já os que possuem valores mais baixos são maus condutores de calor (isolantes). Em geral, os sólidos possuem condutividades térmicas maiores do que a dos líquidos, que por sua vez são maiores do que a dos gases. Isso ocorre porque quanto menor é o espaçamento intermolecular e menos aleatório é o movimento das moléculas, mais eficaz é a transferência de calor.

A condutividade térmica de um material depende de vários fatores, entre eles, o teor de água. A água possui condutividade térmica maior do que a do ar e de vários gases e líquidos. Sendo assim, quanto mais úmido for um material, maior será sua condutividade térmica.

Os métodos de medição de condutividade térmica são geralmente divididos em duas categorias: permanentes e transientes. A principal diferença entre esses dois métodos está no tempo requerido para as medições. Métodos que se baseiam no regime permanente requerem um tempo maior do que aqueles que se baseiam no regime transiente.

Métodos em regime permanente, em geral, utilizam a lei de Fourier e baseiam-se na medição do fluxo de calor e do gradiente de temperatura, que consiste em uma diferença de temperatura entre as superfícies opostas da amostra. Em regime permanente, tanto a temperatura como as demais propriedades da amostra são constantes, isto é, não variam com o tempo. Os métodos placa quente protegida (*guarded hot-plate*), cilindros concêntricos (*concentric cylinders*) e esferas concêntricas (*concentric spheres*) são exemplos de métodos que operam no regime permanente.

No caso dos métodos transientes, a diferença de temperatura entre as superfícies opostas da amostra é substituída por medições de temperatura em uma única posição ao longo do tempo. Este método permite ainda que a difusividade térmica e o calor específico da amostra sejam obtidos dentro da mesma medição. Os métodos *laser-flash*, fio quente (*hot-wire*) e fita quente (*hot-strip*) são exemplos de métodos que operam no regime transiente.

Entretanto, a medição da condutividade térmica de líquidos e gases é mais difícil do que a dos sólidos. Quando um gradiente de temperatura é imposto em um fluido, três formas de transferência de calor podem ocorrer, são elas: condução, convecção e radiação. Porém, para se medir condutividade térmica, a presença da contribuição pela radiação e a formação da convecção natural devem ser evitadas, embora a eliminação completa dos efeitos da convecção em um fluido não seja uma tarefa simples.

No caso dos líquidos, há vários anos pesquisadores vêm trabalhando em equações teóricas para estimar a condutividade térmica por meio da sua correlação com outra grandeza física, geralmente com a temperatura, ou pela derivação de um modelo a partir de outros existentes. Diversos experimentos sobre técnicas de medição de condutividade térmica de líquidos, baseadas nos métodos permanente e transiente, também vêm sendo desenvolvidos.

O método geralmente utilizado para medir a condutividade térmica de líquidos baseia-se na técnica do fio quente. O conceito e os experimentos iniciais com fios aquecidos começaram em torno de 1780, sendo o primeiro instrumento proposto por Stålhane and Pyk em 1931 para medir a condutividade térmica de sólidos, pós e alguns líquidos. Desde então, o método tem sido amplamente estudado e aperfeiçoado por vários pesquisadores (Assael *et al.*, 2010).

Quanto à normalização, no âmbito da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da *International Organization for Standardization* (ISO) não há nenhuma norma que defina o método adequado de medição de condutividade térmica de líquidos. Já a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) estabelece um método de ensaio 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 26,7 kPa na temperatura de ensaio (ASTM, 2009).

A opção pelo etanol se deu por este ser um biocombustível estratégico para o país. Esta substância, assim como as soluções aquosas de etanol, é comumente utilizada como matéria prima em diversos segmentos industriais (farmacêutico, alimentício, higiene etc.). O Brasil, desde o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) implementado pelo governo federal em 1975, tem desenvolvido uma forte tradição no uso do etanol como combustível e como carburante a ser misturado à gasolina. Com isso, um enorme parque de destilarias se desenvolveu no país nas últimas décadas, o que o torna um dos grandes produtores mundiais de etanol. Desta forma, pesquisas com etanol são de extrema relevância para a indústria automobilística e para o cenário químico nacional, em especial àquelas ligadas a processos de medição que seguem as boas práticas metrológicas.

