



AVALIAÇÃO DA ABSORTÂNCIA E EMISSIVIDADE DE GASES ABSORVENTES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.

Kamal A. R. Ismail

Faculdade da Engenharia Mecânica Unicamp, kamal@fem.unicamp.br

Carlos Salinas S.

Faculdade da Engenharia Mecânica Unicamp, csalinas@fem.unicamp.br

Resumo. Neste trabalho se apresenta uma rápida forma de calcular a absorptância e emissividade de gases absorventes de radiação infravermelha, baseado no método exponencial de bandas de absorção, devido a Edwards. O método é utilizado para avaliar a absorptância e emissividade de gases simples e misturas de gases, assim como estas mesmas propriedades dos gases para diferentes temperaturas, diferentes pressões e diferentes espessuras da camada de gás (length path). Cálculos são feitos para gases isotérmicos, assim também se usa uma extensão do método para avaliar as propriedades de gases não isotérmicos e misturas de gases. Os resultados devidos ao modelo usado no programa computacional são comparados com dados experimentais da bibliografia, assim como com estimados de alguns casos e cartas de emissividade dadas na bibliografia, encontrado-se boa concordância.

Palavras-chave: Absortancia, Emissividades, Gases Absorventes, Radiação.

1. INTRODUÇÃO

O propósito do presente trabalho é apresentar um método para prever a absorptância e emissividade de um gás absorvente de radiação térmica. O método é baseado no método exponencial de bandas de absorção devido a Edwards e Menard (1964). e as correlações para a absorptância total por banda, das bandas de vibração-rotação aplicável a gases isotérmicos, podem ser estendidas para prever a absorptância total por bandas para gases não-isotérmicos, (R.D,Cess (1970)).

A transferência de calor por radiação térmica, envolvendo gases moleculares é um fenômeno físico que frequentemente é encontrado por aqueles que trabalham em instalações e com equipamentos que tem câmaras de combustão, reatores químicos, torres de resfriamento, fornos entre outros casos. Em alguns casos a transferência de calor por radiação térmica é um efeito desejável e se precisa procurar métodos o ações que visam em promover ele, tais casos como em fornos, caldeiras, geradores de vapor. Em outros casos, a transferência de calor por radiação térmica é um efeito deteriorável e tenta-se minimizar ele, como nas câmaras de combustão e reatores químicos, onde a radiação nas paredes não é desejada, e elas precisam ser resfriadas por água o ar.

A radiação térmica dos gases, além de ser utilizada como um meio de transferência de calor, também pode servir como um meio de informação das características dos gases. Informações sobre a localização, extensão, composição e temperatura de um volume de gases moleculares podem ser inferidos de medições de radiação térmica (Edwards e Balakrishnan (1976)).

O fato que as propriedades radiativas dos gases sejam fortemente dependentes da energia dos fótons ou da longitude de onda requer que a formulação dos problemas de radiação térmica dos

gases se inicie no nível espectral. Misturas de dióxido de carbono e vapor de água são produtos predominantes da combustão de combustíveis fósseis, e podem ser tratados como uma base total, utilizando as cartas de emissividade disponíveis na literatura, e as cartas de correção de misturas H₂O-CO₂ disponíveis em Hottel (1967). A possibilidade de tratamento de misturas multicomponentes por tais métodos são precedidos pelo uso de outras cartas de correção de misturas. A forma complexa como essas cartas são dadas fazem esses métodos de duvidosa precisão. No trabalho de Tiane e Soufiani (1999), encontra-se uma revisão de modelos para avaliar a absorptância e transmitância de gases absorventes e em Rothman et al. (1992) tem-se uma base de dados de espectrofotometria de gases moleculares. Utilizando convenientemente o método exponencial de bandas de absorção, pode-se facilmente encontrar as características de radiação das misturas de gases de combustão e outras misturas sobre a base de seus dados espectrais e números quânticos rotacionais e vibracionais, disponíveis agora na literatura para vários gases moleculares.

