

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

OBTENÇÃO DAS CORRELAÇÕES DO MODELO DA SOMA-PONDERADA-DE-
GASES-CINZA PARA O CO₂ EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

por

Vitor Olson

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, Agosto de 2023.

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO

CIP - Catalogação na Publicação

Olson, Vitor
OBTENÇÃO DAS CORRELAÇÕES DO MODELO DA
SOMA-PONDERADA-DE-GASES-CINZA PARA O CO2 EM CONDIÇÕES
SUPERCRÍTICAS / Vitor Olson. -- 2023.
15 f.
Orientador: Francis Henrique Ramos França.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto
Alegre, BR-RS, 2023.

1. Soma-ponderada-dos-gases-cinza. 2. Radiação
Térmica. 3. Emitância. 4. Hitemp. I. Ramos França,
Francis Henrique, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vitor Olson

OBTENÇÃO DAS CORRELAÇÕES DO MODELO DA SOMA-PONDERADA-DE-GASES-CINZA PARA O CO₂ EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Ignacio Iturrioz
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Energia e Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Francis Henrique Ramos

Comissão de Avaliação:

Prof. Francis Henrique Ramos (Presidente)

Prof. Felipe Roman Centeno

Prof. Fernando Marcelo Pereira

Porto Alegre, Agosto de 2023

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor orientador Francis H. R. França, pela sua paciência, disponibilidade e pelo conhecimento compartilhado.

Aos colegas do laboratório de radiação térmica, Felipe Coelho e Roberta Collet, por toda a ajuda fornecida no desenvolvimento desse trabalho.

A minha namorada, Danielle, pelo apoio incondicional e incentivo ao longo de todo o curso de engenharia mecânica.

Aos meus pais, por todo o apoio, encorajamento ao longo da minha vida, me proporcionando as bases para chegar até este ponto.

E não posso me esquecer de agradecer ao meu companheiro de quatro patas, Floquinho, por estar sempre ao meu lado me trazendo alegria nos momentos mais desafiadores.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – 2023

OBTENÇÃO DAS CORRELAÇÕES DO MODELO DA SOMA-PONDERADA-DE-GASES-CINZA PARA O CO₂ EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

Vitor Olson

Vitor.olson1@gmail.com

Resumo. O CO₂ em condições críticas é amplamente aplicado na engenharia, destacando-se seu uso em sistemas de armazenamento de energia térmica. Entretanto, os estudos sobre suas propriedades radiativas têm sido negligenciados, mesmo podendo ser parte fundamental da transferência de calor nesse processo. Este estudo visa avaliar a viabilidade de aplicação do modelo da soma-ponderada-dos-gases-cinza (WSGG) para o CO₂ supercrítico, comparando os resultados obtidos por meio da solução linha-por-linha (LBL) com os gerados pelo modelo WSGG, e com outros estudos sobre o CO₂ em diferentes condições de pressão. A validação do WSGG envolve a comparação dos resultados de emitância total do CO₂ a 75 atm, 90 atm, 105 atm, 125 atm e 150 atm com os resultados do linha-por-linha (LBL) e análise da transferência de calor entre placas negras unidimensionais em temperatura uniforme. Os resultados indicam que o WSGG é preciso em alta pressão, e o coeficiente de ajuste de temperatura tem pouca influência. Para a transferência entre placas, os valores são precisos, mas uma análise mais detalhada é necessária para avaliar situações não homogêneas e não uniformes.

Palavras-chave: Soma-ponderada-dos-gases-cinza, Radiação térmica, Emitância, HITEMP 2010

DERIVATION OF CORRELATIONS FOR THE WEIGHTED SUM OF GRAY GASES MODEL FOR SUPERCRITICAL CO₂

Abstract. The CO₂ under critical conditions is widely applied in engineering, with its use prominently featured in thermal even though they could be a fundamental part of the heat transfer in this process. However, studies on its radiative properties have been overlooked, despite being a fundamental aspect of heat transfer in this process. This study aims to verify the viability of applying the weighted-sum-of-gray-gases (WSGG) model to supercritical CO₂. It compares results obtained through the line-by-line (LBL) solution with those generated by the WSGG model, as well as with other studies of CO₂ under different pressure conditions. WSGG validation involves comparing total emissivity results for CO₂ at 75 atm, 90 atm, 105 atm, 125 atm and 150 atm with line-by-line (LBL) results, and analyzing the heat transfer between one-dimensional black plates at uniform temperature. The results suggest that WSGG model demonstrates accuracy at high pressure, and the temperature correction coefficient has minimal relevance. For heat transfer problem, values are precise, but a more detailed analysis is needed to verify non-homogeneous and non-uniform situations.

Keywords: Weighted-sum-of-gray-gases, Thermal radiation, Emissivity, HITEMP 2010

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 13 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 13 |
| 3.1 Banco de dados HITEMP | 14 |
| 3.2 Linhas espectrais | 15 |
| 3.3 O modelo da soma-ponderada-de-gases-cinza (WSGG) | 15 |
| 3.4 Equação da transferência radiativa | 16 |
| 4. METODOLOGIA | 16 |
| 4.1 Integração linha-por-linha (LBL) | 16 |
| 4.2 Geração dos coeficientes do WSGG..... | 18 |
| 4.3 Apresentação do problema de fluxo de calor e termo fonte radiativo | 19 |
| 5. RESULTADOS | 19 |
| 5.1 Emitância total | 19 |
| 5.2 Coeficientes WSGG..... | 21 |
| 5.3 Análise do problema de fluxo de calor e termo fonte | 23 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 25 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 27 |

SÍMBOLOS

| | | |
|----------------|---|-----------------------------|
| a_0 | Coeficiente de ponderação da janela transparente | |
| a_j | Coeficiente de ponderação do gás cinza | |
| $b_{j,1}$ | Coeficiente polinomial do WSGG para o CO ₂ | [K ⁻¹] |
| $b_{j,2}$ | Coeficiente polinomial do WSGG para o CO ₂ | [K ⁻²] |
| $b_{j,3}$ | Coeficiente polinomial do WSGG para o CO ₂ | [K ⁻³] |
| $b_{j,4}$ | Coeficiente polinomial do WSGG para o CO ₂ | [K ⁻⁴] |
| C_n | Seção transversal de absorção | [cm ² /molécula] |
| I | Intensidade de radiação | [W/m ²] |
| I_η | Intensidade de radiação espectral | [W/m ²] |
| $I_{\eta,b}$ | Intensidade de radiação espectral de corpo negro | [W/m ²] |
| $I_{\eta,L}^+$ | Intensidade de radiação na direção positiva | [W/m ²] |
| $I_{\eta,L}^-$ | Intensidade de radiação na direção negativa | [W/m ²] |
| L | Distância entre placas | [m ⁻¹] |
| N | Densidade molar [molécula/(cm ² m)] | |
| n_g | Numero de gases cinza | |
| p | Pressão total | [atm] |
| Q | Soma total de participações internas | |
| q''_r | Fluxo de calor radiativo | [W/m ²] |
| S | Comprimento de trajetória | [m] |
| S_i | Intensidade integrada de linha [¹ /(molécula.cm ⁻²)] | [cm ⁻¹] |
| S_R | Termo fonte radiativo | [W/m ³] |
| T | Temperatura | [K] |
| T_{ref} | Temperatura de referência | [K] |
| Y_c | Fração molar | |