Grayson (1952) propôs um método de medição de condutividade térmica baseado em uma fonte esférica de calor utilizando um termopar aquecido. Chato (1968) substituiu o termopar por um termistor, de modo a medir a condutividade e a difusividade térmica de materiais biológicos. Nos anos seguintes, novos estudos foram feitos sobre o método por pesquisadores da área biomédica e de algumas outras áreas. Neste método, o dispositivo esférico gera calor e simultaneamente monitora a resposta de temperatura com o tempo. As propriedades térmicas da substância podem ser estimadas a partir dos regimes transiente e permanente, utilizando-se soluções das equações do balanço de energia. As fontes esféricas de calor são livres de efeitos térmicos laterais e conduzem ao regime permanente em longos tempos. Entre as vantagens do método, pode-se destacar a possibilidade de efetuar medições em pequenas amostras, de modo relativamente rápido e em uma extensa faixa de temperatura.

O método da esfera quente, em princípio, é um método absoluto de medição de condutividade térmica, o que significa que o equipamento pode fornecer um resultado sem ser calibrado contra um padrão ou material de referência. Contudo, alguns parâmetros do modelo precisam ser determinados isoladamente ou obtidos por meio de calibração.

Devido à necessidade de medições confiáveis, a importância da metrologia no Brasil e no mundo cresceu significativamente nas últimas décadas. Com isso, atualmente é inconcebível tratar de medição sem abordar aspectos metrológicos.

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), metrologia é a ciência da medição e suas aplicações. A metrologia engloba todos os aspectos teóricos e práticos da medição, qualquer que seja a incerteza de medição e o campo de aplicação (Inmetro, 2012a). Diversos parâmetros concernentes às medições e aos dispositivos de medição são avaliados quando a metrologia é aplicada, tais como: resolução, exatidão, precisão, reprodutibilidade, repetibilidade, incerteza de medição e outros.

1.2. Motivação

Através da revisão bibliográfica, pôde-se verificar que existe um grande esforço mundial no sentido de buscar soluções alternativas no desenvolvimento de métodos de medição de condutividade térmica dos materiais, onde tais métodos são baseados na integração da equação de calor, de acordo com geometrias e condições térmicas de contorno distintas que permitem simplificações do modelo matemático.

Embora haja alguns estudos sobre o método de medição de condutividade térmica por meio de dispositivo esférico, como demonstrado no item 3.1, poucos têm os materiais líquidos como foco principal. Ademais, tais estudos não correlacionam a condutividade térmica do material com o seu teor de água e nem realizam uma análise metrológica mais criteriosa, de modo a determinar minuciosamente as incertezas de medição. Desta forma, há um vasto campo do conhecimento a ser explorado sob os pontos de vista teórico, experimental e metrológico.

A quantidade de instrumentos comercialmente disponíveis para medição de condutividade térmica de líquidos não é vasta. Os equipamentos encontrados, em geral, são caros, de utilização apenas laboratorial e não fornecem, juntamente com o valor de condutividade térmica, o teor de água da substância. Apenas uma empresa que produz instrumentos de medição de condutividade térmica, baseado na utilização de um dispositivo esférico, e que indica o teor de água do material foi localizada. Todavia, o instrumento é adequado para monitorar o teor de água de materiais sólidos, tais como: solos, estátuas, prédios históricos, relaxamentos estruturais e outros (Transient Measurement Systems, 2012).

Também não é vasta a quantidade de equipamentos disponíveis no mercado para medição do teor de água em líquidos e, em geral, os que estão disponíveis empregam o método Karl Fischer (coulométrico ou volumétrico), que é a técnica amplamente aceita e geralmente utilizada para esse tipo de medição. Contudo, tais equipamentos são relativamente caros e de uso laboratorial.

Atualmente, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), autarquia federal responsável pela implantação e manutenção da cadeia de rastreabilidade dos padrões das unidades de medida no País, possui sistemas de medição de condutividade térmica, mas que não são utilizados para líquidos. No caso do teor de água, o Instituto conta com um titulador Karl Fisher coulométrico como padrão.

Face ao exposto, a motivação para o desenvolvimento desta tese partiu da necessidade de avaliar de forma teórica e experimental, seguindo as boas práticas metrológicas, o modelo de medição baseado em uma fonte esférica de geração de calor para a medição da condutividade térmica de líquidos, com foco em soluções aquosas de etanol, e posterior determinação do teor de água da substância.

