



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Departamento de Física

UNIDADE CRIOGÉNICA DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA COM MUDANÇA DE FASE

Josiana Prado Afonso

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia Física

Orientador: Prof Doutor Grégoire Bonfait

LISBOA
2009

Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu mais sincero agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização do presente trabalho.

Em primeiro lugar ao meu orientador, ao Professor Doutor Grégoire Bonfait, cuja orientação, disponibilidade extraordinária e bom critério foram inestimáveis.

À Professora Doutora Isabel Catarino pelo apoio e ajuda no início da minha parte experimental e os seus comentários durante a redacção da dissertação que permitiram melhorá-la. Gostaria também de agradecer a oportunidade que estes professores me deram ao me convidarem para trabalhar no laboratório há dois anos, o que contribuiu para estimular o meu interesse pela área da Criogenia.

Também quero agradecer:

Ao Daniel, o meu colega de laboratório, pela sua companhia e disponibilidade para me ajudar no Labview e nas montagens efectuadas ao longo deste semestre.

Ao Miguel Pedro a sua disponibilidade e amabilidade ao me ensinar a programar em Java e por estar sempre presente para esclarecer as minhas dúvidas.

Ao METROVAC, pela sua constante disponibilidade nas detecções de fuga.

A todos os meus amigos e colegas que me acompanharam neste árduo caminho, e por saberem dar aos meus dias de trabalho alegria e momentos de descontração.

Por último, quero agradecer aos meus pais e à minha irmã o apoio incondicional e confiança depositada em mim, e a sólida educação baseada na força de vontade e na perseverança. A eles lhes devo o que sou hoje, e o que serei amanhã ...

À Fundação para a Ciência e Tecnologia quero agradecer por me terem concedido uma bolsa de investigação no âmbito do projecto Crioadsorção Revisitado e por terem financiado, em parte, este projecto (PTDC/EME-MFE/66533 /2006).

À European Space Agency pelo apoio financeiro sem o qual não teria sido possível levar a cabo este projecto.

À Active Space Technologies pelo interesse mostrado durante este trabalho.

Dedico esta tese à uma pessoa muito especial, ao meu pai, que a vida mo tirou tão inesperadamente.

Muito obrigado a todos!

Resumo

Certos sensores de radiação necessitam de funcionar a baixa temperatura e num ambiente sem vibrações. Para contornar o inconveniente de usar líquidos criogénicos, uma solução é acoplar os sensores a um reservatório de energia arrefecido por um criorefrigerador. Após arrefecimento do reservatório de energia, o criorefrigerador é parado e a energia dissipada pelos sensores é armazenada no reservatório de energia permitindo assim que o sensor funcione num ambiente sem vibrações. Nesta óptica, foi desenvolvido um sistema que permite armazenar 3000 J, utilizando a mudança de fase líquido-gás do azoto entre 63 K e 80 K. Este sistema é composto por uma célula estanque ($\approx 35 \text{ cm}^3$) acoplada ao dedo frio do criorefrigerador mediante um interruptor térmico. Por sua vez, a célula está ligada a um volume de expansão de 6 litros a temperatura ambiente para reduzir o aumento de temperatura que ocorre durante a evaporação do líquido. Este sistema foi testado na gama 60K-100K com várias potências aplicadas ao reservatório de energia. Para analisar estes resultados experimentais, um modelo térmico para simular as variações de temperatura de forma adequada, tanto dentro como fora da zona de saturação, foi desenvolvido e implementado numa aplicação escrita em JAVA e numa folha de Excel programada com recurso a uma base de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os resultados obtidos experimentalmente estão em boa concordância com os calculados pelo modelo.

Abstract

Due to extreme sensitivity of some sensors, they have to operate at low temperatures and in an environment without vibration. To avoid the disadvantages of using cryogenic liquids, one solution is to attach the sensors to an energy reservoir coupled to a cryocooler. After cooling down the energy reservoir, the cryocooler is stopped and the energy dissipated by the sensors is stored in the energy reservoir allowing sensor operation in a vibrationless environment. Accordingly, a system was developed to store 3000 J, using the transition gas-liquid phase of nitrogen between 63 K and 80 K. This system consists of a sealed cell ($\approx 35 \text{ cm}^3$) coupled to the cryocooler cold finger through a thermal switch. Moreover, the cell is connected to a 6 liters expansion volume at room temperature to reduce the temperature increase that occurs during liquid evaporation. This system was tested in the 60K-100K range with various powers applied to the energy reservoir. To analyze these experimental results, a thermal model simulates the temperature variations in an appropriate manner, along the saturation line as well as in a monophasic state. An application using this model was developed and implemented in JAVA language and in a programmed Excel sheet using NIST database (*National Institute of Standards and Technology*). Results obtained experimentally are in quite good agreement with those calculated by the model.

Nomenclatura

z	altura do sistema
A_2	área do ecrã térmico
A_1	área do reservatório de energia
A_{ss}	área do interruptor
L	calor latente
C	capacidade calorífica
Cp_{Cu}	capacidade calorífica do cobre
Cp_{Lat}	capacidade calorífica do latão
C_{RE}	capacidade calorífica do reservatório de energia
$k_{efectiva}$	condutância efectiva
L_{ss}	comprimento do interruptor
ρ	densidade
$\rho_{gás}$	densidade do gás
ρ_l	densidade do liquido
ρ_s	densidade do sólido
U	energia interna
u_g	energia interna molar do gás
u_l	energia interna molar do liquido
h	entalpia molar
m_e	massa que entra no sistema
m_s	massa que sai do sistema
n_t	numero das moles totais
Q_{apli}	potência aplicada ao reservatório
P	pressão
P_o	pressão do enchimento do reservatório a temperatura ambiente
P_{sat}	pressão sob a linha de saturação
dm	quantidade de matéria que muda de fase
n_g	quantidade de moles gasosas
n_l	quantidade de moles liquidas
q	<i>quality</i> (REFPROF)
\dot{Q}	potência
\dot{Q}_{int}^{OFF}	potência através do interruptor no estado OFF
\dot{Q}_{rad}	potência por radiação térmica
\dot{T}_{RE}	taxa de aumento da temperatura do reservatório
T	temperatura
Tq	temperatura ambiente
T_{CR}	temperatura da criobomba
T_{BQ}	temperatura do bloco quente
T_{DF}	temperatura do dedo frio
T_{Tripto}	temperatura do ponto triplo
T_{sat}	temperatura sob a linha de saturação
T_{RE}	temperatura do reservatório de energia
T_i	temperatura inicial

T_f	temperatura final
θ_D	temperatura de debye
$T_{\text{gás}}$	temperatura do gás
W	trabalho
ΔE	variação de energia
ΔH	variação da entalpia
$\Delta H_{\text{fusão}}$	variação da entalpia de fusão
V_{res}	volume do reservatório
V_{exp}	volume de expansão
V_i	volume inicial do reservatório
V_{res}	volume do reservatório
V_f	volume final do reservatório
ΔH_{AV}	variação da entalpia do numero de moles que escoaram
v	velocidade deslocamento do gás

Gregas

λ	livre percurso médio
k_{ss}	condutividade térmica do aço inox
ε	emissividade das superfícies
σ	constante de Stefan-Boltzmann

Acrónimos

ESU	unidade de armazenamento de energia
RE	reservatório de energia
PCM	phase change material
Squid	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
SV	único volume
DV	volume duplo

Índice Geral

I.	Introdução	1
II.	Unidade de armazenamento de energia	2
II.1	Princípio de funcionamento.....	2
II.2	Reservatório de energia	3
II.2.1	Reservatório de calor sensível	3
II.2.2	Reservatório de calor latente	4
II.2.3	Exemplos de reservatório de energia encontrados na literatura.....	5
II.3	Interruptor térmico a gás de troca	10
III.	Parte Experimental	11
III.1	Descrição Global.....	11
III.2	Interruptor térmico de Gás de Troca	12
III.3	Reservatório de energia	15
III.4	Controlo e Aquisição.....	16
III.4.1	Termometria	16
III.4.2	Aquisição de dados	17
IV.	Resultados e Análise.....	18
IV.1	Evolução natural do sistema	18
IV.2	Modelo térmico.....	20
IV.2.1	Modelo térmico para sistemas fechados.....	20
IV.2.2	Modelo térmico para sistemas abertos	21
IV.2.3.1	Energias do reservatório	23
IV.2.3.1.1	Entalpia do recipiente	23
IV.2.3.1.2	Energia recebida pelo reservatório de energia.....	23
IV.2.3.2	Implementação no JAVA	24
IV.2.3.3	Implementação no Excel com recurso do REFPROF	26
IV.3	Análise dos resultados.....	28

IV.3.1	Ponto Triplo	28
IV.3.2	Regime de saturação, $\dot{Q}_{\text{apli}}=1\text{W}$	30
IV.3.3	Sistema monofásico $\dot{Q}_{\text{apli}}=1\text{W}$	33
IV.3.4	Sistema monofásico e difásico $\dot{Q}_{\text{apli}}=0.5\text{W}$	35
IV.3.5	Conclusão.....	37
V.	Conclusão Final.....	38
VI.	Referências Bibliográficas	39
	Apêndice A- <i>Calculador</i>	40

Índice de Figuras

Figura II.1: Esquema de uma unidade de armazenamento de energia. [2].	2
Figura II.2: Calor específico do GOS e do chumbo em função da temperatura[6].	4
Figura II.3: Esquema do diagrama de fases do azoto. [7] .	5
Figura II.4: Fotografia do reservatório de chumbo acoplado ao interruptor térmico [2].	6
Figura II.5: Variação da temperatura (experimental e calculada) do reservatório de chumbo T_{ER} , e temperatura do dedo frio: T_{CF} . T_{ER} (eixo esquerdo) em função do tempo. A $t=0$ corresponde à paragem do criorefrigerador. Variação da entalpia armazenada em função do tempo (eixo direito).[2]	6
Figura II.6: Fotografia do reservatório esférico de alumínio que a 63 K armazena 18 kJ. [9]	7
Figura II.7: Esquema do reservatório de energia que a 63K armazena 604 J [10].	7
Figura II.8: Esquema da montagem: (1) núcleo da unidade de armazenamento térmico; (2) fronteira do reservatório da unidade de armazenamento térmico;(7) criorefrigerador. Este reservatório permite armazenar 30 kJ a 63 K. [7]	8
Figura II.9: Esquema da ligação entre o reservatório de energia e o volume de expansão.[8]	8
Figura II.10: Fotografia do reservatório de energia (direita) e a (esquerda) detalhes da termalização. [8]	9
Figura II. 11: Esquema e principais características do duplo volume e único volume [3].	9
Figura II.12: Esquema de um interruptor térmico a gás de troca. [14]	10
Figura III.1: Fotografia da instalação.	11
Figura III.2: Esquema do protótipo do interruptor térmico usado nesta experiência. Na figura da esquerda, as setas simbolizam os caminhos do fluxo térmico[13].	12
Figura III.3: Fotografia e esquema do painel de válvula utilizado para o enchimento do interruptor térmico.	12
Figura III.4: Resultados experimentais da condutância em função da temperatura da criobomba para várias pressões de enchimento. (os pontos e a linha tracejada correspondem à medição estática e a linha contínua à medição com rampa).	14
Figura III.5: Esquema e fotografia do reservatório de azoto acoplado ao interruptor térmico. Apesar de na fotografia o capilar aparecer cortado, na nossa experiência este capilar de cobre estava soldado a um capilar de inox de 53 cm de comprimento que ligava o reservatório a um sistema de válvulas a temperatura ambiente.	15
Figura III.6: Painel de válvulas para o enchimento e a expansão do reservatório de energia.	16
Figura III.7: Fotografia do painel frontal do programa de Labview.	17
Figura IV.1: Variação da temperatura do sistema numa experiência completa, com 50mbar no interruptor térmico e 2 bar no reservatório. O criorefrigerador foi desligado no instante $t=0$. Os valores da pressão (linha azul) no sistema devem ser lidos utilizando a escala da direita.	18
Figura IV.2: Esquema do reservatório aberto, V_{res} , analisado. Reservatório com um êmbolo imaginário na única saída que se expande ΔV durante Δt .	21
Figura IV.3: a) Interface do simulador do modelo térmico. Em primeiro lugar, procede-se à escolha do	

- ficheiro correspondente ao gás utilizado, se não existir o ficheiro pretendido é possível anexar (1). Em segundo lugar, uma vez seleccionado o ficheiro pode-se ver o conteúdo do ficheiro (3) e alguns valores mais importantes do gás(4). Em seguida, insere-se as medidas do sistema em análise (4) e por último são apresentados os resultados (número total de moles, tempo no ponto triplo e número de moles sólidas) neste painel (5) o gráfico e a tabela apresentam-se nos outros painéis. b) Gráfico da variação da temperatura e da percentagem em função do tempo. 25
- Figura IV.4:** Extracto da folha de Excel. No cabeçalho da folha definem-se as condições iniciais do sistema (células em amarelo entrada de valores). As duas primeiras colunas, a azul, são preenchidas com o tempo e a temperatura do dedo frio experimentais. A temperatura do reservatório, coluna a verde, é a solução última coluna, azul-claro. A cinzento estão as colunas preenchidas pelo REFPROF, as brancas são cálculos intermédios, as beges calculadas a partir de *fits*. Na coluna rosa é calculado o calor entre cada linha e a castanho o aplicado. 28
- Figura IV.5:** Variações da temperatura (eixo à esquerda) e da pressão (eixo à direita) no ponto triplo. Neste teste a pressão de enchimento do RE é de 2bar. Entre $t = 52$ min e $t = 126$ min, o T_{DF} variou de 107 K até 123K. 29
- Figura IV.6:** Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli} = 0.989$ W com o dedo frio a 60 K. 30
- Figura IV.7:** Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli} = 0.988$ W e com a temperatura do dedo frio a aumentar 0.8K/min. 32
- Figura IV.8:** Energia armazenada no reservatório entre 63.2 K e 81K quando é aplicado ao reservatório 1W. 32
- Figura IV.9:** Variações das temperaturas no sistema monofásico ($t \geq 52$ min) com $Q_{apli} = 0.989$ W e com a temperatura do dedo frio a 60 K. 34
- Figura IV.10:** Variações das temperaturas no sistema monofásico ($t \geq 65$ min) com $Q_{apli} = 0.988$ W e com a temperatura do dedo frio a aumentar de 0.8K/min . 34
- Figura IV.11:** Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli} = 0.478$ W com a temperatura do dedo frio igual a 60K. 35
- Figura IV.12:** Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli} = 0.498$ W e com a temperatura do dedo frio a aumentar de 0.3K/min. 36
- Figura IV.13:** Variações das temperaturas no sistema monofásico ($t \geq 100$ min) com $Q_{apli} = 0.498$ W com a temperatura do dedo frio a aumentar de 0.3K/min. 36
- Figura IV.14:** Energia armazenada no reservatório entre 63.2K e ≈ 81 K quando é aplicado ao reservatório 0.5W 37
- Figura A. 1:** Interface do calculador de integral de condução térmica. Em primeiro lugar, procede-se à escolha do material utilizando a lista (1), se o material não estiver incluído, é possível anexar um ficheiro com os dados (2). Uma vez seleccionado o ficheiro, pode-se ver o conteúdo do ficheiro aberto e as temperaturas máxima e mínima (3). Em seguida, insere-se as medidas do tubo em análise assim como as temperaturas das extremidades (4). Os calculos (5) são executados carregando em “Calculate”. 40

Índice de tabelas

Tabela II.1: Algumas propriedades termodinâmicas do azoto[7].	5
Tabela II.2: Resumo das principais características do ESU de chumbo e do ESU de GOS.[5]	6
Tabela II.3: Resumo das principais características dos sistemas mencionados anteriormente.	9

I. Introdução

Os últimos avanços na área espacial exigem sistemas criogénicos autónomos (i.e. sem necessidade de líquidos criogénicos) que garantem aos sensores uma temperatura baixa e estável, isolados na medida do possível de qualquer vibração. Para se atingir estas temperaturas criogénicas ($T < 100 \text{ K}$) são utilizados criorefrigeradores, máquinas térmicas que funcionam mediante ciclos de expansão e compressão do hélio. Estes dispositivos são muito fiáveis, mas, no entanto, ainda se lhes pode apontar alguns inconvenientes tais como: vibrações induzidas pelo compressor e/ou ondas de pressão inerentes ao funcionamento (ciclos PV) e ruído electromagnético indesejável causado pelo motor eléctrico do compressor [1]. Nalguns casos, estas vibrações mecânicas e as oscilações de temperatura são um entrave à precisão de medições efectuadas por sensores muito sensíveis, ligados por exemplo à detecção de infravermelhos[2].