SÍMBOLOS GREGOS

| | | |
|---------------|--------------------------------------|---------------------|
| ε | Emitância | |
| κ_η | Coeficiente de absorção espectral | [m ⁻¹] |
| κ_j | Coeficiente de absorção do gás cinza | [m ⁻¹] |
| κ_p | Coeficiente de absorção por pressão | [atm m] |
| η | Número de onda | [cm ⁻¹] |
| γ_k | Meia largura da linha espectral | [m] |

| | | |
|-----------------|--------------------------------------|------|
| γ_{self} | Meia largura por alargamento próprio | [m] |
| γ_{air} | Meia largura por alargamento ao ar | [m] |
| δ | Desvio percentual | |
| ω | Ângulo | [Sr] |

ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

| | |
|------|------------------------------------|
| LBL | Linha-por-linha |
| RTE | Equação da transferência radiativa |
| WSGG | Soma-ponderada-de-gases-cinza |

1. INTRODUÇÃO

O estado supercrítico de uma substância ocorre quando há uma combinação específica de temperatura e pressão, resultado na indistinção entre as fases líquida e gasosa. Esse estado apresenta duas características interessantes para as aplicações na engenharia: a densidade variável, que pode ser ajustada através de variações de temperatura e pressão e a alta difusividade em comparação com o estado líquido (White et al, 2021).

O CO₂ em estado supercrítico (sCO₂) destaca-se como uma substância com diversas aplicações e é extremamente promissor em diversas áreas da engenharia mecânica. As suas propriedades únicas no estado supercrítico tornam o sCO₂ um composto que combina características de líquidos e gases, além de uma alta densidade molecular combinada com baixa viscosidade. A versatilidade dessa substância tem motivado a busca por novas aplicações, entre elas destaca-se o uso em sistemas de armazenamento de energia térmica (Brun et al, 2017).

Os sistemas de armazenamento de energia térmica desempenham um papel importante na viabilização de fontes renováveis intermitentes, permitindo a captação e liberação controlada de energia durante períodos de demanda variável de energia (Dincer e Rosen, 2017). Nesse contexto, o sCO₂ surge como uma alternativa para aprimorar a eficiência desse processo, pois possui algumas das principais características desejadas em um fluido de trabalho para essa aplicação: baixa viscosidade, alta densidade e alta capacidade de transferência de calor (Brun *et al*, 2017).

Apesar do grande potencial de aplicação do sCO₂, pouca atenção tem sido dada a sua capacidade de absorver e emitir radiação térmica. A transferência de calor por radiação é um processo crucial para a aplicabilidade deste fluido em sistemas de armazenamento de energia térmica. No entanto, as pesquisas nesse sentido têm sido limitadas, ressaltando a necessidade de estudos detalhados sobre o assunto.

Nesse sentido, esse estudo tem como objetivo preencher uma lacuna de conhecimento nessa área específica, enfatizando a caracterização das propriedades radiativas do sCO₂ por meio de uma análise das linhas espectrais geradas através do banco de dados espectroscópico HITEMP 2010. Isso permitirá uma compreensão melhor do comportamento radiativo deste fluido nas condições de aplicabilidade para sistemas de armazenamento de energia térmica. Além disso, o estudo também avaliará a aplicabilidade do modelo WSGG (*Weighted-Sum-of-Grey-Gases*) para sCO₂ e, adicionalmente, será feita a resolução de um problema envolvendo a equação de transferência radiativa (RTE) fazendo uma comparação entre o modelo WSGG e

a solução linha-por-linha. Adicionalmente, será realizada uma comparação dos resultados obtidos com o estudo conduzido por Coelho e França, 2017, a fim de explorar eventuais diferenças e identificar correlações no comportamento do CO₂ em pressões mais baixas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O modelo WSGG, desenvolvido por Hotel e Sarofin, 1967, apresenta uma abordagem simplificada da representação espectral, utilizando uma soma ponderada de gases cinza. Dessa forma, tornando cálculos complexos mais acessíveis do ponto de vista computacional, mantendo, ao mesmo tempo, resultados precisos. Um importante avanço para o modelo foi proposto por Smith *et al.*, 1982, ao introduzir um ajuste polinomial dos coeficientes de absorção em relação à temperatura para as misturas de H₂O, CO₂ e N. Isso aumentou consideravelmente a precisão do modelo, especialmente em condições de alta temperatura.

O banco de dados HITEMP 2010 foi proposto por Rothman *et al.*, 2010, sendo uma extensão do HITRAN. Esse banco de dados aprimorado fornece dados espectrográficos mais precisos para CO₂, CO, H₂O e OH acima de 1000 K. Baseando-se nesse banco de dados, Dorigon *et al.*, 2013, propôs um estudo para desenvolver correlações do modelo WSGG para a mistura gasosa de H₂O e CO₂ em diferentes proporções e valores de p_aS (pressão x comprimento de trajetória) variando de 0.001 atm m a 1 atm m, comparando os resultados com a solução *benchmark* da integração linha-por-linha. Os resultados demonstraram uma alta eficácia através de resultados precisos com uma média de erro variando de 2% a 5%.

Uma nova abordagem, feita por Cassol *et al.*, 2014, explorou a criação de correlações individuais para cada espécie da mistura de H₂O e CO₂ usando o método de superposição. Isso possibilitou a variação das pressões parciais e dos gases, resultando em resultados precisos com um custo computacional consideravelmente menor. Essa técnica abriu caminho para a aplicação do método em outros gases e misturas.