1.3. Objetivos

Com base nas questões relatadas anteriormente, o presente trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Descrever as condições térmicas de contorno e o modelo teórico;

- Realizar simulações de modo a investigar efeitos físicos capazes de afetar o comportamento da medição;
- Caracterizar o sistema de medição por meio da calibração e determinação de propriedades e parâmetros envolvidos na medição;
- Efetuar medições de condutividade térmica de amostras de água, etanol e soluções aquosas de etanol;
- Utilizar os valores de condutividade térmica das soluções aquosas de etanol para determinação do teor de água;
- Realizar estudo metrológico de modo a estimar as incertezas expandidas;
- Comparar os resultados obtidos com valores encontrados na literatura ou com resultados obtidos por outros métodos de medição.

1.4. Metodologia da Pesquisa

Para o desenvolvimento deste trabalho, a metodologia de pesquisa do tipo exploratória foi adotada. Segundo Mattar (2005), a pesquisa exploratória pode ser utilizada para os seguintes objetivos:

- Familiarizar e elevar o conhecimento e a compreensão de um problema de pesquisa em perspectiva;
- Auxiliar a desenvolver a formulação mais precisa do problema de pesquisa;
- Acumular *a priori* informações disponíveis relacionadas a um problema de pesquisa conclusiva a ser efetuada ou em andamento;
- Ajudar no desenvolvimento ou criação de hipóteses explicativas de fatos a serem verificados numa pesquisa explicativa;
- Ajudar no desenvolvimento ou criação de questões de pesquisa relevantes para o objetivo pretendido;

- Auxiliar na determinação de variáveis relevantes a serem consideradas num problema de pesquisa;
- Clarificar conceitos;
- Ajudar no delineamento do projeto final de pesquisa;
- Verificar se pesquisas semelhantes já foram realizadas, quais os métodos utilizados e quais os resultados obtidos;
- Estabelecer prioridades para futuras pesquisas.

Muitos dos objetivos da pesquisa exploratória descritos acima são questões que permeiam por esta pesquisa, o que confirma esta tese como sendo de cunho exploratório. Os métodos empregados compreenderam a pesquisa bibliográfica e o estudo experimental.

A pesquisa bibliográfica foi desenvolvida a partir de diversas fontes, tais como: normas, artigos científicos, revistas, anais de eventos, teses, dissertações, livros, guias e outros. Endereços eletrônicos (internet) também foram consultados no decorrer da pesquisa.

A fim de aplicar, avaliar e aprofundar muitos dos conhecimentos adquiridos quando da pesquisa exploratória, estudos experimentais foram realizados. Os experimentos consistiram na caracterização dos sistemas de medição (sensores esféricos que geram calor e monitoram a temperatura) existentes no Inmetro, na execução de medições de condutividade térmica de amostras (água destilada, etanol e soluções aquosas de etanol), na determinação dos valores de teor de água e na análise metrológica dos resultados obtidos.

1.5. Estrutura da Tese

A tese está dividida em 6 capítulos, sendo este o Capítulo 1. Neste primeiro capítulo, a contextualização acerca do tema, as motivações para a elaboração do trabalho, os seus objetivos, a metodologia da pesquisa e a estruturação da tese são apresentadas.

No Capítulo 2, a fundamentação teórica é apresentada. O capítulo aborda temas relacionados à transferência de calor (lei de Fourier, equações da condução de calor, condutividade térmica e convecção natural), descreve métodos de estimativa da condutividade térmica de líquidos e apresenta métodos de medição de condutividade térmica e do teor de água de líquidos.

No Capítulo 3, o método de medição de condutividade térmica por geometria esférica é apresentado. O capítulo apresenta um histórico sobre o método e suas aplicações, descreve os modelos de transferência de calor e faz considerações sobre os parâmetros envolvidos no processo de medição.

No Capítulo 4, os materiais e os métodos experimentais são apresentados. O capítulo descreve os equipamentos utilizados na pesquisa, trata da calibração e da caracterização dos sensores e mostra os procedimentos experimentais adotados.

No Capítulo 5, os resultados experimentais são apresentados. O capítulo descreve conceitos sobre incerteza de medição, exhibe os resultados das medições de condutividade térmica das amostras, trata da determinação do teor de água das soluções aquosas de etanol, apresenta as incertezas de medição e compara os resultados obtidos com os valores encontrados na literatura e com as medições realizadas no Inmetro por outros sistemas de medição.

No Capítulo 6, as conclusões são apresentadas. Este capítulo finaliza a tese descrevendo as considerações finais e apresenta sugestões para trabalhos futuros motivados a partir da pesquisa realizada.

Após o último capítulo da tese, as referências bibliográficas consultadas e os apêndices são apresentados.