Uma solução plausível seria desligar o criorefrigerador durante as medições, mas isto levaria a um rápido aumento da temperatura. Uma forma de suavizar esse aumento é acoplar à zona fria do criorefrigerador uma unidade de armazenamento de energia. Este método será analisado com mais detalhe no capítulo II.

Estas unidades de armazenamento de energia são constituídas por um reservatório de energia capaz de absorver calor sem um aumento (muito) significativo de temperatura. Para armazenar energia eficientemente, essas unidades podem basear-se num de dois fenómenos. Enquanto umas utilizam sólidos com uma capacidade calorífica elevada na gama de temperatura desejável, outras incorporam fluidos que podem mudar de fase (líquido-sólido, líquido-gás ou sólido-gás) na gama de temperatura pretendida. No primeiro caso o calor é absorvido graças ao calor sensível, enquanto no segundo caso este é absorvido graças ao calor latente associado à transição de fase [3]. Nos dois tipos de reservatório de energia são escolhidos os materiais que permitem armazenar a energia necessária no menor volume ou na menor massa possível na gama de temperatura operacional.

A presente dissertação versa-se sobre um reservatório para armazenar energia que utiliza o calor latente associado à transformação líquido-gás do azoto ao longo da curva de saturação.

O sistema montado é composto por um reservatório de azoto a baixa temperatura ligado a um volume de expansão à temperatura ambiente. Deste modo, à medida que se adiciona calor ao reservatório, o líquido converte-se em vapor expandindo-se para o volume de expansão. Uma das vantagens desta montagem em relação a uma célula fechada é que o aumento de pressão devido à evaporação do líquido é mais lento acarretando assim uma menor variação da temperatura.

Um dos propósitos deste estudo é de simular as variações da temperatura do reservatório de energia em função dos parâmetros do sistema, tais como pressão de enchimento, volumes, fluido, entre outros. Nesta linha, foi desenvolvido um modelo térmico e os seus resultados são comparados aos resultados experimentais

Esta tese está dividida em 4 secções. No capítulo II é apresentada uma revisão de literatura sobre algumas unidades de armazenamento de energia até hoje desenvolvidas. No capítulo III é descrita a montagem experimental utilizada para fazer os testes. No capítulo IV é exposto o modelo térmico desenvolvido para explicar os resultados obtidos da experiência e na última parte desta secção também serão analisados os resultados experimentais. Por último, no capítulo V são apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho desenvolvido.

II. Unidade de armazenamento de energia

Uma unidade de armazenamento de energia (ESU: *Energy Storage Units*) consiste num reservatório de energia (RE) acoplado ao dedo frio do criorefrigerador através de um interruptor térmico [2]. A sua aplicação é manter a temperatura baixa durante um longo período de tempo enquanto o criorefrigerador estiver parado. Assim, uma unidade de armazenamento de energia é uma compacta fonte fria livre de qualquer vibração e de ruído electromagnético.

II.1 Princípio de funcionamento

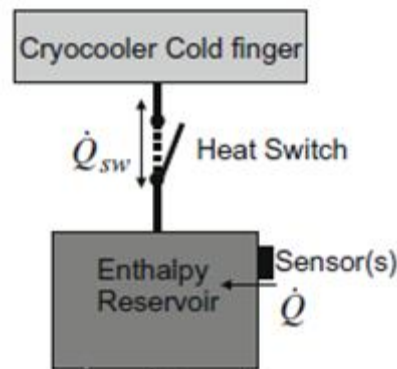


Figura II.1: Esquema de uma unidade de armazenamento de energia. [2].

Na primeira etapa o criorefrigerador arrefece o reservatório de energia com o interruptor no estado ON (condução térmica elevada). Uma vez o RE arrefecido, comuta-se o interruptor para o estado OFF (resistência térmica elevada), isolando-o termicamente. O passo seguinte é desligar o criorefrigerador e a temperatura do dedo frio aumentará com uma taxa elevada que depende das características do criorefrigerador. No entanto, nesta fase, o reservatório vai armazenar a energia libertada pelos sensores (figura II.1) e, graças ao desacoplamento térmico, a sua temperatura aumenta a um ritmo muito mais lento que o dedo frio, obtendo-se, assim, uma fonte de frio completamente isenta de vibrações e ruído electromagnético. Por exemplo, no caso de um reservatório feito de um material com elevada capacidade calorífica C , sujeito a uma quantidade de calor dQ , o aumento de temperatura é dado por $dT = dQ/C$. Deste modo, para o reservatório esquematizado na figura II.1, sujeito à potência proveniente do interruptor, \dot{Q}_{int}^{OFF} , e à dissipada pelo sensor, \dot{Q} , a taxa de aumento da sua temperatura (\dot{T}_{RE}) vale:

$$\dot{T}_{RE}(t) = \frac{\dot{Q}_{int}^{OFF} + \dot{Q}}{C_{RE}(T_{RE})} \quad (II.1)$$

em que C_{RE} é a capacidade calorífica e T_{RE} é a temperatura do reservatório de energia.

Quando o reservatório ultrapassa uma certa temperatura, pode-se “recarregar” o RE. Para isso liga-se o criorefrigerador de novo e coloca-se o interruptor no estado ON para arrefecer de novo o RE.

As unidades de armazenamento de energia têm duas peças fundamentais: o reservatório de energia e o interruptor térmico. Nas secções seguintes, uma revisão bibliográfica descreve os sistemas já utilizados para este efeito e outros equivalentes.

II.2 Reservatório de energia

Em termos de termodinâmica, existem dois tipos de reservatórios de energias. Os de calor sensível que utilizam materiais de capacidade calorífica, C elevado que ao absorver calor, Q , não envolve transição de fase de primeira ordem mas alteram a temperatura: $dT = dQ/C$ [2]. O segundo tipo são os sistemas em que o calor provoca uma mudança de fase [3]. Nestes últimos, se a pressão se mantiver constante, a substância, à medida que absorve o calor transferido, mudará de fase, mantendo a temperatura constante. A quantidade de calor armazenada é dada por $dQ = Ldm$ em que L é o calor latente associado à mudança de fase e dm a quantidade de matéria que mudou de fase. Ambos os reservatórios de energia têm a capacidade de armazenar muita energia em pequenos volumes.

II.2.1 Reservatório de calor sensível

Este tipo de reservatório, para minimizar o seu volume, tem que conter material com um elevado calor específico, c_{RE} . A capacidade de armazenamento de energia ΔE entre T_i (temperatura inicial) e T_f (temperatura final) pode ser quantificada pelo cálculo da variação da entalpia ΔH :

$$\Delta E = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} c_{RE} dT \quad (\text{II.2})$$

À medida que o calor \dot{Q} é cedido ao reservatório, a temperatura aumenta com uma taxa \dot{T}_{RE} que depende da capacidade calorífica do material utilizado.

$$\dot{T}_{RE} = \frac{\dot{Q}}{c_{RE}(T)} \quad (\text{II.3})$$

Como na maioria dos materiais a capacidade calorífica diminui com a temperatura, a escolha do material em uso tem que ser adequada.

Por exemplo, o chumbo possui um elevado calor específico na zona dos 20 K. (figura II.2). Este material, relativamente denso, apresenta uma temperatura de Debye θ_D baixa ($\theta_D \approx 95$ K) [4] resultando num calor específico devido aos fonões ainda elevado a 15 K ($0.38 \text{ J.K}^{-1}\text{cm}^{-3} \approx 14$ vezes superior que o cobre à mesma temperatura) nesta gama de temperatura. Além disso, o estado metálico oferece uma condutividade térmica excelente garantindo uma difusão térmica muito boa ($\approx 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ a 20 K, $\approx 10^7 \text{ m}^2/\text{s}$ a 11 K) apesar do calor específico elevado [2]. O chumbo foi utilizado recentemente como material de um reservatório de energia entre 11K e 20K [2].

No entanto, para temperaturas inferiores a 10K, a capacidade calorífica dos fonões diminui muito rapidamente ($C \propto \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$) e torna-se necessário utilizar materiais que apresentem anomalias (picos) de calor específico devido às transições magnéticas possibilitando o armazenamento de energia. Um exemplo é o GOS ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) cujo calor específico se encontra representado na figura 2.2. Este material também foi recentemente utilizado para um reservatório de energia entre 3 K e 6 K [5].

Um inconveniente deste tipo de reservatório de energia sem transição de 1ª ordem é que não consegue manter uma temperatura constante.

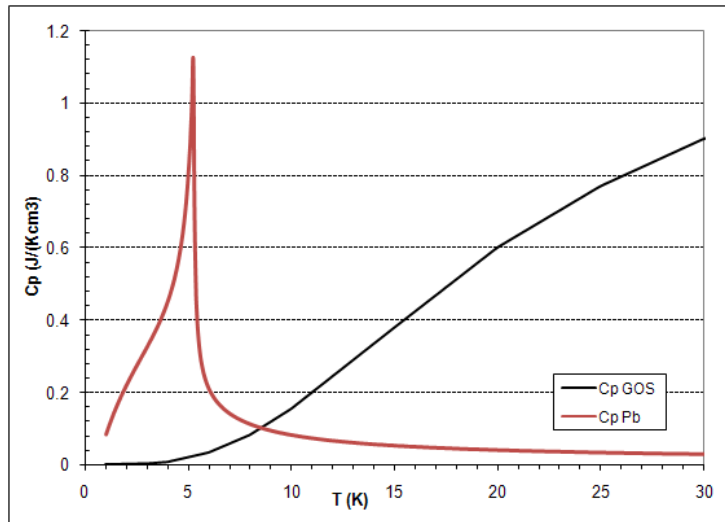


Figura II.2: Calor específico do GOS e do chumbo em função da temperatura[6].

II.2.2 Reservatório de calor latente

O calor latente envolvido na mudança de fase numa zona de uma determinada temperatura desejada é a segunda alternativa para desenvolver um reservatório de energia.

Para comparar os dois tipos de reservatório de energia podemos analisar as duas hipóteses para, por exemplo, armazenar 3600 J na gama de 70 K e 80 K: usar o calor latente de vaporização do azoto ou o calor específico do alumínio. Um reservatório com 1 kg ou 380 cm³ de alumínio de calor específico 360 J/(kg.K) armazena 3600 J entre 70 K e 80 K. A 70 K, a mesma quantidade de energia, 3600 J, é absorvida na transição de 17g ou 21 cm³ de azoto líquido para gás com a pressão constante. Um volume mais pequeno e a estabilização da temperatura são as vantagens do reservatório de azoto face ao de alumínio.

No exemplo mencionado anteriormente, utilizou-se a transição de fase líquido-gás (vaporização). Contudo, outras transições podem ser utilizadas, fusão (sólido-líquido), sublimação (sólido-gás) ou mudança da estrutura cristalina (sólido-sólido). Entre todas, em geral, as que envolvem um calor latente mais elevado são as transições líquido-gás ou sólido-gás, devido à grande diferença de entropia entre as fases condensadas e a fase gasosa.

Os fluidos usados neste tipo de reservatório de energia, também designados por PCM - *phase-change material* -, não devem por exemplo, ser reactivos com o material que constitui a unidade de armazenamento de energia e devem ter uma alta densidade líquida e sólida para que o reservatório de energia armazene muita energia num volume pequeno

Uma grande vantagem deste tipo de reservatório de energia é que possibilita manter a temperatura constante: à medida que for aplicado calor, o líquido evapora a pressão constante, mantendo a temperatura estável. Porém, numa célula fechada, a evaporação do líquido implica um aumento de pressão que induz um aumento de temperatura devido à coexistência das duas fases. (Cf capítulo IV.2.1.). Uma alternativa para suavizar o aumento da pressão é ligar à célula um volume de expansão a temperatura ambiente (Cf capítulo IV.2.2) onde, em geral, existe menos constrangimento espacial. A dificuldade em manter a pressão constante em sistemas é patente visto que na literatura só se encontrou sistemas que mantêm a temperatura constante recorrendo a pontos triplos [7-10]. Um ponto triplo é um ponto em que três fases podem coexistir, sendo o mais conhecido o ponto triplo sólido-líquido-gás de uma substância pura. Pela regra das fases de Gibbs[11], $F=C-P+2$, pode-se determinar o grau de liberdade (F), ou seja, o número de variáveis intensivas (temperatura, pressão)

que podem ser alteradas independentemente, sem variar o número de fases (P) que podem coexistir em equilíbrio num dado sistema com (C) componentes. Deste modo, para manter a coexistência de 3 fases presentes, $P=3$, no ponto triplo de uma substância pura, $C=1$, não se pode alterar nenhuma das variáveis $F=0$.

Este ponto triplo representa então a única possibilidade de coexistência das três fases em equilíbrio e neste caso a temperatura e a pressão mantêm-se rigorosamente constantes. Do ponto de vista do armazenamento de energia, o inconveniente é que, o calor latente associado à transição de fase sólida para líquida é pouco elevado (Ver tabela II.1, por exemplo o caso do azoto).

Na experiência descrita nesta dissertação, usa-se a transição líquido-gás do azoto para absorver o calor transferido ao sistema. Esta mudança de fase envolve um calor latente da ordem dos 200 kJ/kg. Na figura II.3 podemos observar o diagrama de fases que indica as condições de temperatura e pressão para as quais o azoto existe no estado sólido, líquido e gasoso. A tabela II.1 enuncia alguns dos valores das transições que serão utilizadas mais tarde.

T=77.35K			T _{triplo} =63.15K				
L(liq-gás)	ρ (gás)	ρ (líquido)	P	$\Delta H_{\text{fusão}}$	ρ (gás)	ρ (líquido)	ρ (sólido)
kJ/kg	kg/m ³	kg/m ³	kPa	kJ/kg	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
200	4.179	807	12.5	25.7	313	870	976

Tabela II.1: Algumas propriedades termodinâmicas do azoto[7].

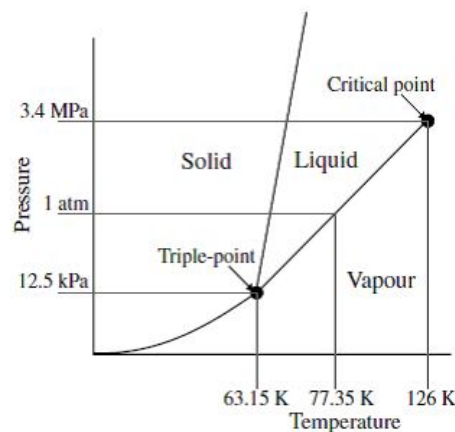


Figura II.3: Esquema do diagrama de fases do azoto. [7].

II.2.3 Exemplos de reservatório de energia encontrados na literatura

Nesta secção serão apresentados alguns exemplos de reservatório de energia: dois de calor sensível, um de chumbo e outro de GOS, e depois três de calor latente de azoto, onde um absorve o calor aproveitando a transição sólido-sólido a 35 K [8], e os outros no ponto triplo 63 K com a pressão e a temperatura constante [7,9,10].

O reservatório de chumbo (figura II.4) foi acoplado ao dedo frio do criorefrigerador mediante um interruptor térmico que será descrito mais tarde. Este reservatório de 10 cm³ de chumbo armazena 36 J entre 11 K e 20 K [2]. A taxa de subida de temperatura com esta unidade de armazenamento de energia encontra-se representada na figura II.5: nesta pode comparar-se a taxa de subida de T no dedo frio com a obtida com este RE. Na mesma figura encontra-se também representada a entalpia acumulada no sistema entre 11K e 23K.