A validação do WSGG em condições de alta pressão foi realizada pelo estudo de Coelho e França, 2017, que propôs um método para gerar coeficientes em até 40 atm para o vapor de água e dióxido de carbono. Além de analisar os valores de emitância total, o estudo comparou o fluxo de calor e termo fonte do modelo WSGG com a solução de integração linha-por-linha. Os resultados, além de confirmarem a eficácia do método, demonstraram uma característica interessante de comportamento, apresentando uma diminuição nos desvios com o aumento da pressão para o CO₂, enquanto ocorreu o contrário para o H₂O.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A radiação térmica é o processo de transferência de energia por meio de ondas eletromagnéticas, resultante da diferença de temperatura entre superfícies. O espectro eletromagnético é uma gama completa de todas as possíveis frequências de radiação eletromagnética, como ilustrado na Figura 3.1. No entanto, para o contexto da radiação térmica, apenas a porção central desse espectro é importante, variando de $0,1\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$, incluindo toda luz visível, infravermelho e parte da ultravioleta. (Incropera e De Witt, 2008).

Uma característica fundamental da transferência de calor por radiação é que ela não requer um meio material para se propagar. Portanto ela pode ocorrer até mesmo no vácuo.

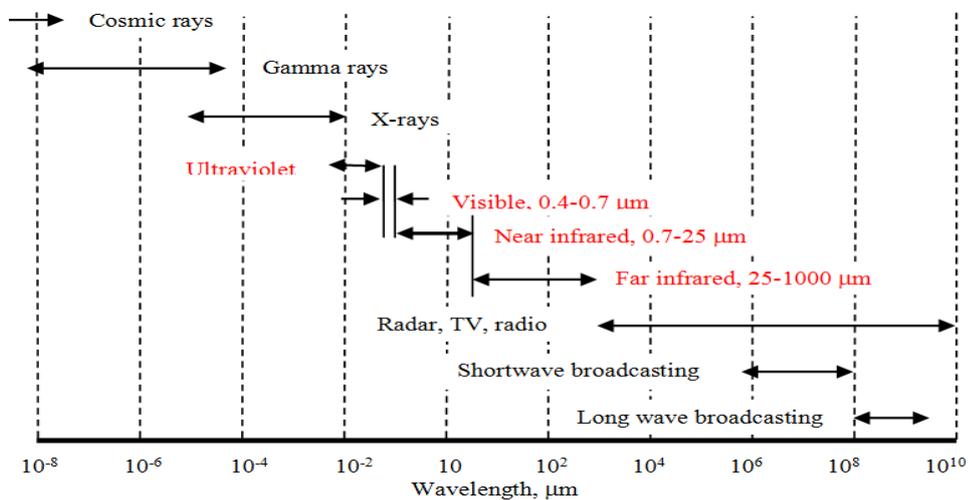


Figura 3.1 - Representação do espectro eletromagnético [Modest, 2003].

3.1 Banco de dados HITEMP

O HITEMP é um banco de dados de informações detalhadas e parâmetros espectroscópicos de moléculas que absorvem e emitem radiação. Esse banco de dados armazena diversas informações sobre as linhas espectrais, tais como intensidade, largura, coeficientes de absorção, e outras propriedades relevantes.

Esse banco de dados desempenha um papel importante em pesquisas relacionadas à radiação térmica, pois possui uma alta resolução espectral, resultando em dados extremamente precisos. A diferença em relação ao HITRAN é que o HITEMP apresenta um conjunto de dados com temperaturas mais elevadas, chegando até 1000 K para as moléculas H_2O , CO_2 , CO , NO e OH (Rothman *et al.*, 2010). A Tabela 2.1 apresenta detalhes sobre o número de isótopos e linhas espectrais associadas ao CO_2 da edição HITEMP 2010.

Tabela 2.1 – Dados espectrais CO₂ presentes no HITEMP 2010.

| Molécula | Intercalo espectral (cm ⁻¹) | Número de isótopos | Número de linhas espectrais |
|-----------------|---|--------------------|-----------------------------|
| CO ₂ | 5 < η < 12.758 | 7 | 11.193.608 |

3.2 Linhas espectrais

As linhas espectrais são padrões de absorção e emissão de radiação exibidos por substâncias ao longo do todo espectro eletromagnético. Essas linhas são geradas a partir do coeficiente de absorção, que cria uma identidade única para cada substância. Este coeficiente quantifica a radiação absorvida em relação à energia incidente, desempenhando um papel fundamental entender a interação entre gases e radiação.

O coeficiente de absorção é o produto da densidade molar (N), expressa em molécula/cm²m, fração molar (Y) e seção transversal de absorção (C_n), dada em cm²/molécula. Sendo determinada pela seguinte equação:

$$\kappa_{\eta}(\eta, T, p, Y) = N(T, p)YC_{\eta}(\eta, T, p, Y) \quad (3.1)$$

3.3 O modelo da soma-ponderada-de-gases-cinza (WSGG)

Esse método foi proposto por Hottel em 1963. Ele consiste em substituir a complexa integração das propriedades espectrais por uma soma sobre um pequeno conjunto de gases cinza, considerando coeficientes de absorção constantes ao longo do espectro e janelas transparentes (Howell e Siegel, 2016).

A Figura 3.2 mostra a representação de um gás modelado pelo WSGG, com coeficientes de pressão para n_j gases cinza e as janelas transparentes.

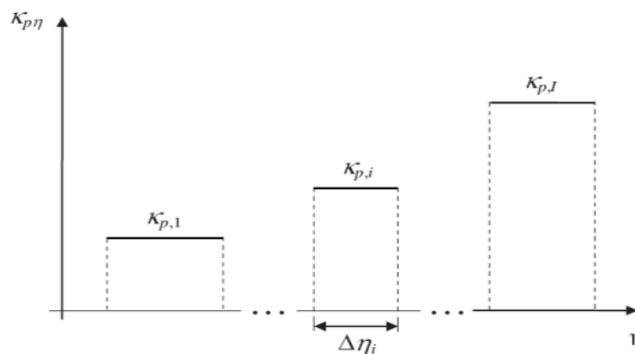


Figura 3.2 – Representação dos coeficientes de absorção no modelo WSGG [Dorigon et al., 2013].

Os parâmetros do modelo WSGG são ajustados com base no conceito de emitância total, que é dado por (Howell e Siegel, 2016):

$$\varepsilon(T) = \pi \frac{\int_0^{\infty} i_{\eta,b} [1 - \exp(-\kappa_{\eta} S)] d\eta}{\sigma T^4} \quad (3.3)$$

na qual $I_{n,b}$ é a intensidade espectral do corpo negro, em $W/(m^2 cm^{-1})$, S é comprimento de trajetória em m, κ_n o coeficiente de absorção do gás em m^{-1} e T a temperatura do gás cinza em Kelvin.