2. MODELO EXPONENCIAL DE BANDAS DE ABSORÇÃO.

As propriedades radiativas dos gases moleculares são complexas, devido à variação de muitos ordens de grandeza do coeficiente de absorção espectral com a variação do número de onda sobre o espectro infravermelho associado com a radiação térmica nas temperaturas dos gases. Existem regiões de intensa absorção chamadas bandas de absorção, onde a radiação é atenuada por e⁻¹ num milímetro ou menos, no entanto cento ou duzentos números de onda depois, em regiões chamadas janelas ou transparentes, pode ser requerida de uma distância de quilômetros para obter tão atenuação. Além de isso, ainda dentro das bandas de absorção, variações de uma ordem de grandeza ou mais pode ocorrer sobre um curto intervalo de incremento espectral como um ou dois números de onda. A seletividade manifestada pelas larguras de banda (“*wide band*”) é devida à interação da radiação infravermelha com os modos vibracionais de armazenamento de energia pelas moléculas. A seletividade dentro das bandas é devida à interação com os modos rotacionais de armazenamento de energia pelas moléculas, gerando um acréscimo na “linha de estrutura” na banda vibração- rotação.

Para levar em conta a estrutura da linha, foi feito por Edwards (1976) um modelo exponencial de bandas utilizando-se de um modelo de banda estreito, baseado no modelo de Goody (Edwards (1976)).

A banda de absorção A é encontrada pela integração de valores experimentais de α_g :

$$A = \int_{\nu_l}^{\nu_u} \alpha_g(\nu) d\nu \quad (1)$$

A absorção por banda pode ser correlacionada com a ajuda dos modelos de largura de banda. E os valores totais da absorptância e emissividade podem ser obtidos pela integração de:

$$\alpha_T(T_h) = \frac{1}{\sigma T_h^4} \int_0^{\infty} \alpha_{g,obs}(\nu) B(\nu, T_h) d\nu \quad (2)$$

onde $B(\nu, T_h) d\nu$, é a radiosidade de Planck de um corpo negro para a temperatura T_h .

A banda de absorção A, definida na equação (1), foi primeiro medida extensivamente por Howard et al (1946) para gases atmosféricos a 300 °K. Depois foram feitas medições para CO₂ a temperaturas acima de 1390 °K, logo mais para H₂O, CO, CH₄ e misturas de CO₂- H₂O. Os pesquisadores utilizaram funções lineares, logarítmicas, raiz quadráticas y potenciais para correlacionar seus dados experimentais. E foi reconhecido que um modelo de *wide band* pode ser construído sobre uma prescrita variação numa faixa de número de onda. Edwards (1976), formula o modelo exponencial de bandas de absorção sobre uma base teórica mais forte que considera a avaliação da interação vibracional e rotacional do armazenamento de energia nas moléculas em

dependência dos números quânticos vibracionais e rotacionais das moléculas dos gases, assim como também baseados nas descobertas nas pesquisas experimentais.

Para ter correlações úteis para a engenharia devemos conhecer como os três parâmetros do modelo de bandas, α , ω , e β variam com a temperatura e a pressão. Consideremos primeiro a intensidade integrada α . Três fatores a influenciam: um termo que leva em conta a diferença entre a absorção e emissão estimulada, um termo para levar em conta como o quadrado do dipolo elétrico oscilante da molécula varia com o estado vibracional, e um termo para levar em conta a população relativa de moléculas em cada estado vibracional. Quando o valor de $\alpha(T)$ é normalizado pelo seu valor numa condição de referencia $\alpha(T_0) = \alpha_0$, a expressão baseada num tipo de função de onda harmônica-oscilante é:

$$\alpha(T) = \alpha_0 \frac{\left[1 - \exp\left(-\sum_{k=1}^m \pm u_k \delta_k\right)\right] \Psi(T)}{\left[1 - \exp\left(-\sum_{k=1}^m \pm u_{0,k} \delta_k\right)\right] \Psi(T_0)} \quad (3)$$

Onde:

$$u_k = hc\nu_k / kT \quad , \quad u_{0,k} = hc\nu_k / kT_0 \quad , \quad T_0 = 100 \quad (4)$$

O valor de T_0 é tomado em 100 °K por conveniência, para as expressões se simplificarem a baixas temperaturas. Notemos que $\nu_{0,k}$ denota o mais baixo estágio inicial possível, que é: $\nu_{0,k} = 0$ para $+\delta_k$; $\nu_{0,k} = \delta_k$ para $-\delta_k$.