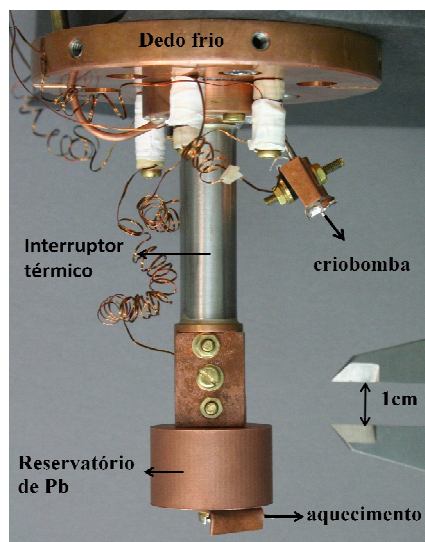


Figura II.4: Fotografia do reservatório de chumbo acoplado ao interruptor térmico [2].

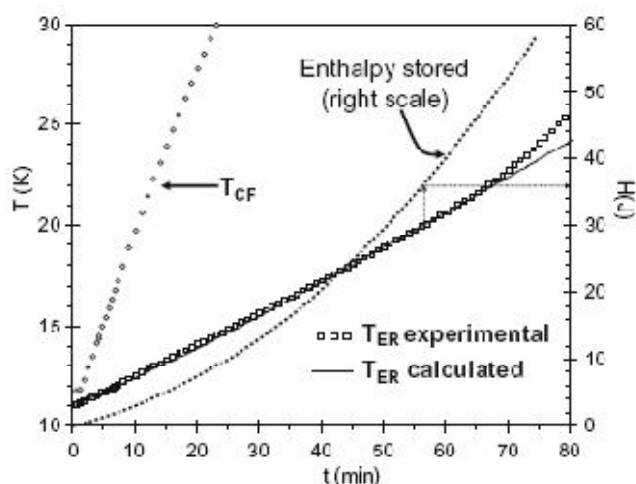


Figura II.5: Variação da temperatura (experimental e calculada) do reservatório de chumbo T_{ER} , e temperatura do dedo frio: T_{CF} . T_{ER} (eixo esquerdo) em função do tempo. A $t=0$ corresponde à paragem do criorefrigerador. Variação da entalpia armazenada em função do tempo (eixo direito).[2]

Recorrendo a uma montagem semelhante foi possível armazenar a quantidade de energia de 26 J, entre 3K e 6K.[12] Este reservatório continha 24.6 cm^3 de GOS ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$), um material cerâmico formado por grânulos esféricos que tem um elevado pico de calor específico aos 5.2 K (figura II.2).

	Temperatura Inicial	Temperatura Final	Potência	Entalpia	Material RE	Volume do Material RE	Gás de troca no interruptor
ESU-Pb	11 K	20 K	10 mW	36 J	Pb	10 cm^3	H_2
ESU-GOS	3 K	6 K	10 mW	26 J	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	20 cm^3	^4He

Tabela II.2: Resumo das principais características do ESU de chumbo e do ESU de GOS.[5]

Em relação aos reservatórios de energia de calor latente, que serão apresentados nesta secção têm em comum o mesmo fluido, o azoto, e funcionam num ponto triplo para manter a temperatura constante.

A título de ilustração, Williams [9] construiu e testou um RE para termalizar um sensor a 63.15 K (ponto triplo) que absorvesse os picos de potência durante o seu funcionamento (figura II.6). Este RE foi desenhado para armazenar uma energia de 18 kJ. O RE é um reservatório esférico de alumínio com um diâmetro externo de 22.85 cm^3 e contém uma massa de 650 g de azoto.



Figura II.6: Fotografia do reservatório esférico de alumínio que a 63 K armazena 18 kJ. [9]

Outro reservatório de alumínio [10] (figura II.7) foi desenvolvido para reter 604 J à mesma temperatura, neste caso colocaram-se 23.5 g de azoto dentro do reservatório a uma pressão de 20.7 MPa a temperatura ambiente. Para ajudar a homogeneidade de temperatura, ≈ 200 furos paralelos foram abertos no interior do reservatório para aumentar a troca de calor.

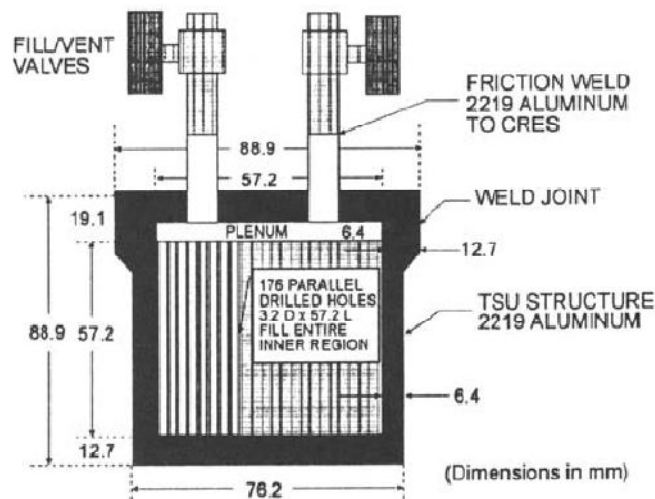


Figura II.7: Esquema do reservatório de energia que a 63K armazena 604 J [10].

Para além da aplicação espacial, as unidades de armazenamento de energia também são usadas noutras aplicações, como por exemplo na Holanda para arrefecer um magneto-encefalógrafo [7]. Os magneto-encefalógrafos usuais funcionam com sensores de campo magnético ultra sensíveis (SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*) que precisam de temperaturas abaixo de 10 K para entrar na fase supercondutora. Estes dispositivos são habitualmente arrefecidos por imersão num banho de hélio líquido (4.2 K). Nesta experiência, os investigadores utilizam um SQUID feito com supercondutores de alta temperatura crítica (≈ 93 K) e quiseram construir um sistema que mantivesse os sensores abaixo de 77 K sem recorrer à logística associada aos líquidos criogénicos. Este sistema é constituído por um criorefrigerador que arrefece uma unidade de armazenamento de energia através de um interruptor térmico. Na altura das medições, o interruptor isola o reservatório do criorefrigerador desligado. Os sensores que debitam 0.5 W são acoplados ao reservatório e mantidos abaixo de 77 K durante 10 horas, isentos de qualquer vibração.

Este reservatório contém 2.1 kg de azoto que absorve no ponto triplo a energia dissipada pelo SQUID: a capacidade de armazenamento neste caso é de 30 kJ. Na figura II.8, pode-se observar a

estrutura do reservatório de energia de 22.5 cm por 12 cm, e para otimizar a termalização do gás usou-se um núcleo composto por blocos porosos interligados por uma estrutura de cobre. Este reservatório é ligado à temperatura ambiente a um sistema de enchimento/evacuação do fluido de modo a nunca ser submetido a altas pressões.

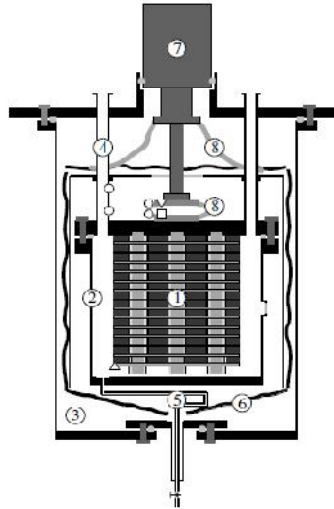


Figura II.8: Esquema da montagem: (1) núcleo da unidade de armazenamento térmico; (2) fronteira do reservatório da unidade de armazenamento térmico;(7) criorefrigerador. Este reservatório permite armazenar 30 kJ a 63 K. [7]

Um outro sistema que tinha a finalidade de estabilizar a temperatura a 35K recorreu a um ponto triplo correspondente à coexistência de duas fases sólidas do azoto com o gás [8]. Uma substância polimórfica pode exibir diversas fases sólidas, e a este rearranjo da estrutura molecular é também associado um calor latente. Este sistema de arrefecimento a 35 K necessitava de armazenar 5670 J durante a transição sólido-sólido com um calor latente de 9 J/mol[8]. Nesta montagem (figura II.9 e II.10) usou-se dois volumes enchidos com 2.21 MPa um de aço inox a temperatura ambiente de 23.07 litros (volume de expansão) e outro a temperaturas criogénicas (RE de alumínio) de 0.760 litros interligados por um capilar, com o objectivo de evitar pressões de enchimento muito elevadas, diminuir a espessura das paredes e o tamanho do RE. Este tipo de montagem, de dois volumes, é designado por duplo volume por oposição ao caso em que um único volume é o RE.



Figura II.9: Esquema da ligação entre o reservatório de energia e o volume de expansão.[8]

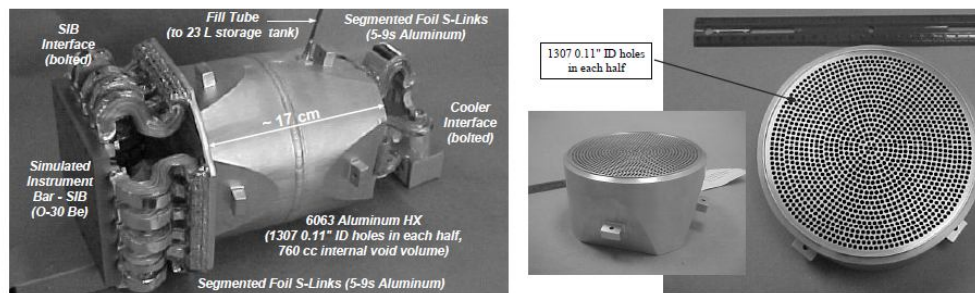


Figura II.10: Fotografia do reservatório de energia (direita) e a (esquerda) detalhes da termalização. [8]

Segundo o estudo de Bugby [3], para sistemas que funcionam a uma temperatura abaixo de 120 K, os fluidos cujas transições de fase permitem armazenar energia a baixas temperaturas estão na fase gasosa à temperatura ambiente, deste modo recorre-se ao duplo volume para a pressão de enchimento não ser elevada. Este tipo de montagem permite que o volume do reservatório de energia seja mais pequeno que no caso de um único volume porque a densidade do gás a temperatura ambiente é muito menor que a densidade do líquido/sólido a temperaturas criogénicas. Por esta razão durante o arrefecimento um reservatório do duplo volume contém mais massa que no caso de um único volume. A lista das vantagens e inconvenientes assim como o esquema destes dois tipos de montagem são mostradas na figura II.11[3].

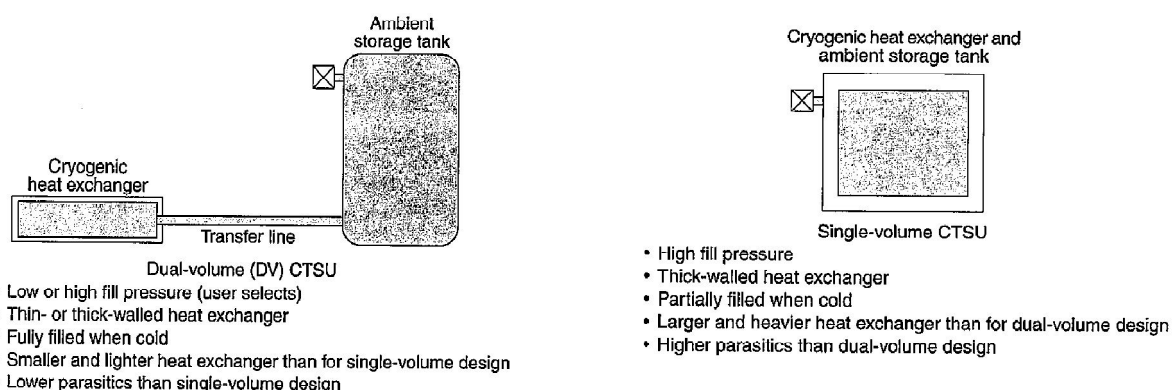


Figura II. 11: Esquema e principais características do duplo volume e único volume [3].

A Tabela II.3 resume as principais características dos sistemas já apresentados.

T(K)	Tipo	Fluido	m(Kg)	V _{RE} (cm ³)	V _{exp} (cm ³)	P (MPa)	E (KJ)
63K [9]	SV	N ₂	0.7	6250	_____	13.1	18
63K [7]	SV	N ₂	2.1	8122	_____	Indefinida	30
63K[10]	SV	N ₂	0.0235	185	_____	20.7	0.604
35K[8]	DV	N ₂	630	760	23000	2.21	0.567

Tabela II.3: Resumo das principais características dos sistemas mencionados anteriormente.

SV único volume, DV dois volumes.

Uma descrição mais aprofundada de vários sistemas criogénicos é apresentada numa tabela, na referência [3].

II.3 Interruptor térmico a gás de troca

Os interruptores térmicos são de grande importância na área da criogenia, visto que permitem comutar de um bom isolamento térmico para uma boa condução térmica. Deste modo, o interruptor térmico é uma boa forma de interligar o criorrefrigerador ao reservatório, já que permite uma boa condução durante o arrefecimento e um bom isolamento durante as medições.

Convém destacar que este tipo de montagem (ligação ao dedo frio do criorrefrigerador de uma unidade de armazenamento de energia através de um interruptor térmico) é pioneira, visto que até à data não foi encontrado nenhum caso na literatura. Nesta experiência, o tipo de interruptor utilizado na unidade de armazenamento de energia é o interruptor térmico de gás de troca que será apresentado sucintamente nas linhas seguintes.

Este interruptor térmico de gás de troca [13] é composto por dois blocos cilíndricos concêntricos de cobre separados por um hiato. Esta estrutura é mantida coaxial e rígida graças a um suporte de inox de fina espessura que envolve toda a estrutura. A presença de gás no hiato proporciona a condução térmica entre as duas peças. O isolamento entre as peças é estabelecido quando a pressão no hiato for nula ou muito baixa (Cf. capítulo III.2.3).

O controlo da pressão de gás é obtido por uma criobomba. Este dispositivo contém material adsorvente tal como o carvão activado, que a baixas temperaturas tem a capacidade de adsorver o gás e a altas temperaturas de o expelir. No estado ON, o material adsorvente é aquecido através de uma resistência eléctrica atingindo temperaturas em que todo o gás é desorvido para o hiato, proporcionando uma condução térmica máxima. Por sua vez, o material, a baixas temperaturas, adsorve o gás diminuindo a condução do interruptor que só se efectua pela estrutura externa do próprio interruptor [13]. Pormenores mais detalhados do interruptor de troca de gás usado nas nossas medições, serão apresentados no capítulo III.2.3.

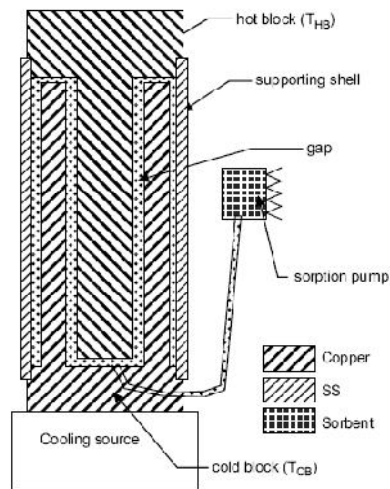


Figura II.12: Esquema de um interruptor térmico a gás de troca. [14]

III. Parte Experimental

Neste capítulo descreve-se a montagem experimental testada e utilizada para construir a primeira versão de uma unidade de armazenamento de energia destinada a funcionar com azoto, entre 60 K e 100 K.

III.1 Descrição Global

A figura III.1 representa uma fotografia do conjunto experimental instalado no Laboratório de Criogenia do CEFITEC e utilizado durante as medidas.