Ao aplicar a equação da emitância total para as condições propostas pelo modelo WSGG obtém-se

$$a_j(T) = \sum_{k=1}^{j+1} b_{j,k} T^{k-1} \quad (3.4)$$

na qual $b_{j,k}$ são os coeficientes de um polinômio de quarto grau e a_j o fator de ponderação de cada gás cinza.

Outra necessidade do modelo WSGG é considerar o coeficiente de absorção nulo para as janelas de transparência. Dessa forma, aplicando as condições de conservação de energia, se obtém a seguinte equação para os coeficientes:

$$a_0 = 1 - \sum_{j=1}^{n_g} a_j \quad (3.5)$$

3.4 Equação da transferência radiativa (RTE)

A equação da transferência radiativa é uma expressão que demonstra a intensidade radiante considerando a absorção, emissão e espalhamento. Essa relação matemática desempenha um papel fundamental na compreensão da propagação radiação e sua interação com o ambiente.

Os efeitos do espalhamento podem ser negligenciados quando se trata de um meio transparente, onde a radiação se propaga sem sofrer interferências significativas em sua direção ou energia (Howell e Siegel, 2016). Essas condições são aplicadas aos gases, simplificando a equação, assim sendo descrita como:

$$\frac{dI_{\eta}}{dS} = -\kappa_{\eta} I_{\eta} + \kappa_{\eta} I_{nb} \quad (3.6)$$

4. METODOLOGIA

4.1. Integração linha por linha (LBL)

Partindo das equações (3.6) e (3.1) e considerando o alargamento do perfil de Lorentz para as seções transversais de absorção do sCO₂, que é pela equação

$$C_{\eta} = \sum_{k=1}^{\kappa} \frac{S_k}{\pi} \frac{\gamma_k}{\gamma_k^2 + (\eta - \eta_k)^2} \quad (4.1)$$

na qual γ_k é a meia largura de alargamento, η_k a posição do número de onda no centro da linha espectral avaliada, κ o total de linha espectrais, $C_{\eta,k}$ a contribuição da linha espectral, e S_k a intensidade da linha integrada. A meia largura de linha é calculada pelo HITEMP através de

$$\gamma_k = \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_i} (p_c \gamma_{self,k} + (p - p_i) \gamma_{air,k}) \quad (4.2)$$

onde γ_{self} e γ_{air} são, respectivamente, meia largura causada pelo auto alargamento e meia largura causada pelo ar, p_c a pressão parcial do sCO₂ e T_{ref} a temperatura referência do HITEMP de 296 K. A intensidade da linha integrada S_k é calculada por

$$S_k(T) = S_k(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref}) \exp(-C_2 \frac{E_k}{T}) (1 - \exp(-\frac{C_2 \eta_k}{T}))}{Q(T) \exp(-C_2 \frac{E_k}{T_{ref}}) (1 - \exp(-\frac{C_2 \eta_k}{T_{ref}}))} \quad (4.3)$$

onde E_k é a energia do estado inferior, η_k denota a posição do número de onda da linha k e Q é a soma total de participações internas. Todos esses parâmetros são obtidos através do banco de dados HITEMP.

Para este trabalho, foram consideradas temperaturas relativamente baixas, com intervalos de 4 K entre elas, variando entre 308 K a 356 K, juntamente com pressões de 75 atm, 90 atm, 105 atm e 150 atm. Essas escolhas visam adaptar a resolução para a aplicação em sistemas de armazenamento de energia térmica. O range espectral para o sCO₂ é de 0 a 25000 cm⁻¹ e os intervalos espectrais de 5cm⁻¹, 6cm⁻¹, 6,67cm⁻¹, 8,83cm⁻¹ e 10cm⁻¹.

Por fim, o LBL é calculado aplicando as seguintes equações para emitância, fluxo radiante e termo fonte, respectivamente:

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} I_{b\eta}(1 - \exp(-k_{\eta}S))d\eta}{\frac{\sigma T^4}{\pi}} \quad (4.4)$$

$$q_{r,\eta}(x) = \sum_{l=1}^{n_d} (2\pi\mu_l\omega_l (I_{\eta,L}^+(x) - I_{\eta,L}^-(x))) \quad (4.5)$$

$$S_{r,\eta}(x) = \sum_{l=1}^{n_d} (2\pi k_{\eta}\omega_l (I_{\eta,L}^+(x) - I_{\eta,L}^-(x))) - 4\pi k_{\eta}I_{b\eta} \quad (4.6)$$

4.2 Geração dos coeficientes do WSGG

Para a obtenção dos coeficientes polinomiais $b_{x,i,k}$ e os de absorção de pressão $k_{p,x,i}$, os valores de emitância total são inicialmente utilizados, conforme calculados pela equação (3.4), que são gerados a partir do banco de dado HITEMP, seguindo o método proposto por Cassol *et al.*, 2014.

A partir da equação (3.3), aplicada às condições do modelo WSGG, obtém-se:

$$\varepsilon(s) = \sum_{j=0}^n a_j(T)(1 - \exp(-\kappa_{p,j}p_a S)) \quad (4.7)$$

sendo a_j o resultado obtido através da equação (3.4), em que p_a é a pressão parcial em atm e S trajetória em metros. Em seguida, é empregada a regressão não linear de Lavenberg-Marquard utilizando valores iniciais arbitrários para os parâmetros. Após uma análise dos desvios-padrões obtidos para validar os valores estipulados, os resultados dos coeficientes de absorção de pressão são utilizados em uma nova regressão não linear para determinar os valores de $a_j(T)$. Esses valores representam a contribuição de cada gás cinza no modelo WSGG, e os desvios-padrões são mais uma vez avaliados para validação dos valores utilizados.

O termo a_0 , referente às condições de conservação de energia é calculado pela equação (2.5).

Uma vez que os coeficientes a_{1-4} tenham sido calculados, é possível realizar o ajuste dos coeficientes polinomiais $b_{j,k}$ realizando uma regressão linear para a seguinte equação:

$$a_j = \sum_{k=0}^k b_{j,k} T^k \quad (4.8)$$

Novamente, os desvios-padrões são verificados para os termos b_{0-4} , a fim de validar os ajustes finais. Por fim, com todos os termos necessários calculados, pode-se calcular os

valores finais de emitância antes e depois do ajuste $b_{j,k}$ para o modelo WSGG através da equação (4.7).