Então definimos $\Psi(T)$ como:

$$\Psi(T) = \frac{\prod_{k=1}^m \sum_{\nu_k=\nu_{0,k}}^{\infty} \frac{(\nu_k + g_k + \delta_k - 1)!}{(g_k - 1)! \nu_k!} e^{-u_k \nu_k}}{\prod_{k=1}^m \sum_{\nu_k=0}^{\infty} \frac{(\nu_k + g_k - 1)!}{(g_k - 1)! \nu_k!} e^{-u_k \nu_k}}, \quad (5)$$

Estas expressões são para uma banda de absorção com moléculas tendo qualquer jogo de números quânticos vibracionais ($\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k, \dots, \nu_m$), que depois de absorver um fóton energético chegam a ($\nu_1 \pm \delta_1, \nu_2 \pm \delta_2, \dots, \nu_k \pm \delta_k, \dots, \nu_m \pm \delta_m$).

A molécula tem um jogo de energias moleculares vibracionais correspondentes a: ($\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k, \dots, \nu_m$), os pesos estatísticos g_k são unitários para vibrações não degeneradas, e maiores para as degeneradas. A origem da banda da banda de absorção j_{th} aparece no numero de onda:

$$\nu_{0,j} = \sum_{k=1}^m \pm \delta_k \nu_k \quad \text{Correspondentes ao jogo } j_{th} \text{ de valores } \delta_k .$$

Considerando agora como varia ω com a temperatura, depois de fazer vários desenvolvimentos teóricos e comparar com dados experimentais, Edwards e Menard (1964) sugerem a seguinte correlação para ω : $\omega = \omega_0 (T/T_0)^{1/2}$.

Baseados na consideração que o *shift* espectral de um estado inicial excitado de bandas é só significativo para a estrutura da linha mais não para a estrutura da banda, Edwards (1976) obtém:

$$\beta(T) = \beta_0 (T/T_0)^{-1/2} \Phi(T) / \Phi(T_0) \quad (6)$$

Onde:

$$\Phi(T) = \frac{\left\{ \prod_{k=1}^m \sum_{\nu_k=\nu_{0,k}}^{\infty} \left[\frac{(\nu_k + g_k + \delta_k - 1)!}{(g_k - 1)! \nu_k!} e^{-u_k \nu_k} \right]^{1/2} \right\}^2}{\prod_{k=1}^m \sum_{\nu_k=\nu_{0,k}}^{\infty} \frac{(\nu_k + g_k - 1)!}{(g_k - 1)! \nu_k!} e^{-u_k \nu_k}} \quad (7)$$

A banda de absorção A é dada de acordo a um modelo exponencial de banda como:

$$A(X, \eta) = \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-\left(\frac{s}{d}\right)X}{\left(1 + \left(\frac{s}{d}\right)X / \eta\right)^{1/2}} \right] \right\} d(\nu_0 - \nu) \quad (8)$$

Onde:

$$\eta = \beta P_{e,i} , e \quad P_{e,i} = \left[\frac{P}{P_o} + \left(\frac{P_i}{P_o} \right) (b_i - 1) \right]^n , \quad (9)$$

Sendo:

- P_o = Pressão atmosférica
- P = Pressão Total
- P_i = Pressão parcial do gás absorvente i em questão,
- b_i = coeficiente próprio (dado no tabela 1 – Edwards et al (1973))
- n = Parâmetro (dado no tabela 1 – Edwards et al (1973))

Uma única relação colocada em forma fechada é muito desejável , e utilizando dados experimentais e resultados analíticos. Edwards e Menard (1964), inicialmente propõem quatro regiões para o ajuste das curvas que relacionam os parâmetros da banda de absorção, e Edwards (1976) apresenta uma versão mais apurada destas quatro regiões. Definindo a banda de absorção adimensional como $A^* = A / \omega$, e uma máxima profundidade ótica na altura da banda, $\nu = \nu_u, \nu_l$ ou ν_c .

$$\tau_H = \alpha \rho_i L / \omega , \quad (10)$$

Temos para as quatro regiões:

(1) Região linear: $\tau_H \leq 1, \quad \tau_H \leq \eta$

$$A^* = \tau_H \quad (11)$$

(2) Região raiz quadrada: $\eta \leq \tau_H \leq 1/\eta, \quad \eta \leq 1$

$$A^* = (4\eta\tau_H)^{1/2} - \eta \quad (12)$$

(3) Região raiz-log: $1/\eta \leq \tau_H \leq \infty, \quad \eta \leq 1$

$$A^* = \ln(\eta\tau_H) + 2 - \eta \quad (13)$$

(4) Região logarítmica: $\tau_H \geq 1, \quad \eta \geq 1$

$$A^* = \ln \tau_H + 1 \quad (14)$$

Utilizando essas correlações agora podemos avaliar as propriedades radiativas totais do gás, assim a transmitância do gás i , de uma mistura para a banda de absorção j , do gás é dado por:

$$\tau_{g,j} = (\tau_{H,j} / A_j^*) (dA_j^* / d\tau_{H,j}) \leq 0.90 \quad (15)$$

A largura de cada banda é estabelecida por:

$$\Delta\nu_j = \nu_{u,j} - \nu_{l,j} = A_j / (1 - \tau_{g,j}) \quad (16)$$

É a absorptância do gás e aproximado por:

$$\alpha_g(T_s, T_g, X, Pe) = \sum_{k=1}^N (1 - \tau_{g,k}) [f(T_s / \nu_k) - f(T_s / \nu_{k+1})], \quad (17)$$

Onde,

$$f[\nu, T] = f(\zeta) = \frac{15}{\pi^4} \int_{\zeta}^{\infty} \frac{\zeta^3 d\zeta}{\exp(\zeta) - 1}, \text{ e } \zeta = hc\nu / kT \quad (18)$$

Sendo:

k = constante de Boltzmann.

Dunkle (1976), e Czerny e Walther (1961) tabularam f versus λT e ζ respectivamente. Uma mais condensada tabela pode ser encontrada em Siegel e Howell (1992). Neste trabalho, todas as operações, derivadas e integrações são feitas no programa computacional que permite um mais preciso e rápido resultado no cálculo das propriedades radiativas do gás.

3. RESULTADOS

Para verificar o programa computacional, foi resolvido o caso considerado por Edwards, para calcular as propriedades de uma mistura de gases a 1400 °K, que radia a uma superfície a $T_s = 1100$ °K, $P = 1$ atm, com as seguintes frações molares: $x_1 = 0.18$ H₂O, $x_2 = 0.06$ CO₂, $x_3 = 0.03$ CO, e $x_4 = 0.73$ N₂, e uma camada de gás de espessura de $L = 3$ m é considerada. A tabela 1 mostra os resultados obtidos para o CO₂ presente na mistura de gases utilizando o programa computacional e a tabela 2 mostra os resultados na bibliografia (Edwards, 1976), também para o CO₂ presente na mistura de gases. São mostradas as bandas de absorção A , a transmitância do gás, $\tau_{gás}$, em cada banda de absorção e os limites de cada banda de absorção. Encontra-se boa concordância entre os resultados das duas tabelas.

TABELA 1

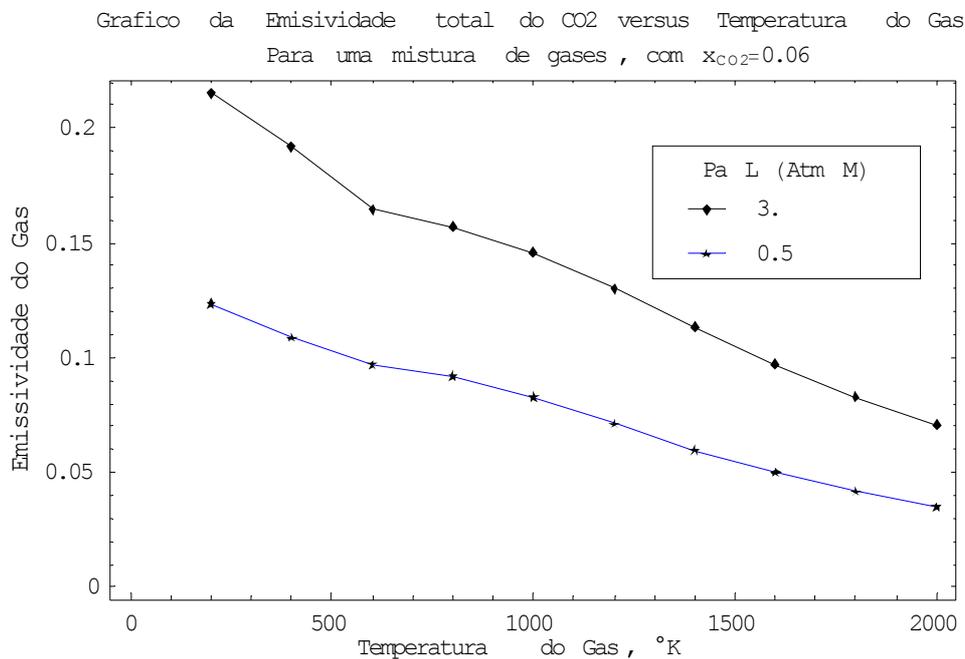
j	Região (μm)	A (cm^{-1})	$\tau_{gás}$	$\Delta\nu_{i,j}$ (cm^{-1})	$\nu_{l,j}$	$\nu_{u,j}$
1	15	205.13	0.2316	266.983	533.509	800.491
2	10.4	9.87	0.90	98.778	910.611	1009.39
3	9.4	8.94	0.90	89.416	1015.29	1104.71
4	4.3	259.77	0.1613	309.746	2100.25	2410.00
5	2.7	219.66	0.4002	366.285	3476.86	3843.14
6	1.9	8.79	0.90	87.89	5156.05	5243.95