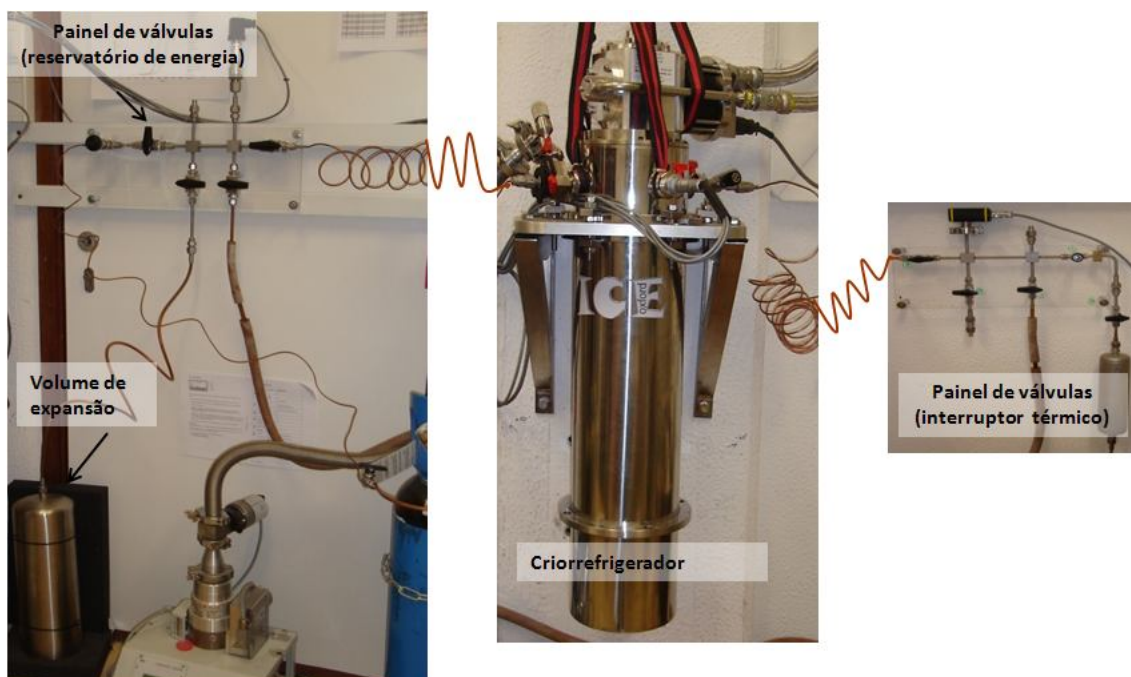


Figura III.1: Fotografia da instalação.

O criorefrigerador usado é do tipo Gifford-Mac Mahon. Este modelo de criorefrigerador do tipo regenerativo[1] funciona com ciclos de compressão e expansão do hélio. As variações de pressão que este dispositivo exige são garantidas pelo compressor e por duas válvulas que actuam graças a um motor passo a passo. Como já foi mencionado, são estes ciclos de pressão e este motor que geram vibrações e ruído electromagnético indesejáveis para sensores muito sensíveis. No primeiro estágio que atinge a temperatura mínima de 28 K está enroscado um ecrã de cobre que protege por completo o segundo estágio da radiação térmica que provém do invólucro externo à temperatura ambiente. O segundo estágio atinge uma temperatura mínima de 2.8 K e tem uma potência frigorífica de 1 W a 4 K. Para o presente estudo, o sistema que testámos foi acoplado ao dedo frio deste segundo estágio e é protegido das radiações por um ecrã de cobre aparafusado no segundo estágio. O vácuo de isolamento ($P \approx 10^{-6}$ mbar) de toda a parte interna do criorefrigerador é obtido por uma bomba turbomolecular e pelo criobombeamento. Dois painéis de válvulas, que serão descritos nos parágrafos seguintes, permitem o enchimento de gás do interruptor térmico (painel da direita na figura III.1) e do reservatório de energia (painel da esquerda na mesma figura).

III.2 Interruptor térmico de Gás de Troca

O interruptor térmico de gás de troca permite o acoplamento ou desacoplamento térmico entre o dedo frio do criorefrigerador e do reservatório de energia. Para a presente experiência, utilizou-se o protótipo ilustrado na figura III.2. A sua principal vantagem é que não tem peças móveis, é leve e insensível à gravidade, o que o torna idóneo para as aplicações espaciais.

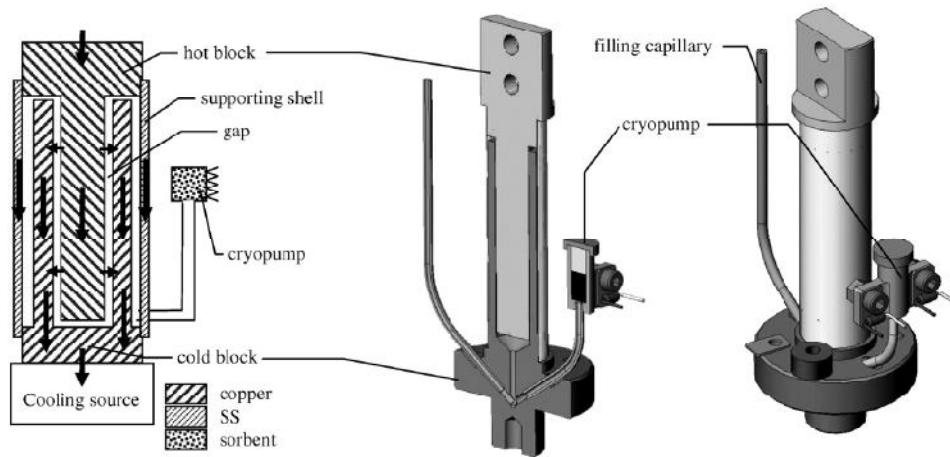


Figura III.2: Esquema do protótipo do interruptor térmico usado nesta experiência. Na figura da esquerda, as setas simbolizam os caminhos do fluxo térmico[13].

Este interruptor é composto por dois blocos de cobre cilíndricos concêntricos separados por um hiato de 100 μm que tanto pode ser ou não enchido com gás para alcançar o estado ON e OFF de condução térmica, respectivamente. O gás é contido no interruptor por um tubo de aço inox que suporta e centra mecanicamente os dois blocos. Por forma a evitar um curto-circuito térmico entre eles, o tubo é feito de material de baixa condutividade térmica (aço inox) com uma espessura de parede fina. As principais características geométricas desta peça são resumidas a seguir:

- comprimento/diâmetro/espessura do suporte de aço inox(mm): 38/14/0.1
- diâmetro/comprimento do bloco quente (mm): 9.2/40
- diâmetro/comprimento externo/interno do bloco frio (mm): 13.2/9.4/40

O enchimento do interruptor a uma determinada pressão de gás é realizado usando um sistema de válvula (Figura III.3) que permite medir a pressão de enchimento no interruptor.

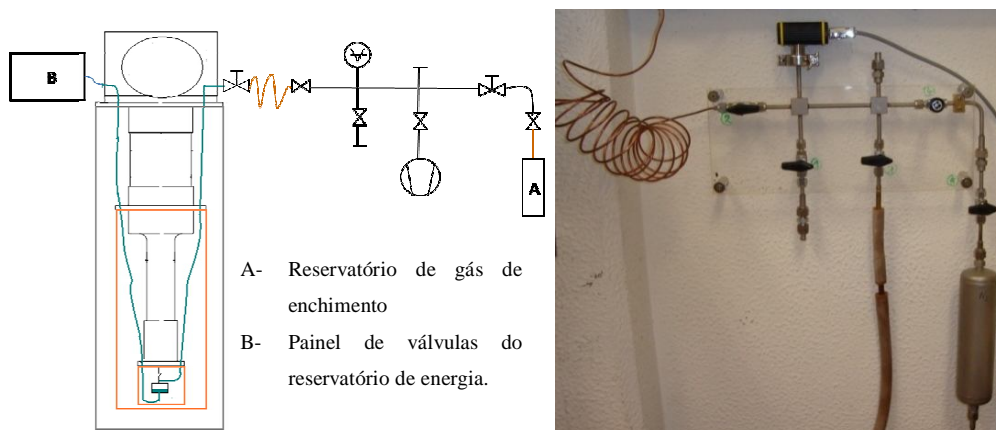


Figura III.3: Fotografia e esquema do painel de válvula utilizado para o enchimento do interruptor térmico.

A gestão do gás no interruptor é efectuada por uma criobomba, que contém 30 mg de carvão activado, e que está conectada ao interruptor por um capilar de aço inox de aproximadamente 2 cm de comprimento, de diâmetro interna 1.5 mm e espessura 0.25 mm. A baixas temperaturas a criobomba adsorve o gás contido no interruptor. Quando as partículas de gás têm um livre percurso médio λ maior que a espessura do hiato, o regime molecular é atingido e a condutividade térmica do gás torna-se dependente da pressão. Assim, o interruptor apresenta uma resistência térmica elevada e a condução acabará por ocorrer apenas pelo suporte, de resistência térmica elevada, colocando o interruptor no estado OFF. A comutação de estado ocorre quando se aquece a criobomba. Com este aquecimento o adsorvente expelirá todo o gás para o interruptor aumentando assim a pressão. A partir de uma certa pressão, o livre percurso médio torna-se mais pequeno que a espessura do hiato, o regime viscoso é alcançado e a condutividade do gás torna-se independente da pressão. O interruptor atinge assim a resistência térmica mínima e está no estado “ON”. Uma das particularidades destes interruptores é que conta com três parâmetros que permitem ajustar o seu funcionamento. Um dos parâmetros refere-se ao tipo de gás usado o segundo à pressão de enchimento e ao adsorvente. Neste sentido, alguns estudos realizados com o néon, hidrogénio, hélio e azoto definiram a gama de temperatura em que o interruptor pode funcionar [14]. Os intervalos de temperatura para cada gás são limitados do lado das baixas temperaturas pela saturação do gás. Em geral, as fases líquidas e sólidas são evitadas uma vez que a re-evaporação é lenta. Na experiência que se desenvolveu o gás tinha que ser adsorvido a uma temperatura inferior a 70K e desorvido a uma temperatura não muito elevada: o único gás que respondeu a esta restrição foi o azoto, tendo sido por esta razão o gás de troca utilizado.

Uma vez determinado o gás a utilizar, pode-se efectuar um ajuste mais preciso às temperaturas necessárias para a passagem dos estados OFF para ON e ON para OFF através da pressão de enchimento, i.e., a quantidade de gás colocada no interruptor a temperatura ambiente. Na figura III.4 são apresentados os resultados obtidos mediante uma análise estática da condutância no estado OFF e ON em função da temperatura da criobomba T_{CR} . Para tal, fixou-se a temperatura do dedo frio (T_{DF}) e da criobomba e aplicou-se a potência \dot{Q} ao bloco quente e mediu-se a temperatura no bloco quente no equilíbrio (T_{BQ}), repetindo-se esta medição para várias temperaturas da criobomba. Uma condutância efectiva do interruptor é então medida como sendo $\frac{\dot{Q}}{\Delta T}$ ($\Delta T = T_{DF} - T_{BQ}$). Esta condutância média é representada na figura III.4 (por pontos unidos por uma linha tracejada). Convém salientar que a pressão escolhida é determinante: quanto mais alta for a pressão, mais baixa será a temperatura da criobomba para o estado OFF o que limita então a gama de temperatura na qual o reservatório de energia é isolado termicamente do dedo frio. Por outro lado, uma pressão alta impõe uma temperatura elevada da criobomba para comutar o interruptor no estado ON. Os resultados das transições de estados são mostrados na figura III.4. Verifica-se que uma pressão de enchimento entre 50 mbar e 200 mbar (T ambiente) permitem um estado OFF para $T_{CR} < 80$ K enquanto o estado ON pode ser obtido entre 130K (200 mbar) e 200 K (50 mbar). Uma pressão mais baixa que 50mbar não permitia atingir o regime viscoso para a condutividade. Nas experiências descritas no capítulo seguinte foram utilizadas estas duas pressões.

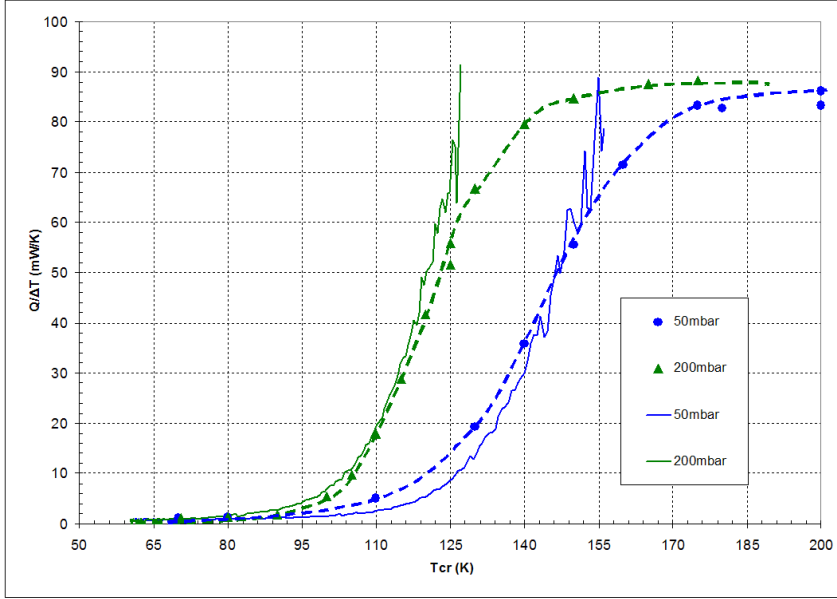


Figura III.4: Resultados experimentais da condutância em função da temperatura da criobomba para várias pressões de enchimento. (os pontos e a linha tracejada correspondem à medição estática e a linha contínua à medição com rampa).

Os resultados mostrados na figura III.4 foram obtidos através do interruptor térmico montado de maneira que a criobomba fosse termalizada ao dedo frio do criorefrigerador. No entanto, no caso das nossas experiências, para evitar um aquecimento prematuro da criobomba, era preciso termalizar a criobomba ao bloco quente o que na prática se traduziu por inverter o interruptor térmico (Ver figura III.5). Após esta inversão do interruptor verificou-se o seu bom funcionamento no estado OFF (com e sem o reservatório de energia ligado). Como uma caracterização no equilíbrio deste estado (símbolos da figura III.4) é muito demorada, utilizou-se um novo procedimento para calcular $k_{efectiva} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T}$. A temperatura do dedo frio T_{DF} é mantida constante enquanto se aplica ao bloco quente T_{BQ} uma rampa controlada de temperatura, medindo as temperaturas T_{DF} , T_{RE} , T_{CR} . Recorrendo às seguintes expressões:

$$\dot{Q} = k_{efectiva} (T_{RE} - T_{DF}) \text{ e } \dot{Q} = C_{RE} \dot{T}_{RE} \quad (III.1)$$

Em que C_{RE} é a capacidade calorífica do bloco quente e do recipiente do reservatório em função de T_{RE} e é obtida utilizando os valores de NIST e a massa total de cobre (51 gramas do dedo quente + 173 gramas do reservatório) e \dot{Q} é a potência aplicada mais a que atravessa o interruptor que não pode ser medida facilmente. A condutância efectiva obtém-se então por:

$$k_{efectiva} = \frac{\dot{Q}}{(T_{RE} - T_{DF})} = C_{RE} \frac{\dot{T}_{RE}}{(T_{RE} - T_{DF})} \quad (III.2)$$

A taxa de aquecimento do bloco quente (\dot{T}_{RE}) é obtida por derivação numérica $\frac{T_{RE}(t+dt) - T_{RE}(t)}{dt}$. Os resultados obtidos desta forma são traçados na figura III.4 (linhas contínuas). Apesar de estes resultados serem obtidos muito rapidamente ($\approx 2h$), reproduzem muito bem os resultados obtidos pela maneira “estática” que podem demorar vários dias a serem colectados. No entanto, este método, devido ao seu modo de implementação, não funciona quando o interruptor está prestes a atingir o estado ON: o $\Delta T = (T_{RE} - T_{DF})$ e o \dot{Q} são muito pequenos e o cálculo sobre $\frac{\dot{Q}}{\Delta T}$ torna-se muito inexacto e ruidoso, como se pode confirmar na figura III.4 para $\frac{\dot{Q}}{\Delta T} \geq 40 \text{ mK/K}$.