Para validação do modelo WSGG, é feita uma comparação dos valores totais de emitância do método LBL com os valores encontrados pelo WSGG. Adicionalmente será feita uma comparação dos resultados obtidos para o sCO₂ com o CO₂ em 40 atm proposto por Coelho e França, 2017.

Esse método é repetido para os valores de 75 atm, 90 atm, 105 atm, 125 atm e 150 atm, considerando uma fração molar Y igual a 1, uma vez que se trata de uma substância pura. Além disso, utilizam-se valores de S de 0,1 a 0,001, divididos em 19 valores de comprimentos de trajetória. Esses valores proporcionam uma melhor visualização da variação da emitância total e facilita a comparação dos valores obtidos.

4.3 Apresentação do problema de fluxo de calor e termo fonte radiativo

Para realizar uma segunda verificação dos resultados obtidos, os coeficientes do modelo WSGG serão submetidos a um teste envolvendo um problema de fluxo de calor e termo fonte. Este teste simula um sistema de armazenamento de energia térmica, no qual o calor está sendo transferido para fora por meio de paredes consideradas negras. O problema consiste em uma placa unidimensional preenchida exclusivamente com CO₂, com uma fração molar $Y_c=1$.

A temperatura ao longo do meio participante é constante, sendo 356 K, a distância entre placas de um metro e o meio participante encontra-se confinado entre duas paredes consideradas negras a 308 K. O fluxo de calor e termo fonte radiativo são calculados por meio das equações (4.5) e (4.6).

Para verificar a qualidade dos resultados obtidos em relação à solução calculada pelo LBL, os desvios serão analisados para cada caso através das seguintes equações:

$$\delta_{q''} = \frac{|q''_{R,wsgg} - q''_{R,lbl}|}{\max |q''_{R,lbl}|} \quad (4.9)$$

$$\delta_S = \frac{|S_{R,wsgg} - S_{R,lbl}|}{\max |S_{R,lbl}|} \quad (4.10)$$

onde $\delta_{q''}$ é o desvio do fluxo de calor, δ_S o desvio do termo fonte, $q''_{R,wsgg}$ e $q''_{R,lbl}$ são o fluxo de calor obtidos pelo modelo WGSS e pelo LBL, e $S_{R,wsgg}$ e $S_{R,lbl}$ os termos fonte obtidos pelo modelo WSGG e pelo LBL.

5. RESULTADOS

5.1 Emitância total

Neste subcapítulo, serão analisados resultados referentes aos valores totais de emitância gerados a partir do método LBL. A Figura 5.1 mostra os resultados para o sCO₂ nas condições de 75 atm, 90 atm, 105 atm, 125 atm e 150 atm, com temperaturas variando de 308 K a 356 K e comprimento de trajetória variando de 0.1m a 0.001m. Valores de comprimento de trajetória maiores do que 0.1m, dentro dessa faixa de temperatura, tendem a se aproximar muito de um para o valor de emitância total, e por esse motivo, não serão analisados nesse trabalho.

Resultados semelhantes foram observados por Coelho e França, 2017, para o CO₂ em 40 atm. Mostrando um comportamento crescente da emitância em relação ao aumento da pressão e do comprimento de trajetória S , com um comportamento inversamente proporcional ao aumento da temperatura. No entanto, à medida que a pressão aumenta, a variação de temperatura exerce menor influência, devido ao aumento da densidade do sCO₂.

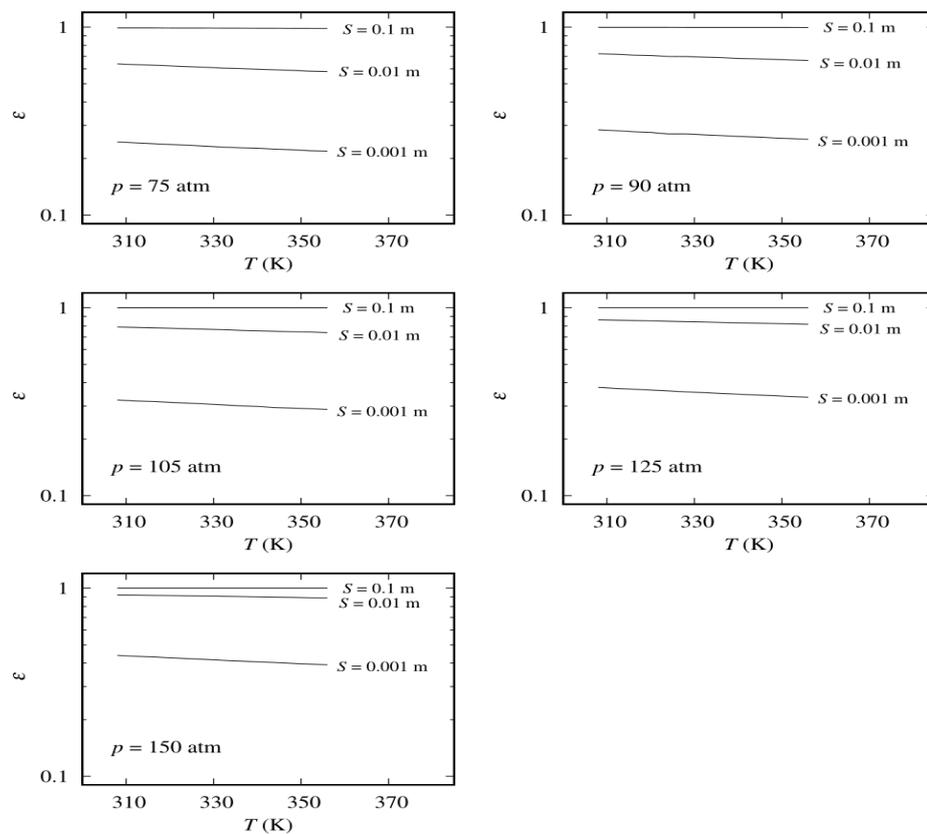


Figura 5.1 - Valores de emitância total para 75 atm, 90 atm, 105 atm, 125 atm e 150atm.

Os gráficos anteriores exibem comportamentos similares aos observados por Coelho e França, 2017, para o CO₂ em condições de 1 atm e 40 atm. Esses resultados demonstram um comportamento crescente da emitância em relação ao aumento da pressão, para menores comprimentos de S , com um comportamento inversamente proporcional ao aumento da temperatura. No entanto, nota-se que à medida que a pressão aumenta, a variação de temperatura exerce uma influência cada vez menor, sugerindo que o efeito da pressão é predominante nesse processo.