TABELA 2

j	Região (μm)	A (cm^{-1})	$\tau_{\text{gás}}$	$\Delta\nu_{i,j}$ (cm^{-1})	$\nu_{l,j}$	$\nu_{u,j}$
1	15	205	0.232	266	534	800
2	10.4	10	0.90	100	910	1010
3	9.4	10	0.90	100	1010	1110
4	4.3	260	0.161	310	2100	2410
5	2.7	260	0.400	366	3477	3843
6	1.9	9	0.90	90	5155	5245

Foram feitos cálculos para avaliar a emissividade do CO_2 , presente nesta mistura, para diferentes temperaturas, sendo que a emissividade total da mistura é a soma das emissividades de cada componente, mais tendo cuidado nas somas nos pontos onde as bandas de absorção se superpõem. A absorvância merece um cálculo similar, mais lembrar que deve ser avaliada considerando a temperatura nas formulas a temperatura da superfície.

Os resultados são mostrados em forma de curvas nas figuras 1 e 2, para facilitar sua apresentação e podem ser ajustados e encontrar a equação da curva, facilitando sua utilização em cálculos computacionais onde se tenha que considerar um médio participante que tem suas propriedades radiativas variando com a temperatura.. Assim para uma mistura determinada, e uma condição de operação dada, de temperatura ou pressão, pode-se encontrar como varia a emissividade, e absorvância da mistura e colocar essa variação em forma de uma simples correlação para cada caso a estudar.

Figura 1. Emissividade do CO_2 numa mistura de gases

Foram feitos cálculos para avaliar a emissividade de uma substância pura, neste caso o CO_2 , em função da temperatura do gás e para diferentes pressões e espessuras da camada de gás, que é representado pelo produto de $\text{Pa} * \text{L}$ ($\text{Atm} * \text{M}$), comparando-os com os gráficos devidos a Hottel, mostrados em Edwards [5], mostram boa concordância .