III.3 Reservatório de energia

O recipiente acoplado ao interruptor térmico utilizado durante estes testes foi o mesmo que o utilizado no estudo do ESU- GOS brevemente mencionado na secção II. Este reservatório de cobre é cilíndrico e no interior possui um pino para aumentar a área de contacto entre o recipiente e o conteúdo de maneira a facilitar a homogeneização da temperatura. A tampa do recipiente é de latão e está fixa por meio de parafusos, e a estanquidade é assegurada por uma junta de índio.

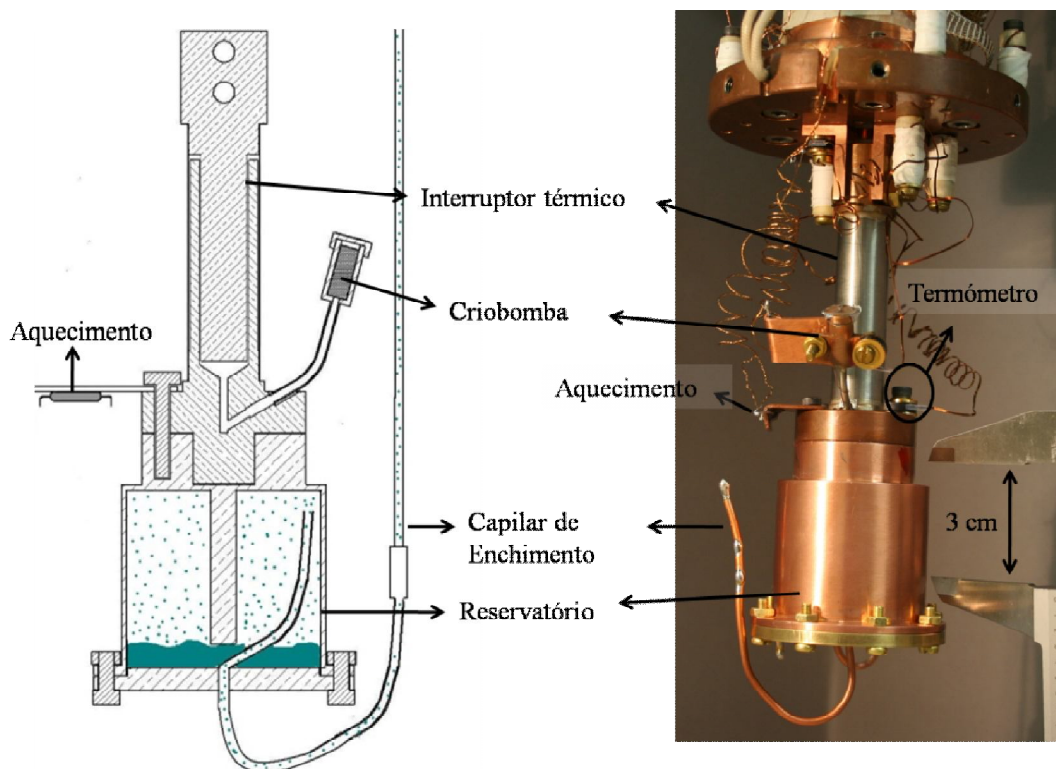


Figura III.5: Esquema e fotografia do reservatório de azoto acoplado ao interruptor térmico. Apesar de na fotografia o capilar parecer cortado, na nossa experiência este capilar de cobre estava soldado a um capilar de inox de 53 cm de comprimento que ligava o reservatório a um sistema de válvulas a temperatura ambiente.

O enchimento e esvaziamento do reservatório são efectuados através de um capilar de inox que interliga o reservatório a um sistema de válvula a temperatura ambiente. Este sistema (figura III.6) permite também a ligação entre o reservatório e o volume de expansão de 5.7 litros.

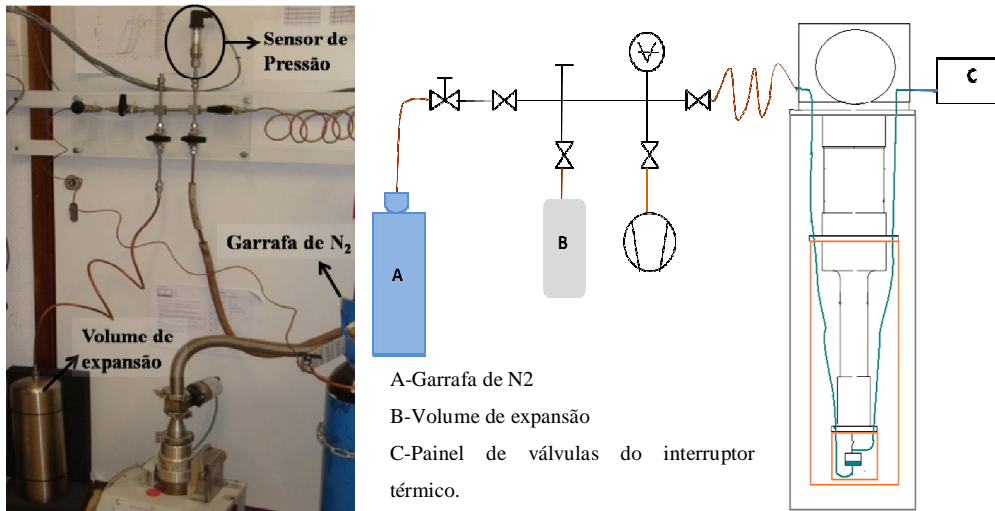


Figura III.6: Painel de válvulas para o enchimento e a expansão do reservatório de energia.

A montagem do capilar, que liga o reservatório ao exterior, exigiu alguns cuidados: o primeiro foi evitar o contacto com o dedo frio, porque durante a experiência este dedo poderá estar a uma temperatura mais baixa que 63.15 K o que levaria o fluido a solidificar-se neste local entupindo o capilar. O segundo cuidado foi verificar que a condução de calor através deste capilar não levasse um fluxo de calor elevado ao reservatório de energia. O capilar utilizado tem um comprimento de 530 mm entre a entrada do criorefrigerador até ao recipiente e 2 mm e 1.5 mm de diâmetro externo e interno respectivamente. Nestas condições, utilizando o calculador desenvolvido no início deste trabalho [15], foi calculado que, estando as extremidades quente e fria a 300 K e 60 K, respectivamente, 7.38 mW chegam ao reservatório de energia, o que é uma potência muito inferior às utilizadas (1W e 0.5W). Por último, convém mencionar que a parte do capilar que se encontra dentro do reservatório tem que ter um determinado comprimento suficiente para ficar na parte alta do reservatório e evitar assim que o líquido saia pelo capilar durante a fase de evaporação.

A pressão do gás do sistema é medida por um sensor *Keller* (0-20 bar) a temperatura ambiente. Este sensor está montado no painel de válvulas.

III.4 Controlo e Aquisição

Nesta secção descreve-se como são efectuados o controlo das temperaturas e das potências aplicadas assim como a aquisição dos dados.

III.4.1 Termometria

Três termómetros Cernox CX-1030 [16] foram utilizados para medir as temperaturas: um é o responsável pela leitura da temperatura da criobomba (T_{CR}) e os outros dois têm a funcionalidade de medir as extremidades do interruptor, isto é, do dedo frio (T_{DF}) e do reservatório de energia (T_{RE}). Os termómetros são fixados por um parafuso e uma porca, e as superfícies em contacto são cobertas por gordura *Apiezon N* para minimizar a resistência térmica de contacto. Estes termómetros foram medidos por um controlador de temperatura *Cryocon 34* com 4 canais e com duas saídas independentes de potência para controlo de temperatura. Ao longo da linha de saturação e do ponto triplo, região em que a pressão se relaciona univocamente com a temperatura, o valor da pressão pode ser convertida em temperatura, obtendo-se assim um termómetro secundário: o termómetro acoplado ao reservatório de energia retornará à temperatura do recipiente enquanto este termómetro secundário medirá a temperatura da mistura líquido-gás ($T_{gás}$). A conversão da pressão do gás em temperatura é

obtida pelo *fit* dos valores $T(P)$ para a curva de saturação N_2 do NIST [6] na gama existente, isto é, entre 63.2 K e 126 K.

Duas resistências de aquecimento de 1.2 k Ω foram utilizadas: uma na criobomba e outra no bloco quente e ambas foram coladas por *stycast* para aperfeiçoar o contacto térmico.

Todos os fios usados nas ligações eléctricas traduzem-se em caminhos possíveis para fluxos térmicos provenientes do exterior. Estes fios eléctricos são termalizados ao longo do criorefrigerador e o material (cobre, constantan, liga bronze de fósforo) assim como o comprimento e o diâmetro são escolhidos com a intenção de reduzir estas entradas de calor a valores desprezáveis.

III.4.2 Aquisição de dados

Como já foi referido, um controlador de temperatura *Cryocon 34* efectua a leitura das temperaturas e permite controlar a temperatura em dois pontos simultaneamente se for necessário. Em particular, este controlador é utilizado para manter a temperatura do dedo frio a $T_{DF} \approx 62$ K durante a fase de arrefecimento do reservatório de energia e a temperatura da criobomba a ≈ 130 K (200 mbar no interruptor térmico) ou a ≈ 200 K (50mbar no interruptor térmico). Por sua vez, a resistência do bloco quente está ligada à fonte de tensão *Agilent*, permitindo variar a potência aplicada ao reservatório de energia. Esta fonte mede a corrente enviada o que permite uma medida simples de potência.

A pressão do gás é medida a temperatura ambiente por um sensor de pressão cujo valor de tensão (0,5V/bar) pode ser lido no multímetro *Keithley*. É esta leitura que poderá ser transformada em leitura de temperatura quando houver coexistência de duas fases. Para facilitar o controlo e aquisição, estes equipamentos (controlador de temperatura, medidor de pressão, e fonte de tensão) foram ligados a um computador via uma interface IEEE. Assim, todo o controlo do sistema pode ser efectuado por um programa escrito em *Labview*. Este programa permite o controlo e a aquisição de todos os dados importantes. Os resultados são apresentados em forma de gráfico e os valores adquiridos ao longo dos testes são guardados num ficheiro. A figura III.7 ilustra o painel frontal do programa.

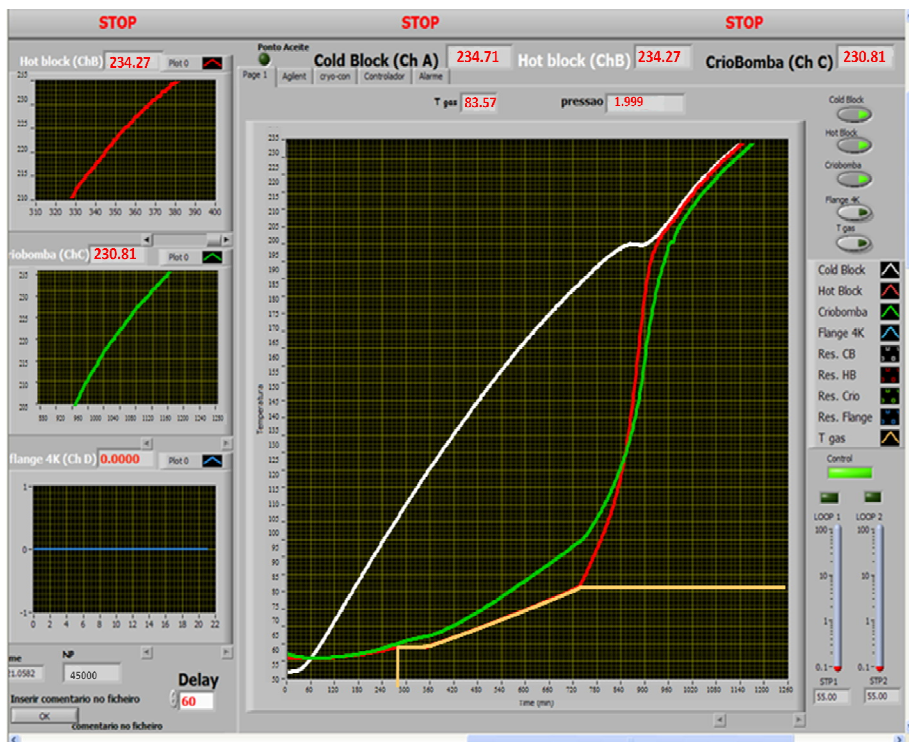


Figura III.7: Fotografia do painel frontal do programa de Labview.

IV. Resultados e Análise

O sistema descrito na secção anterior foi utilizado para vários testes cujos resultados obtidos são apresentados nesta secção. Um modelo térmico também é exposto e tem como finalidade explicar quantitativamente estes resultados.

IV.1 Evolução natural do sistema

A variação das temperaturas com o tempo em vários pontos do sistema durante um teste completo, que começa na fase de arrefecimento do reservatório e acaba quando todos os pontos do sistema estão na mesma temperatura, está retratada na figura IV.1.

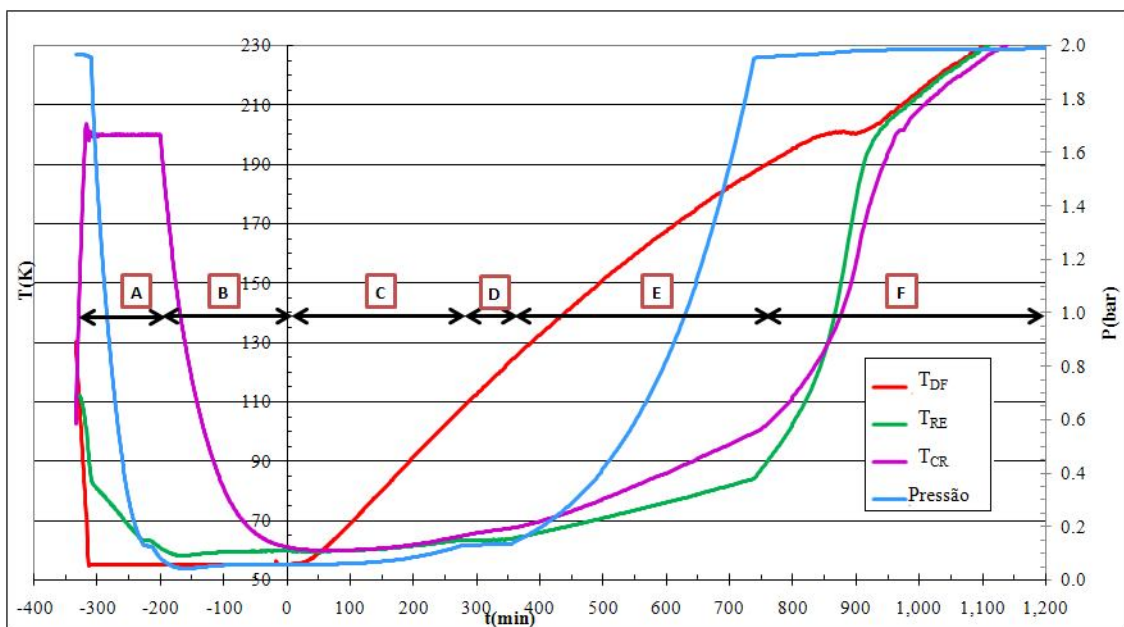


Figura IV.1: Variação da temperatura do sistema numa experiência completa, com 50mbar no interruptor térmico e 2 bar no reservatório. O criorrefrigerador foi desligado no instante $t=0$. Os valores da pressão (linha azul) no sistema devem ser lidos utilizando a escala da direita.