Os resultados de emitância excepcionalmente altos, mesmo para valores baixos de S , demonstram a propriedade de alta espessura óptica do sCO₂, causada pelo aumento da densidade da substância em alta pressão e temperaturas relativamente baixas, que faz com que se emita e absorva radiação de maneira mais eficiente, assim precisando de um comprimento de trajetória menor para atingir a emitância máxima. Os resultados apresentados acima, além de mostrar o comportamento da emitância do sCO₂, são o ponto de partida para o desenvolvimento das correlações do WSGG, servindo de validação para os resultados desse método.

5.2 Coeficientes WSGG

Com os valores de emitância calculados pelo método LBL, é possível dar início à obtenção dos coeficientes WSGG. Esses dados são inicialmente aplicados na equação (4.7) para obtenção dos coeficientes $\kappa_{p,j}$, através da regressão não linear de Lavenberg-Marquard. Posteriormente, é feita a regressão linear aplicada a equação (4.8) para estimar os coeficientes b_j . Os resultados apresentados nas tabelas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 foram calculados pelo *software* Statgraphics (STATGRAPHICS Centurion XVI, 2009).

Tabela 5.1 – Relação dos coeficientes WSGG para 75 atm.

| j | $\kappa_{p,j}$ (atm.m) ⁻¹ | $b_{j,1}$ (K ⁻¹) | $b_{j,2}$ (K ⁻²) | $b_{j,3}$ (K ⁻³) | $b_{j,4}$ (K ⁻⁴) |
|---|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0,53195 | 2,204E-02 | -2,041E-04 | 6,494E-07 | -6,713E-10 |
| 2 | 1,421869 | -2,828E-02 | 2,879E-04 | -9,092E-07 | 9,241E-10 |
| 3 | 5,639863 | 1,432E-02 | -1,137E-04 | 3,106E-07 | -2,853E-10 |
| 4 | 37,751801 | 1,432E-03 | -1,667E-06 | -9,160E-09 | 1,592E-11 |

Tabela 5.2 – Relação dos coeficientes WSGG para 90 atm.

| j | $\kappa_{p,j}$ (atm.m) ⁻¹ | $b_{j,1}$ (K ⁻¹) | $b_{j,2}$ (K ⁻²) | $b_{j,3}$ (K ⁻³) | $b_{j,4}$ (K ⁻⁴) |
|---|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0,575757 | -5,349E-02 | 4,747E-04 | -1,392E-06 | 1,376E-09 |
| 2 | 1,36053 | 3,288E-02 | -2,675E-04 | 7,732E-07 | -7,720E-10 |
| 3 | 5,055666 | 2,032E-02 | -1,638E-04 | 4,536E-07 | -4,234E-10 |
| 4 | 32,276689 | 1,269E-02 | -1,010E-04 | 2,848E-07 | -2,743E-10 |

Tabela 5.3 – Relação dos coeficientes WSGG para 105 atm.

| j | $\kappa_{p,i} \text{ (atm.m)}^{-1}$ | $b_{i,1} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ | $b_{i,2} \text{ (K}^{-2}\text{)}$ | $b_{i,3} \text{ (K}^{-3}\text{)}$ | $b_{i,4} \text{ (K}^{-4}\text{)}$ |
|---|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,618228 | 7,696E-02 | -6,989E-04 | 2,116E-06 | -2,115E-09 |
| 2 | 1,376378 | -5,453E-02 | 5,143E-04 | -1,553E-06 | 1,535E-09 |
| 3 | 4,873947 | -8,194E-03 | 9,609E-05 | -3,317E-07 | 3,642E-10 |
| 4 | 28,838615 | -2,423E-03 | 3,611E-05 | -1,276E-07 | 1,379E-10 |

Tabela 5.4 – Relação dos coeficientes WSGG para 125 atm.

| j | $\kappa_{p,i} \text{ (atm.m)}^{-1}$ | $b_{i,1} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ | $b_{i,2} \text{ (K}^{-2}\text{)}$ | $b_{i,3} \text{ (K}^{-3}\text{)}$ | $b_{i,4} \text{ (K}^{-4}\text{)}$ |
|---|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,631042 | -5,854E-03 | 4,698E-05 | -1,287E-07 | 1,349E-10 |
| 2 | 1,315123 | -8,956E-04 | 2,209E-05 | -5,192E-08 | 1,670E-11 |
| 3 | 4,337426 | 1,360E-02 | -9,377E-05 | 2,257E-07 | -1,848E-10 |
| 4 | 24,747956 | 5,296E-03 | -3,075E-05 | 6,765E-08 | -5,284E-11 |

Tabela 5.5 – Relação dos coeficientes WSGG para 150 atm.

| j | $\kappa_{p,i} \text{ (atm.m)}^{-1}$ | $b_{i,1} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ | $b_{i,2} \text{ (K}^{-2}\text{)}$ | $b_{i,3} \text{ (K}^{-3}\text{)}$ | $b_{i,4} \text{ (K}^{-4}\text{)}$ |
|---|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,70412 | 7,760E-03 | -7,590E-05 | 2,395E-07 | -2,343E-10 |
| 2 | 1,470571 | -6,417E-03 | 7,046E-05 | -1,965E-07 | 1,652E-10 |
| 3 | 4,456784 | 9,282E-03 | -5,551E-05 | 1,148E-07 | -7,936E-11 |
| 4 | 22,095568 | 1,435E-03 | 6,395E-06 | -4,797E-08 | 6,563E-11 |

Os coeficientes de absorção por pressão exibem o comportamento semelhante ao demonstrado por Coelho e França, 2018, com uma redução da parcela de contribuição do quarto gás cinza à medida que a pressão é aumentada. A partir desses coeficientes, é possível calcular os valores de emitância para cada valor de pressão. A Figura 5.2 ilustra a comparação entre os valores de emitância obtidos pela solução LBL e do modelo WSGG.