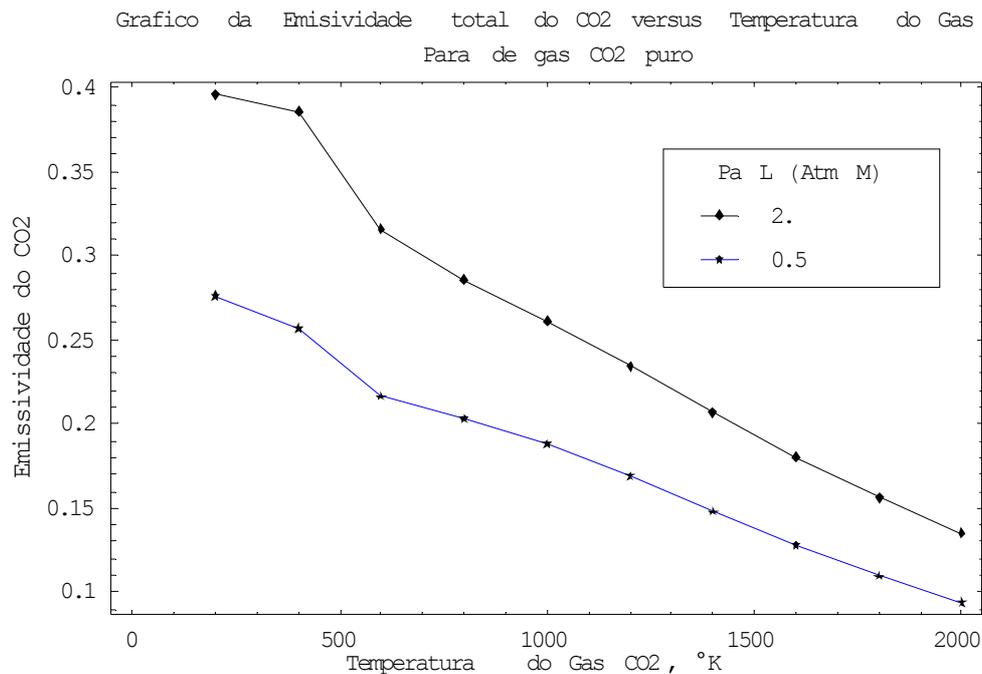


Figura 2. Emisividade do CO₂- gás puro.

4. CONCLUSÕES.

O método de usar o modelo exponencial de bandas, colocando sua complicada e tediosa teoria em forma de código computacional simples, para avaliar de forma rápida e precisa as propriedades radiativas de gases e misturas de gases, fornece uma ferramenta atrativa para sua utilização em cálculos de problemas que envolvam um meio participante com suas propriedades variando com a temperatura. Assim para uma mistura determinada, e uma condição de operação dada, de temperatura ou pressão, pode-se encontrar como varia a emisividade, e absorptância da mistura e colocar essa variação em forma de uma simples correlação para cada caso a estudar.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela ajuda econômica.

6. REFERÊNCIAS.

- Edwards D.K. e Menard W.A., (1964), "Comparison of models for correlation of total band absorption", J. Applied Optics, vol. 3, n 5, May 1964, pp 621-625.
- Cess R.D. e Wang L.S., (1970), "A band absorptance formulation for nonisothermal gaseous radiation", Int. J. Heat and Mass Transfer, vol 13, pp 547 – 556.
- Edwards D.K. e Balakrishnan A., (1973), "Thermal radiation by combustion gases", Int. J. Heat and Mass Transfer, vol 16, pp 25 – 40.
- Hottel H.C. e Sarofim A.F., (1967), Radiative Transfer, McGraw-Hill, New York.
- Edwards D.K., (1976), "Molecular gas band radiation", Advances in Heat Transfer, vol 12, pp. 115 – 192.
- Howard J.N., Burch D.L., (1946), J. Opt. Soc. Am. 46, pp. 186, 237, 334.
- Taine J., Soufiani A., (1999), "From spectroscopic data to approximate models", Advances in Heat Transfer, vol 33, pp. 295-414.
- Rothman L.S. et al., (1992), "The HITRAN Molecular Data Base", JQSRT, Vol 48; pp. 469-507.

Dunkle R.V. , (1976) , *Trans ASME* 76, pp. 549

Czerny M. E Walther A., (1961), “Tables of the Fractional Functions for the Planck Distribution Law”, Springer, New York 1961.

Siegel R.T. e Howell, (1992), *Thermal Radiation Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1992.

Calculation of the Absorptance and Emissivity of Gases Absorbing Infrared Radiation

Kamal A. R. Ismail

Faculdade da Engenharia Mecânica – Unicamp, kamal@fem.unicamp.br

Carlos Salinas S.

Faculdade da Engenharia Mecânica – Unicamp, csalinas@fem.unicamp.br

***Abstract.** This paper presents a fast method for calculating the absorptance and emissivity of gases absorbing infrared radiation based upon Edwards’s exponential method of absorptions bands. The method is used to evaluate the absorptance and emissivity of simple and mixture of gases, at different pressures, temperatures and different path length (gas layer thickness). The calculations are made for isothermal gases and a version of the method is used to evaluate the properties of non-isothermal gas and mixtures of gases. The model results are compared with experimental data from the references indicating a good agreement.*

***Keywords.** Absorption, Emissivity, Absorbing Gass, Radiation*