Neste teste o interruptor térmico foi carregado com 50 mbar a temperatura ambiente. Tanto a célula como o volume de expansão foram encheidos com 2 bar a temperatura ambiente. É estabelecido um vácuo de isolamento no criorrefrigerador e dado início à experiência

Inicialmente o criorrefrigerador está ligado e arrefece o sistema alcançando a temperatura desejada. É então que o criorrefrigerador é desligado ($t=0$). Neste teste, nenhuma potência externa é aplicada ao reservatório de energia ($Q_{apli} = 0$) e o sistema aquece naturalmente. Para uma mais fácil compreensão do funcionamento do sistema, dividimos o gráfico da figura IV.1 em 6 etapas, as quais passaremos a explicitar em pormenor. Assim, serão explicados, o arrefecimento do reservatório de energia (A), a passagem de ON para OFF do interruptor térmico (B), a zona de coexistência sólido – gás (C), o ponto triplo (D), a zona de coexistência líquido–gás (E), e a fase em que a célula só contém N_2 gasoso que corresponde também à passagem gradual do interruptor térmico do estado OFF para o estado ON .

Fase A-

- Ligou-se o criorrefrigerador para arrefecer o reservatório de energia. A criobomba está controlada a

$T_{CR} = 200$ K (curva roxa) para manter o interruptor térmico no estado ON, proporcionando uma elevada condução térmica entre o dedo frio e o RE. O dedo frio atinge rapidamente uma temperatura próxima de 55 K (curva encarnada). Nessa altura, a célula (curva verde) ainda só contém gás: a temperatura diminui rapidamente e a pressão (linha azul) diminui pouco devido à grande quantidade de gás contida no volume de expansão.

- a $t \approx -310$ min: o sistema atinge a linha de saturação e o gás começa a condensar no RE na fase líquida: a pressão diminui mais rapidamente mas, devido à necessidade de evacuar o calor latente de liquefacção, T_{RE} (linha verde) diminui mais lentamente.

- a $t \approx -240$ min: o patamar visível no gráfico corresponde ao ponto triplo: existência de sólido, gás e líquido na célula, a temperatura e a pressão são mais ou menos constantes.

- ≈ 20 min depois, como se continuou a extrair calor do RE, o líquido transformou-se em sólido, saindo do ponto triplo, a temperatura e a pressão voltam a diminuir. Esta fase termina com gás e sólido em equilíbrio no RE.

Fase B-

$t \approx -200$ min: Uma vez o RE arrefecido (abaixo do ponto triplo), desligou-se o aquecimento da criobomba para comutar o interruptor para o estado OFF. No início o interruptor ainda conduz e assim a energia necessária para o arrefecimento da criobomba ainda consegue ser evacuada através do interruptor. Quando $T_{CR} \leq 110$ K ($t \approx -140$ min), o interruptor começa a entrar no estado OFF e o arrefecimento final da criobomba provoca um ligeiro aumento de T_{ER} ($\approx 0,5$ K).

A $t \approx -20$ min: o interruptor térmico encontra-se no estado OFF isolando termicamente o reservatório de entalpia a $T_{ER} \approx 60,48$ K.

Fase C-

Nesta fase, desligou-se o criorrefrigerador ($t=0$), e a temperatura do dedo frio do criorrefrigerador aumenta rapidamente. Devido ao desacoplamento térmico e à alta entalpia do reservatório, a temperatura do reservatório aumenta mais lentamente. Pelo facto de a criobomba estar termalizada ao RE, a sua temperatura aumenta à mesma taxa. Nesta fase, o reservatório contém azoto sólido e gasoso, e o calor transferido converte sólido em gás.

Fase D-

$t \approx 270$ min: como no caso do arrefecimento, mas, desta vez, no sentido oposto, as primeiras gotas de líquido formam-se e atinge-se o ponto triplo. A pressão e a temperatura mantêm-se constantes formando um patamar.

$t \approx 360$ min: O sistema sai do ponto triplo quando todo o sólido fundiu, dentro do reservatório só existe gás e líquido.

Fase E-

$t \approx 360$ min: nesta fase o sistema está na linha de saturação, todo o calor adicionado provoca a vaporização do líquido e a sua expansão, aumentando assim a pressão. Durante este processo de mudança de fase, a pressão e a temperatura são propriedades dependentes, que definem a curva de saturação líquido-vapor.

$$T_{sat} = f(P_{sat}) \quad (IV.1)$$

Nesta região a temperatura da criobomba afastou-se da T_{RE} , e esta discrepância deveu-se à radiação térmica do ecrã sobre a criobomba \dot{Q}_{rad} . Devido à fraca capacidade calorífica e à sua fraca ligação térmica com o RE, esta potência parasita provoca um aquecimento não desprezável. Esta fase termina quando todo o líquido se converte em gás.

Fase F-

$t \approx 730$ min

Uma vez concluído o processo de mudança de fase, o reservatório só contém azoto na fase gasosa a $P \approx 2$ bar e a transferência de calor resulta num aumento da temperatura do gás.

Paralelamente, o aumento de T_{CR} provoca a comutação progressiva do interruptor, do estado OFF para o estado ON. O estado ON foi alcançado totalmente quando a temperatura da criobomba é superior a 130 K: a temperatura do dedo frio e do criorefrigerador igualam-se.

As regiões de maior interesse são as zonas D, E e F. Nestes casos, a variação da temperatura com o tempo é analisada em pormenor de modo a verificar se o modelo térmico desenvolvido simula adequadamente as variações de temperatura do reservatório de energia.

IV.2 Modelo térmico

Num reservatório em que coexiste azoto gás e líquido, à medida que se transfere calor, uma parte do líquido evaporizar-se-á aumentando a pressão e, por sua vez, a temperatura. A magnitude do incremento da temperatura dependerá se o reservatório está estanque (sistema fechado) ou ligado a um outro volume (o reservatório é então considerado como um sistema aberto).

Para estes dois casos será analisada a variação da temperatura e o número de moles líquidas quando se cede ao sistema uma quantidade de calor num determinado intervalo de tempo. Estes resultados são úteis para poder comparar com os resultados experimentais e é por este motivo que prestamos uma especial atenção aos volumes abertos.

Em termos termodinâmicos, um sistema é definido por uma quantidade de matéria e/ou uma região do espaço delimitado por uma superfície real ou imaginária, e é esta fronteira que separa o sistema em estudo da vizinhança. Os sistemas podem ser classificados em abertos e fechados. Num sistema fechado, a fronteira é impermeável à troca de massa mas permite transferência de energia. Assim, a massa mantém-se constante, daí a designação de massa de controlo [17]. Em contrapartida, os sistemas abertos envolvem escoamento de massa através das suas fronteiras. Um sistema deste tipo é alvo de estudo nesta secção.

IV.2.1 Modelo térmico para sistemas fechados

Se um reservatório fechado conter gás e líquido em equilíbrio, ao se adicionar calor, dQ , num intervalo de tempo dt começará a mudança de fase na linha de saturação. Neste processo, o nível de líquido diminuirá enquanto a quantidade de vapor aumentará. Como o volume é fechado, a pressão aumenta conduzindo a um aumento de temperatura. Com o objectivo de formular o sistema, recorre-se à 1ª Lei da Termodinâmica. Neste sistema, a variação de energia cinética e o potencial do sistema são nulos, uma vez que não há deslocamento global do sistema. Partindo do suposto que o volume da célula é fixo ($dV=0$) não vai haver a realização de qualquer trabalho $dW=0$. Logo, obtêm-se:

$$Q = \Delta U \quad (IV.2)$$

Sendo ΔU a variação de energia interna do sistema fechado entre t e $t+\Delta t$. Tendo em conta que existem duas fases no sistema líquido e vapor, resulta o seguinte:

$$\Delta U = U(t + \Delta t) - U(t) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Delta U = n_g(t + \Delta t)u_g(t + \Delta t) + n_l(t + \Delta t)u_l(t + \Delta t) - n_g(t)u_g(t) - n_l(t)u_l(t) \quad (IV.3)$$

Sendo n_g e u_g a quantia de moles e a energia interna molar do gás, n_l e u_l a quantia e a energia interna molar do líquido, respectivamente. Para calcular os números de moles líquidas e gasosas recorre-se à Lei dos Gases Ideais para calcular o número de moles totais n_t :

$$n_t = n_g + n_l = \frac{P_o V}{RT_q} \quad (IV.4)$$

onde n_t é o número de moles total no sistema fechado, V é o volume do sistema (reservatório), T_q a temperatura ambiente e P_o a pressão de enchimento do reservatório à temperatura ambiente. Calcula-se o volume em função das densidades (nº de moles por unidade de volume) de gás (ρ_g) e do líquido (ρ_l) a temperatura T :

$$V = \frac{n_g}{\rho_g} + \frac{n_l}{\rho_l} \quad (IV.5)$$

Obtém-se assim:

$$n_l = \left(\frac{\rho_g \rho_l}{\rho_g - \rho_l} \right) \left(\frac{\rho_g R V T_q - P_o V}{\rho_g R T_q} \right) \quad n_g = \left(\frac{\rho_g \rho_l}{\rho_g - \rho_l} \right) \left(\frac{\rho_l R V T_q - P_o V}{\rho_l R T_q} \right) \quad (IV.6)$$

Como as grandezas da equação (IV.3) estão todas definidas em função da temperatura, é possível delinear a variação da temperatura de um sistema fechado à medida que se for cedendo calor.

IV.2.2 Modelo térmico para sistemas abertos

Nesta secção será analisado o sistema esquematizado na figura IV.2 que representa um reservatório aberto de volume $V=V_{res}$. Durante a evaporação, parte das moléculas de gás sai deste reservatório e entra para o volume de expansão a temperatura ambiente (Cf secção III).

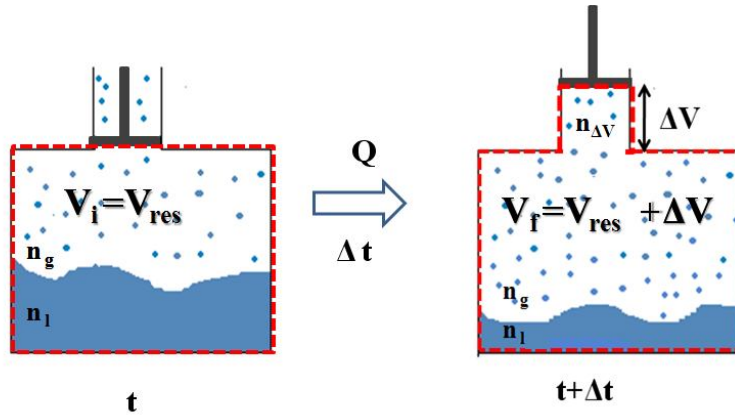


Figura IV.2: Esquema do reservatório aberto, V_{res} , analisado. Reservatório com um êmbolo imaginário na única saída que se expande ΔV durante Δt .

No instante t o reservatório contém n_g moles de gás e n_l moles de líquido e uma única saída. Para poder analisar este sistema como um volume fechado considerar-se-á que a saída está fechada por um êmbolo imaginário. A linha tracejada a vermelho na figura IV.2. representa a fronteira do volume de controlo que contém um número de moles constante durante o processo podendo assim ser considerado como um volume fechado. Se num determinado intervalo de tempo for fornecida uma determinada quantidade de calor Q ao sistema fechado (volume de controlo), segundo a 1ª Lei da Termodinâmica, parte dessa energia é transformada em energia interna ΔU e outra parte convertida em

trabalho realizado sobre o exterior W .

Como o número de moles no instante inicial n_{V_i} é igual ao número de moles no instante final n_{V_f} podemos aplicar a 1ª Lei da Termodinâmica:

$$n_{V_i} = n_{V_f} \Rightarrow U_{V_f} - U_{V_i} = Q + W \quad (IV.7)$$

Em que U_{V_i} é a energia interna no instante inicial no reservatório de energia a temperatura T_i e pressão P_i : $U_{V_i} = U_{resf}(T_i, P_i)$. E U_{V_f} é a energia interna final no volume de controlo, ou seja no reservatório e no ΔV , a temperatura T_f e pressão P_f : $U_{V_f} = U_{resf}(T_f, P_f) + U_{\Delta V_f}(T_f, P_f)$.

Neste processo o único trabalho existente é o trabalho que o gás exerce sobre o êmbolo para se expandir ΔV . Logo,

$$W = -P\Delta V \quad (IV.8)$$

Reescrevendo a 1ª Lei da Termodinâmica obtêm-se:

$$\begin{aligned} Q = U_{V_f} - U_{V_i} - W &\Leftrightarrow Q = U_{resf}(T_f, P_f) + U_{\Delta V_f}(T_f, P_f) - U_{resf}(T_i, P_i) + P_f \Delta V \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow Q = U_{resf}(T_f, P_f) - U_{resf}(T_i, P_i) + U_{\Delta V_f}(T_f, P_f) + P_f \Delta V \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow Q = \Delta U_{res} + H_{\Delta V}(T_f, P_f) \end{aligned} \quad (IV.9)$$

em que o termo $H_{\Delta V}(T_f, P_f)$ representa a entalpia do número de moles $\Delta n_{\Delta V}$ que escoaram do reservatório e se encontram no ΔV . Utilizando $h(T_f, P_f)$, a entalpia molar do sistema no estado final,

$$H_{\Delta V}(T_f, P_f) = \Delta n h(T_f, P_f) \quad (IV.10)$$

Tendo em conta o estado do fluido no reservatório no estado inicial e final podemos escrever a energia interna em função do número de moles n e da energia interna por moles u :

$$U_{resf}(T_i, P_i) = n_g^i u_g^i + n_l^i u_l^i \quad U_{resf}(T_f, P_f) = n_g^f u_g^f + n_l^f u_l^f \quad (IV.11)$$

em que o índice g, l representa o gás e o líquido dentro do reservatório.

Agora se o recipiente analisado em vez de ter um êmbolo tiver uma ligação a um volume de expansão, o gás expandirá para o volume de expansão. Neste caso, a massa que escoar do reservatório irá permanecer dentro do volume de expansão. Utilizando a equação (IV.9) torna-se possível calcular a variação de temperatura do nosso sistema em função do tempo à medida que adsorve calor. O nosso sistema consiste num reservatório a baixas temperaturas, V_f que está ligado a um volume de expansão V_q a temperatura ambiente T_q . No entanto, é necessário calcular o número de moles líquidas n_l e gasosas n_g contidas no reservatório assim como as moles gasosas n_q no volume de expansão em função da temperatura. O método para calcular estes três valores é traduzido nas seguintes equações:

$$\text{Volume frio: } V_f = \frac{n_g}{\rho_{g(T)}} + \frac{n_l}{\rho_{l(T)}} \quad (IV.12)$$

$$\text{Conservação do número de moles no sistema: } n_t = n_g + n_q + n_l \quad (IV.13)$$

$$\text{Sabendo que: } n_q = \frac{P V_q}{R T_q} \quad \text{e} \quad n_t = \frac{P_o V_q}{R T_q} \quad (IV.14)$$

Onde T_q a temperatura ambiente P é a pressão do sistema e P_o a pressão de enchimento do volume de expansão à temperatura. Sendo conhecidas as densidades do gás e do líquido para a temperatura T , este sistema resolve-se e obtêm-se:

$$n_f = \frac{P_o V_q - P V_q}{R T_q} - n_l \quad n_l = \left(\frac{V_f \rho_v R T_q - P_o V_q + P V_q}{R T_q} \right) \left(\frac{\rho_l}{\rho_g - \rho_l} \right) \quad (IV.15)$$

A quantidade de moles que escoaram para o volume de expansão Δn num determinado intervalo de tempo corresponde ao aumento de moles de gás no volume de expansão a temperatura ambiente nesse intervalo de tempo.

$$\Delta n = n_q(t + \Delta t) - n_q(t) \quad (\text{IV.16})$$

Uma vez definidos todos os parâmetros da expressão (IV.9) em função da temperatura, já se pode proceder à simulação do comportamento do nosso sistema ao longo do tempo.