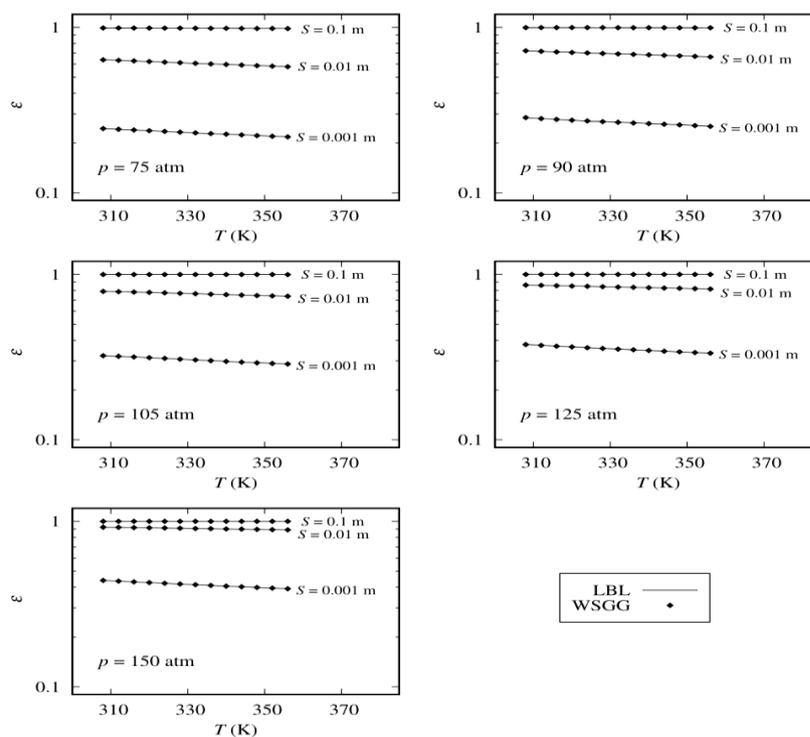


Figura 5.2 - Comparação entre o modelo WSGG e a solução LBL.

Os gráficos ilustram a grande precisão do modelo WSGG para o cálculo do valor de emitância, demonstrando uma alta proximidade em relação aos resultados obtidos na solução linha-por-linha. Esses resultados corroboram com os estudos propostos por Coelho e França, 2017, que estabeleceram uma correlação direta entre o aumento da pressão e a melhoria da precisão do modelo WSGG aplicado ao CO₂ para o valor total de emitância. Adicionalmente, após o ajuste dos coeficientes b_j , os resultados permaneceram consistentes, sem apresentar diferenças relevantes.

5.3 Análise do problema de fluxo de calor e termo fonte

As Figuras 5.3 e 5.4 proporcionam uma comparação do problema apresentado na seção 3.4 para o sCO₂ nas diversas condições de estudo. Ao analisar as imagens e os resultados gerados para o fluxo de calor, percebe-se uma precisão adequada do modelo WSGG para as regiões intermediárias no meio participante. À medida que se aproxima das paredes, a imprecisão do modelo aumenta, confirmando o comportamento esperado do modelo em regiões de descontinuidade de temperatura. No entanto, a precisão não parece não parece seguir um padrão comportamental consistente com o aumento da pressão, tornando difícil estabelecer qualquer relação entre essas propriedades.

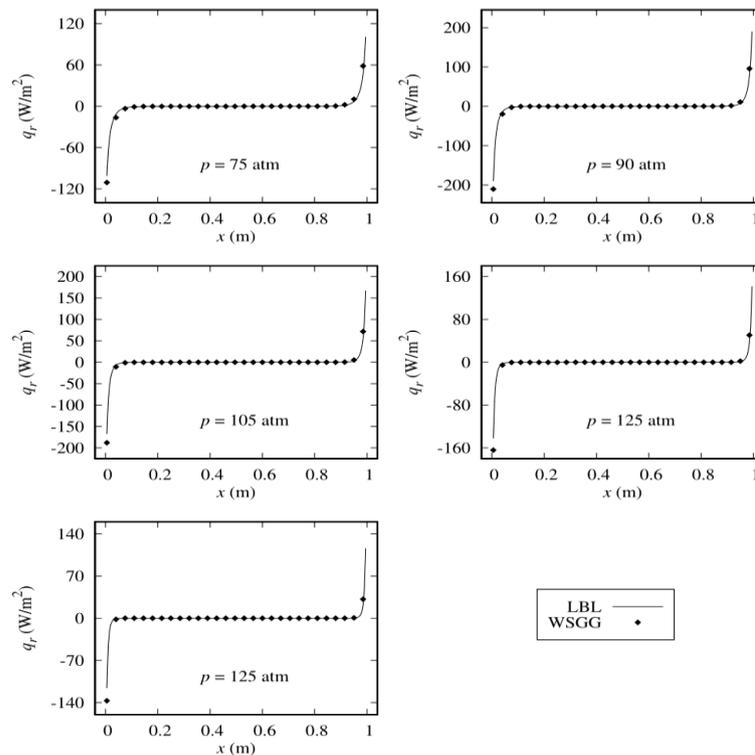


Figura 5.3 – Comparação dos resultados do fluxo de calor.

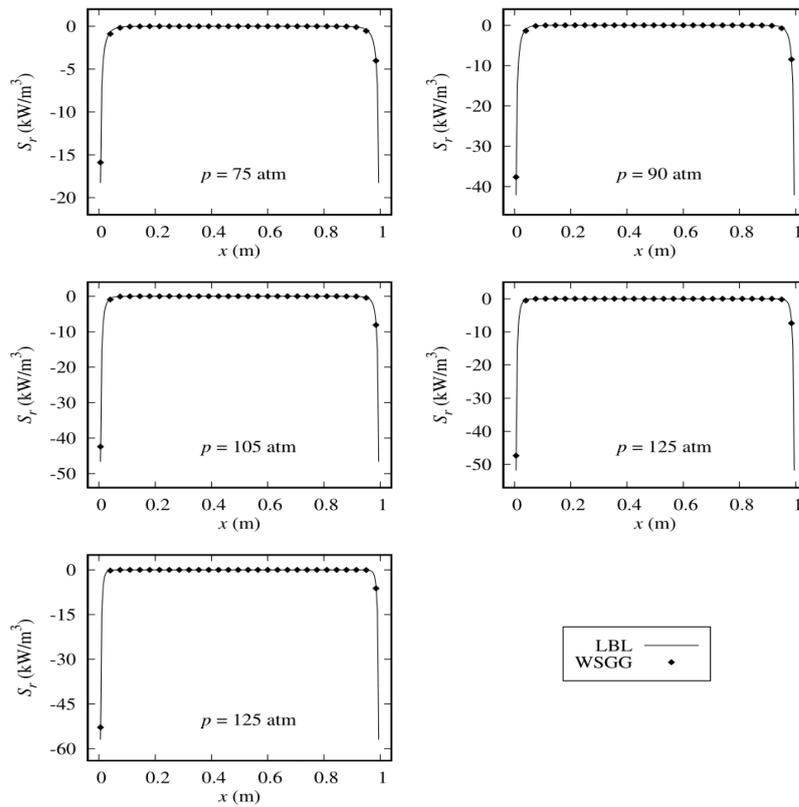


Figura 5.4 – Comparação dos resultados do termo fonte.

Ao analisar as imagens e os resultados gerados para o fluxo de calor, percebe-se uma precisão adequada do modelo WSGG para as regiões intermediárias no meio participante. À medida que se aproxima das paredes, a imprecisão do modelo aumenta, confirmando o comportamento esperado do modelo em regiões de descontinuidade de temperatura. No entanto, a precisão não parece seguir um padrão comportamental consistente com o aumento da pressão, tornando difícil estabelecer qualquer relação entre essas propriedades.

Em relação aos resultados do termo fonte, eles exibem uma precisão ligeiramente maior em comparação com os observados para o fluxo de calor, apresentando também maior imprecisão nas regiões com variação abrupta de temperatura. Entretanto, para o termo fonte, o modelo demonstra uma melhor qualidade de resultados à medida que se aumenta a pressão, indicando uma relação favorável entre o aumento da pressão e a precisão do modelo WSGG. Essa correlação também foi observada em estudos anteriores de Coelho e França, 2017, e Coelho e França, 2018, analisando o CO_2 em valores de até 40 atm e em uma mistura de H_2O e CO_2 em alta pressão. A tabela 5.5 mostra os desvios médios e máximos para o fluxo de calor e termo fonte radiativo nos diferentes valores de pressão.

Os valores nulos nas posições intermediárias do fluxo de calor indicam que há um equilíbrio de energia na região de simetria do problema em análise. Já os valores negativos e positivos nas extremidades do meio participante indicam o sentido do fluxo de calor.

Em relação ao termo fonte, os valores negativos demonstram o comportamento do gás, neste caso, predominantemente emissivo devido a maior temperatura no meio participante em relação às paredes. Os valores intermediários nulos indicam a temperatura que a temperatura do meio participante é constante.

Tabela 5.5 – Valores de desvios médios e máximos para o termo fonte e fluxo de calor.

| Pressão total (atm) | q''_R | | S_r | |
|------------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | $\delta_{máx}$ | $\delta_{médio}$ | $\delta_{máx}$ | $\delta_{médio}$ |
| 75 | 11,49% | 0,85% | 13,14% | 0,28% |
| 90 | 11,25% | 0,69% | 10,68% | 0,21% |
| 105 | 12,19% | 0,61% | 9,13% | 0,18% |
| 125 | 15,72% | 0,62% | 8,63% | 0,17% |
| 150 | 17,96% | 0,54% | 7,29% | 0,15% |

A análise dos desvios contribui para validar numericamente a precisão dos resultados obtidos em grande parte da extensão do meio participante, evidenciada pelo baixo desvio médio. Os desvios máximos, por sua vez, destacam a dificuldade de alcançar valores próximos da solução ideal nas regiões de transição. Resultados semelhantes foram observados em Cassol *et al.*, 2014, em um problema de temperatura constante.

6. CONCLUSÃO

Este estudo realizou uma análise espectral das condições supercríticas do CO₂ e avaliou a aplicabilidade do modelo WSGG para esse cenário. O cálculo da emitância total permitiu estabelecer uma relação direta entre o aumento da pressão e o aumento da emitância, devido à espessura óptica do gás, indicando que o sCO₂ pode ser um fluido de trabalho extremamente útil para aplicações de alta pressão.

Os coeficientes do WSGG apresentam resultados promissores para o sCO₂, gerando resultados altamente precisos para os valores de emitância total. Além disso, os resultados revelam uma correlação positiva significativa entre a precisão dos resultados e o aumento da pressão.

No que diz respeito ao fluxo de calor e ao termo fonte radiativo, o modelo produziu resultados consistentes, com baixos desvios médios em grande parte do meio participante. No entrando, o estudo identificou certa imprecisão nas regiões de transição para o problema de temperatura uniforme, o que está em concordância com estudos anteriores.

De maneira geral, o modelo WSGG demonstra uma aplicabilidade favorável para o $s\text{CO}_2$. No entanto, a continuidade desse estudo para questões mais complexas envolvendo cenários não homogêneos, não uniformes e diferentes perfis de temperatura pode aumentar a aplicabilidade do modelo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SIEGEL, R.; HOWELL, J.R. **Thermal Radiation Heat Transfer**. Taylor & Francis. 4th edition, New York – London, 2002.

MODEST, M.F. **Radiative Heat Transfer**. Mcgraw-Hill, New York, 1991.

BRUN, K.; FRIEDMAN P.; DENNIS, R., **Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles**. Elsevier. Duxford, 2017.

DINCER, I.; ROSEN, M. **Thermal Energy Storage Systems and Applications**. John Wiley & Sons Ltda. 3th edition. Ontario, 2021.

DORIGON, L.J.; DUCIAK, G.; BRITTES, R.; CASSOL, F.; GALARÇA, M.; FRANÇA, F.H.R. WSGG Correlations based on HITEMP 2010 for computation of thermal radiation in non-isothermal, non-homogeneous H₂O/CO₂ mixtures. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v.64, p. 836-873, 2013.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN, T.L.; LAVINE, A.S. **Fundamentos de transferência de Calor e Massa**, 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2014.

CASSOL, F.; BRITTES, R.; FRANÇA, F.H.R.; EZEEKOYE, O.A. Application of the weighted-sum-of-gray-gases model for media composed of arbitrary concentrations of H₂O, CO₂ and soot. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v.79, p. 796-806, 2014.

COELHO, F.R.; FRANÇA, F.H.R. WSGG CORRELATIONS FOR H₂O AND CO₂ IN HIGH PRESSURE CONDITIONS. **24th COBEM**, 2017

COELHO, F.R.; FRANÇA, F.H.R. WSGG CORRELATIONS BASED ON HITEMP201 FOR GAS MIXTURES OF H₂O AND CO₂ IN HIGH TOTAL PRESSURE CONDITIONS. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v.127, p. 105-114, 2018.

ROTHMAN, L.S. et al. HITEMP, the High-Temperature Molecular Spectroscopic database. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**. v. 111, p. 2139-2150, 2010.

WHITE T. M.; BIANCHI G.; CHAI L.; TASSOU S. A.; SAYMA A. I. **Review of supercritical CO₂ technologies and systems for power generation**. Elsevier , London, 2021.