Convém salientar que a expressão (IV.9) é um caso particular do primeiro princípio aplicado aos sistemas abertos $Q - W = \Delta H + \Delta E_{pot} + \Delta E_{cin}$ frequentemente utilizado para analisar a termodinâmica das máquinas [18]. Neste caso, uma forma mais geral para estes processos é dada pela equação (IV.17) [17]. O símbolo somatório serve para dar mais ênfase às várias entradas de massa m (índice e) e saídas (índice s) que possam existir no sistema.

$$Q - W = \sum \int_0^{m_s} \left(h_s + \frac{v^2}{2} + gz_s \right) dm_s - \sum \int_0^{m_e} \left(h_e + \frac{v^2}{2} + gz_e \right) dm_e + \Delta E_{sistema} \quad (\text{IV.17})$$

Onde h representa a entalpia, v a velocidade deslocamento do gás e z a altura.

IV.2.3.1 Energias do reservatório

A energia armazenada na forma de entalpia no material “sólido” do RE e a que atravessa o interruptor devem também ser tidas em conta no equacionamento do nosso sistema.

IV.2.3.1.1 Entalpia do recipiente

Como mencionámos anteriormente, o recipiente do reservatório é de cobre com uma tampa de latão. Estes materiais têm a capacidade de armazenar energia que não deve ser desprezável nesta gama de temperatura. Para calcular o valor da entalpia do latão e do cobre usou-se o *fit* do calor específico $C_p(T)$ NIST [6] :a entalpia armazenada entre t e $t+dt$ corresponde então a $mC_p\Delta T$ em que m é a massa das diferentes peças e ΔT a variação de temperatura. O balanço térmico deve incluir mais estes dois termos:

$$Q = \Delta U_{res} + \Delta nh + C_{pCu} \Delta T + C_{pLat} \Delta T \quad (\text{IV.18})$$

IV.2.3.1.2 Energia recebida pelo reservatório de energia

Esta secção debruçar-se-á sobre a parcela Q da equação IV.18 tendo como objectivo expressá-la em função da temperatura para facilitar os cálculos do balanço térmico.

O sistema entre t e $t+\Delta t$ estará sujeito a uma potência Q , que será a soma da potência aplicada e da que provém do interruptor térmico.

A energia transferida para o sistema durante Δt é igual a $Q_{apli} = \dot{Q}_{apli} \Delta t$, e tem como objectivo simular a energia que o sensor a aplicar debitaria.

Porém, devido à estrutura da montagem deve-se também ter em consideração a potência que atravessa o interruptor térmico por causa do gradiente de temperatura entre as suas extremidades. A energia que fuga pelo interruptor é pequena quando a diferença de temperatura também é pequena, mas à medida que o gradiente de temperatura entre o reservatório e o dedo quente aumenta, o fluxo de

calor que entra no RE torna-se não desprezável. O método usado para calcular a potência que provém do interruptor foi o mesmo que se usou na caracterização do interruptor [2], integral do *fit* da condutância do inox nesta gama de temperatura, multiplicado pela razão da secção pelo comprimento e pelo intervalo de tempo. Assim, o nosso reservatório recebe um calor exterior, que é a soma do calor que se aplica e do calor que atravessa o interruptor.

$$Q = Q_{apli} + Q_{int}^{OFF} = \left(\dot{Q}_{apli} + \frac{A_{SS}}{L_{SS}} \int_{T_i}^T k_{p,SS}(T) dT \right) \Delta t \quad (IV.19)$$

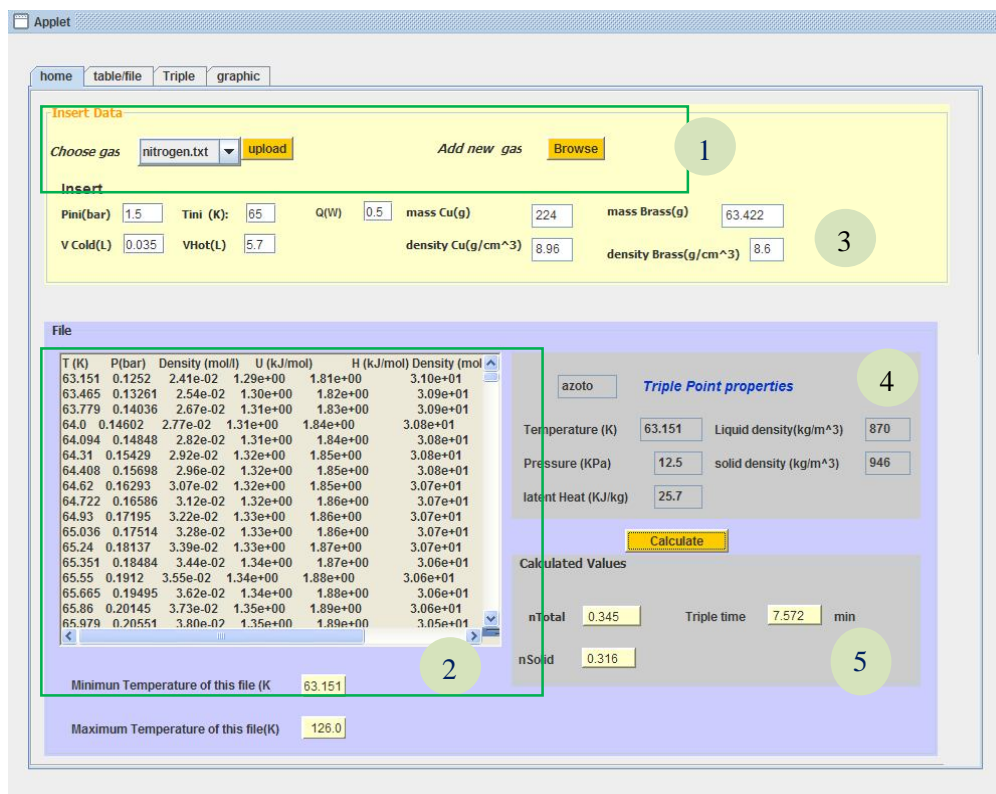
Com as simplificações efectuadas e a adaptação ao nosso sistema a equação 4.18 transformou-se no seguinte:

$$\left(\dot{Q}_{apli} + \frac{A_{SS}}{L_{SS}} \int_{T_i}^T k_{p,SS}(T) dT \right) \Delta t = \Delta U_{res} + \Delta nh + C_{pCU} \Delta T + C_{pLat} \Delta T \quad (IV.20)$$

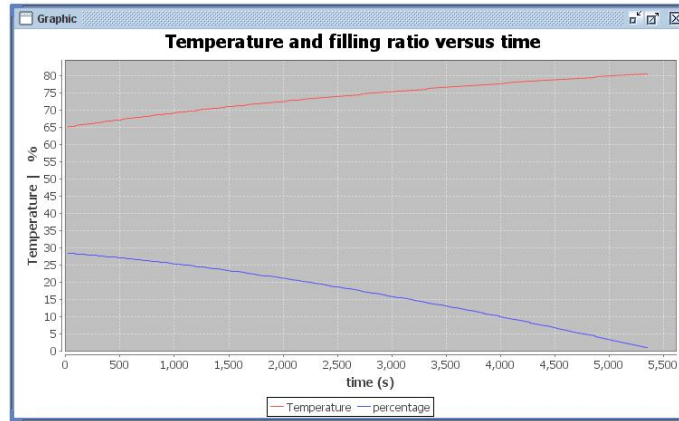
Desde modo, podemos concluir que todo o sistema está totalmente equacionado em função da temperatura. No entanto, esta equação não se resolve analiticamente. Para poder calcular o comportamento do sistema aberto $T(t)$ em função das dimensões dos volumes, da pressão de enchimento e da temperatura inicial houve necessidade de resolver esta equação numericamente utilizando para o tempo $t+dt$ os valores em t . Esta resolução foi implementada utilizando um programa criado em JAVA. A aquisição posterior dos dados termofísicos de muitos gases na forma de um programa (REFPROF[19]) permitiu a criação de uma folha Excel programada que calculasse o $T(t)$ de um modo muito semelhante, mas que oferecesse algumas melhorias e no futuro uma maior interactividade.

IV.2.3.2 Implementação no JAVA

O método apresentado anteriormente para cálculo de $T(t)$ foi implementado num *applet* do Java (ver figura IV.3.).



(a)



(b)

Figura IV.3: a) Interface do simulador do modelo térmico. Em primeiro lugar, procede-se à escolha do ficheiro correspondente ao gás utilizado, se não existir o ficheiro pretendido é possível anexar (1). Em segundo lugar, uma vez seleccionado o ficheiro pode-se ver o conteúdo do ficheiro (3) e alguns valores mais importantes do gás(4). Em seguida, insere-se as medidas do sistema em análise (4) e por último são apresentados os resultados (número total de moles, tempo no ponto triplo e número de moles sólidas) neste painel (5) o gráfico e a tabela apresentam-se nos outros painéis. b) Gráfico da variação da temperatura e da percentagem em função do tempo.

Neste *applet* é necessário que o utilizador defina as condições iniciais: o gás em uso, a pressão de enchimento, a potência aplicada, o valor do volume do RE e do volume de expansão assim como a temperatura inicial (zona 3 da figura IV.3 a)).

Quando o gás é escolhido, o *applet* associa automaticamente e carrega um ficheiro que contém os valores da temperatura com incrementos ΔT , pressão, volume, a densidade e energia interna para o vapor e para o líquido ao longo da curva de saturação entre o ponto triplo e o ponto crítico, zona 2 da figura IV.3 a). A fonte utilizada para os valores destas propriedades é a base de dados do NIST [6].

A partir do ficheiro anexo, e tendo em conta os parâmetros de entrada, o *applet* calculará o calor necessário que o sistema deve receber para passar da temperatura T à temperatura $T+\Delta T$ sob a linha de saturação. Este cálculo é efectuado através da seguinte equação (IV.20) desprezando a potência que atravessa o interruptor.

$$Q = \Delta U_{res} + \Delta nh + C_{pCU} \Delta T + C_{pLat} \Delta T \quad (IV.21)$$

O número de moles (n) é calculado resolvendo o sistema de equações IV.12, IV.13 e IV.14.

Uma vez concluídos os cálculos, obtêm-se, para cada incremento de temperatura associado, um valor de Q assim como as quantidades de moles líquidas e de gás quente existentes. Nesta fase já é possível calcular a variação da temperatura com o tempo à medida que se aplica potência ($\dot{Q}_{apli} \Delta t = Q_{apli}$) ao sistema.

O primeiro passo a efectuar é calcular o calor associado ao sistema quando este se encontra a $T_{inicial}$, este valor é obtido por interpolação dos dados calculados no ficheiro anexo. Conhecida a potência inicial é somada a esta grandeza o valor de potência aplicado num intervalo de tempo, isto é, $d\dot{Q} = \dot{Q}_{apli} dt$. Em seguida, é calculado o aumento da temperatura do sistema para que este adsorve todo o calor transferido. A magnitude do aumento da temperatura é obtida por interpolação de T em função de Q calculado no ficheiro anexo. Este cálculo é realizado para todos os intervalo de tempo de modo a obter $T(t)$ terminado quando deixar de existir moles líquidas no RE, isto é até sair da linha de saturação.

Os resultados são apresentados de três formas diferentes: num gráfico onde se pode observar a variação da temperatura e da percentagem de líquido em função do tempo (figura. IV.3.b), numa tabela em formato.txt que expõem os valores de temperatura, pressão, número de moles líquidas,

percentagem líquida por cada incremento de tempo e num ficheiro em formato *.txt* são guardados todos os valores, tanto os do ficheiro como todos os cálculos efectuados. Esta última versão permite exportar os resultados para uma folha de EXCEL para facilitar uma comparação com os resultados experimentais.

IV.2.3.3 Implementação no Excel com recurso do REFPROF

No caso do *applet* do Java ficámos limitados à zona de saturação e temos o inconveniente de obrigar a criação de um ficheiro para cada gás. Tomar em conta a potência que passa através do interruptor, embora possível, complicaria o uso desta aplicação.

A outra alternativa usada para prever a evolução deste sistema, reservatório difásico de azoto, foi implementar o modelo exposto numa folha Excel que utiliza o programa REFPROF [19]. Esta ferramenta oferece equações para as propriedades termofísicas de muitos fluidos, tais como a equação de estado $\rho(T,P)$, as energias, a entropia, a condutividade térmica, viscosidade, numa zona de temperatura e de pressão muito ampla (T_{min} = ponto triplo). Este programa pode ser chamado do mesmo modo que uma simples função do Excel e tem a seguinte sintaxe:

=Propriedade (“nome da substância”; “iniciais da propriedade ” “Unidades”, “valorP1”, “valorP2”)

A função é designada pelo nome da grandeza que se pretende calcular e tem 5 argumentos a preencher. Estes argumentos correspondem à informação que a função necessita para devolver o valor. O primeiro é o nome da substância por extenso, o segundo são as duas iniciais das propriedades conhecidas e cujos valores são preenchidos pelo utilizador nos dois argumentos seguintes P1 e P2, o terceiro parâmetro é um código para a escolha do sistema de unidades a usar.

Exemplo: *density (nitrogen; TP, SI, 300, 0.1)* dará como resposta o valor da densidade do azoto (0.0401 mol/l) a T=300 K e P= 0,1 MPa.

Nas linhas de separação de fase das substâncias puras, só é necessário um parâmetro de entrada.

Exemplo: *Pressure (“nitrogen”; “T_{vap}”, “SI”, “70”)* devolve 0.039 MPa.

O índice *vap* é reconhecido como uma indicação que estamos sob linha de saturação.

Na folha Excel desenvolvida durante este estágio, o comportamento do sistema também será simulado tendo como base o modelo exposto anteriormente. Uma grande vantagem neste método é que os valores das propriedades do fluido, a proporção de vapor no RE (função “quality”) são devolvidos automaticamente por simples funções do REFPROF. Assim, a construção de um ficheiro anexo é desnecessário, e os cálculos podem ser feitos para qualquer gás, visto que o REFPROF “conhece” as propriedades em questão.

Exemplo:

Quality (“nitrogen”; “TD”, “SI”, “70”, 8.76) em que 8.76 é a densidade média do sistema (nº de mole/litro) devolve 0.0026 que corresponde a 0,26% de gás no sistema (% molar).

Esta funcionalidade foi muito útil para simplificar as contas. Conhecido o número de moles totais do sistema (equação IV.13) e as que existem no volume de expansão (equação IV.14) podemos calcular a densidade no volume do reservatório:

$$\rho = \frac{n_t - n_q}{V_f} \quad (IV.22)$$

Apelando a função *quality* (q), a quantidade de moles líquidas n_l e de vapor frio n_g no sistema são:

$$n_l = (1 - q)(n_t - n_q) \quad n_g = q(n_t - n_q) \quad (\text{IV.23})$$

Com todas as condições iniciais definidas, tais como pressão de enchimento, valores dos volumes, potências aplicadas e temperatura inicial no cabeçalho da folha de Excel, com o uso da temperatura do dedo frio e o tempo experimental pode-se dar início aos cálculos do modelo térmico.

Para a temperatura inicial, calcula-se simplesmente a quantidade de moles quentes no volume de expansão e a energia interna do sistema. Depois o próximo valor de temperatura é calculado tendo em conta a potência que será transferida ao sistema durante o intervalo de tempo. Se for aplicada potência ao sistema, este aumentará de temperatura porque uma quantidade de líquido irá evaporar e expandir para o volume de expansão. Deste modo, é necessário saber qual é o incremento de temperatura que o sistema terá quando adsorver toda a energia ($Q_{apli} + Q_{int}^{OFF}$). Esta relação pode ser apresentada sob a forma da seguinte equação:

$$\begin{aligned} [U(T) - U(T_i) + n(T) - n(T_i))h + C_{pCU}(T - T_i) + C_{pLat}(T - T_i)] \\ - \left[\left(\dot{Q}_{apli}\Delta t + \frac{A_{SS}}{L_{SS}} \int_{T_i}^T k_{pSS}(T) dT \right) \Delta t \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

Uma vez que todos os parâmetros da equação estão definidos em função da temperatura, se a temperatura variar, também variam todas as outras grandezas. Deste modo, uma forma para determinar a solução desta equação é variar a temperatura pois isso faz com que todas as outras grandezas variem. Para facilitar a resolução do problema recorreu-se ao *Solver* do EXCEL. Esta ferramenta tem a capacidade de resolver qualquer equação $f(x)=0$ com uma margem de erros definida pelo utilizador. No nosso caso, o *Solver* procura o valor da temperatura T_{RE} que anula a equação (IV.24), calculando graças ao REFPROF e aos *fits* do calor específico, para cada T_{RE} , todas as propriedades necessárias. Contudo, para delinear a mudança (T , P , Q) do sistema em função do tempo ao longo da linha de saturação é necessário aplicar o *Solver* em todas as linhas, i.e, desde a temperatura inicial até à temperatura em que deixa de existir líquido. Por esta razão surgiu a necessidade de otimizar a rapidez do cálculo, e assim criar uma macro em Visual Basic que automaticamente vai activar o *Solver* para o intervalo de tempo que o utilizador pretender. Esta macro encontra o valor de temperatura para cada linha de modo a que todo o calor transferido ao sistema neste intervalo de tempo seja absorvido pelo sistema. Quando o número de moles líquidas for nula, ou seja, a *quality* for igual a 100%, i.e., o sistema deixa de estar em condições de saturação, e a macro muda a forma de cálculo, passa a utilizar as energias do fluido monofásico (calculadas pelo REFPROF) e a capacidade térmica das partes sólidas. Na figura IV.4 podemos observar uma porção da folha de cálculo criada.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
1																							
2		Gás					Parâmetros de entrada							Reservatório			Interruptor						
3		Gás	nitrogen				V _f ESU (l) =	0.035	volume frio						m Cu(g)	225		S/L (m)	1.15E-04				
4		Unidades	Molar SI				V _{300K} N2 (l) =	5.7	volume quente						V Cu (cm3)	25.11							
5							P(300K)(bar) =	1.5	pressão de enchimento						m latão (g)	63.422							
6							mol N2 total =	0.3449							V latão (cm3)	7.375							
7		Saída de Saturação					Qponto (W) =	0.9888	potência aplicada														
8		t(s)	t(min)	T																			
9		28.00	47.3	80.78																			
10																							
11	t(s)	Tdf	Tre(K)	P(bar)	D(mol/l)	Q	U _l (J/mol)	U _g (J/mol)	h(J/mol)	nl	U _t (J)	nq	Δn	ΔU(J)	hΔn	CpΔT-Cu (J)	CpΔT-La (J)	ΔQ/interr (J)	Q(J)	Qapli(J)	Q(j)-Qapli(J)		
12	0	68.46	64.50	0.160	8.813	0.2%	-4147.4	1320.4	1850.7	0.308	-1275.1	0.036											
13	20	68.70	64.50	0.160	8.812	0.2%	-4147.4	1320.4	1850.7	0.308	-1275.1	0.036	4.37E-06	0.03	0.01	0.023	0.007	6.93E-02	0.1	0	0.00		
14	40	68.89	64.69	0.165	8.776	0.3%	-4136.5	1324.1	1855.8	0.306	-1266.4	0.038	1.26E-03	8.73	2.34	6.718	2.127	1.39E-01	19.9	19.776	0.00		
15	60	69.10	64.89	0.171	8.740	0.3%	-4125.7	1327.8	1860.9	0.305	-1257.7	0.039	1.28E-03	17.44	4.72	13.367	4.231	2.09E-01	39.8	39.552	0.00		
16	80	69.32	65.08	0.176	8.703	0.3%	-4115.1	1331.4	1865.9	0.304	-1249.0	0.040	1.30E-03	26.17	7.15	19.971	6.318	2.79E-01	59.6	59.328	0.00		
17	112	69.72	65.26	0.182	8.665	0.3%	-4104.6	1334.9	1870.9	0.302	-1240.2	0.042	1.32E-03	34.94	9.62	26.546	8.395	3.98E-01	79.5	79.104	0.00		
18	140	70.04	65.56	0.192	8.604	0.3%	-4088.0	1340.5	1878.6	0.300	-1226.2	0.044	2.15E-03	48.97	13.65	36.954	11.677	5.03E-01	111.2	110.746	0.00		
19	172	70.36	65.81	0.200	8.549	0.3%	-4073.7	1345.3	1885.3	0.298	-1213.8	0.046	1.92E-03	61.29	17.27	45.977	14.520	6.25E-01	139.1	138.432	0.00		
20	200	70.70	66.10	0.210	8.485	0.3%	-4057.6	1350.7	1892.7	0.296	-1199.7	0.048	2.24E-03	75.40	21.50	56.178	17.730	7.33E-01	170.8	170.074	0.00		
21	232	71.01	66.35	0.218	8.428	0.3%	-4043.8	1355.3	1899.1	0.294	-1187.3	0.050	2.00E-03	87.79	25.30	65.023	20.510	8.59E-01	198.6	197.76	0.00		
22	260	71.31	66.62	0.229	8.362	0.4%	-4028.2	1360.5	1906.3	0.292	-1173.1	0.052	2.32E-03	101.97	29.72	75.024	23.649	9.70E-01	230.4	229.402	0.00		
23	292	71.64	66.86	0.238	8.302	0.4%	-4014.8	1364.9	1912.5	0.289	-1160.7	0.054	2.07E-03	114.43	33.69	83.697	26.369	1.10E+00	258.2	257.088	0.00		
24	320	72.01	67.13	0.248	8.234	0.4%	-3999.7	1369.9	1919.4	0.287	-1146.4	0.057	2.41E-03	128.69	38.31	93.504	29.442	1.22E+00	289.9	288.73	0.00		
25	352	72.32	67.36	0.258	8.172	0.4%	-3986.7	1374.2	1925.4	0.285	-1133.9	0.059	2.14E-03	141.22	42.44	102.011	32.104	1.35E+00	317.8	316.416	0.00		
26	380	72.61	67.62	0.268	8.101	0.4%	-3972.0	1379.0	1932.0	0.282	-1119.6	0.061	2.49E-03	155.54	47.24	111.632	35.112	1.47E+00	349.5	348.058	0.00		
27	412	73.03	67.83	0.278	8.038	0.5%	-3959.4	1383.2	1937.8	0.280	-1107.0	0.064	2.22E-03	168.13	51.53	119.982	37.720	1.61E+00	377.4	375.754	0.00		

Figura IV.4: Extracto da folha de Excel. No cabeçalho da folha definem-se as condições iniciais do sistema (células em amarelo entrada de valores). As duas primeiras colunas, a azul, são preenchidas com o tempo e a temperatura do dedo frio experimentais. A temperatura do reservatório, coluna a verde, é a solução última coluna, azul-claro. A cinzento estão as colunas preenchidas pelo REFPROF, as brancas são cálculos intermédios, as beges calculadas a partir de *fits*. Na coluna rosa é calculado o calor entre cada linha e a castanho o aplicado.

IV.3 Análise dos resultados

Neste capítulo, são apresentados e detalhados os resultados de três experiências efectuadas com várias potências aplicadas sobre o reservatório de energia. Estes resultados são comparados com os simulados a partir do modelo térmico desenvolvido que foi explicado na secção anterior.

IV.3.1 Ponto Triplo

Nesta experiência (figura IV.1), o interruptor térmico estava carregado com 50 mbar ($T_{\text{OFF/ON}} \approx 100 \text{ K}/180 \text{ K}$), o reservatório, carregado com 2 bar a temperatura ambiente, só estava sujeito às potências geradas pelo aquecimento natural do sistema. Os resultados desta experiência permitiram analisar com mais pormenor os fenómenos ocorridos perto e no ponto triplo.

Na figura IV.5 pode-se observar a característica fundamental do ponto triplo: temperatura e pressão constante ($T=63.151 \text{ K}$, $P= 0.125 \text{ bar}$). Para $t \leq 50 \text{ min}$ (a escala de tempo foi mudada em relação à da figura 4.1), $T_{\text{RE}} \leq 63.3 \text{ K}$, a fase gasosa coexiste com a fase sólida (Cf figura II.3) e, devido às entradas de calor, a temperatura aumenta. A $t \approx 50 \text{ min}$, a primeira gota de líquido aparece, e as três fases coexistem: a pressão (linha azul, escala à direita) e a temperatura (linha verde) estabilizam-se. A $t \approx 130 \text{ min}$, todo o sólido fundiu, só duas fases coexistem e a temperatura aumenta de novo. A temperatura medida pela pressão do gás ($T_{\text{gás}}$, linha preta) está em boa concordância com a temperatura medida pelo termómetro (T_{RE}). Analisando isto em pormenor, verifica-se que o patamar do ponto triplo iniciou-se quando o $T_{\text{gás}}$ alcançou os 63.18K, tratando-se de uma temperatura muito próxima da temperatura teórica 63.15 K para o ponto triplo. A permanência no ponto triplo teve uma duração de 52 min. A ligeira discrepância entre a temperatura do gás e do reservatório ($\Delta T \approx 200 \text{ mK}$) revela um defeito de calibração do termómetro ou que a termalização do gás com o recipiente não está

otimizada. Caso contrário, as temperaturas seriam idênticas. Verifica-se também um ligeiro aumento de pressão (e de temperatura) e durante este patamar ($\Delta P \approx 0.01$ mbar, $\Delta T \approx 0.24$ K). Esta ligeira mudança de pressão pode significar que existe líquido na parte em “U” do capilar em cobre (figura III.5). Se for assim, o sensor de pressão mede a temperatura da interface líquido-gás fora da célula que pode não estar completamente em equilíbrio com o interior da célula.

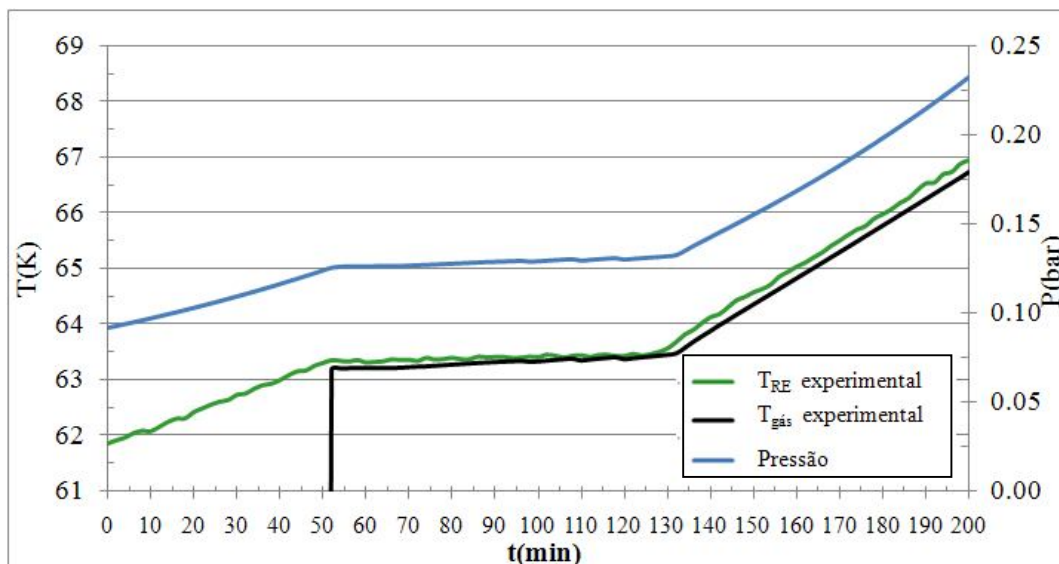


Figura IV.5: Variações da temperatura (eixo à esquerda) e da pressão (eixo à direita) no ponto triplo. Neste teste a pressão de enchimento do RE é de 2bar. Entre $t = 52$ min e $t = 126$ min, $\sigma_{T_{DF}}$ variou de 107 K até 123K.

Este ponto triplo é importante para a primeira verificação do nosso modelo. São conhecidos os parâmetros de entrada: pressão inicial $P_o = 2$ bar, volume do reservatório de energia $V_f = 0.035$ l e do volume colocado a temperatura ambiente $V_q = 5.7$ l. Assim, é possível calcular a quantidade de moles sólidas existentes no reservatório recorrendo ao mesmo raciocínio que o realizado no cálculo das moles líquidas (Equação IV.15).

$$n_s = \left(\frac{V_f \rho_g R T_q - P_o V_q + P V_q}{R T_q} \right) \times \left(\frac{\rho_s}{\rho_g - \rho_s} \right) \quad (IV.25)$$

Sendo ρ_s e ρ_g a densidade do sólido e do gás que tomam os valores 946 e 0.674 kg/m³, respectivamente. Obteve-se 0.428 moles de sólido. Uma vez conhecida a quantidade de moles sólidas e o calor latente envolvido na transição sólido-líquido ($L = 24.7$ kJ/kg), o calor necessário para fundir estas moles sólidas será $Q = n_s \times L$, ou seja, 305.6 J. No entanto, devido ao ligeiro aumento da temperatura do material do reservatório, é preciso contabilizar a energia armazenada pelo cobre (7.7 J) e pelo latão (2.5 J). Assim, a energia total aumenta para 315.76 J. Esta quantidade de energia deverá ser aproximadamente igual à energia total absorvida pelo reservatório durante o ponto triplo, isto é, a soma da energia proveniente por condução pelo suporte do interruptor térmico, pelo capilar de enchimento do reservatório e por radiação térmica do ecrã. Estas são as únicas formas de fornecer energia ao reservatório nesta experiência e vão aumentando à medida que o tempo, i.e., a temperatura do dedo frio aumenta.

Para calcular o efeito de radiação, recorre-se à seguinte expressão[20] :

$$\dot{Q}_{rad} = \sigma A_1 \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)} \cdot (T_2^4 - T_1^4) \quad (IV.26)$$

O índice 1 refere-se à temperatura fria (reservatório de energia) e o índice 2 à temperatura

quente (ecrã térmico), e os valores das duas emissividades foram considerados ≈ 0.2 , valor aceitável para superfícies de cobre e latão oxidadas. O fluxo por condução no suporte do interruptor foi calculado pela equação (IV.19) enquanto o do capilar pelo *calculador*[15]. Para efectuar estes cálculos utilizou-se a deriva da temperatura do dedo frio $T_1(t)$ e do reservatório $T_2(t)$ medida experimentalmente. Por radiação chega ≈ 35.7 J, pelo interruptor ≈ 239 J, pelo capilar ≈ 32.8 J e o reservatório armazena 10.7 J na forma de entalpia. Deste modo, a energia total armazenada pelo reservatório trifásico durante o ponto triplo foi 317 J, valor muito próximo ao calculado “teoricamente”.

Depois de todo o sólido ter fundido, o sistema entra na linha de saturação líquido-gás. Este regime foi analisado mais detalhadamente no contexto de outras experiências.

IV.3.2 Regime de saturação, $\dot{Q}_{apli}=1W$

Nas experiências abordadas nas seguintes linhas, o interruptor térmico foi carregado com 200 mbar e o reservatório com 1.5 bar. O reservatório foi arrefecido até 62 K e foi-lhe aplicado $\dot{Q}_{apli} = 1W$. Nesta experiência, o dedo frio foi mantido a 60K. Com a finalidade de validar o modelo térmico na zona de saturação procede-se à comparação dos resultados da simulação com os obtidos experimentalmente. Os resultados experimentais e simulados são reproduzidos na figura IV.6. O tempo $t=0$ corresponde à saída do ponto triplo, e a partir deste tempo, só o líquido e o gás coexistem. Devido a $\dot{Q}_{apli} = 1W$, a temperatura do RE aumenta muito mais rápido que no caso da figura IV.1 ($\dot{Q}_{apli} = 0W$) A $t \approx 53$ min, a pressão deixa de subir tão rapidamente, indicando que todo o líquido se evaporou. Paralelamente, a T_{RE} aumenta muito rapidamente: já não há evaporação do líquido e todo o calor aumentará a temperatura do gás e do reservatório. O sistema ficou ≈ 53 min no “regime de saturação”.

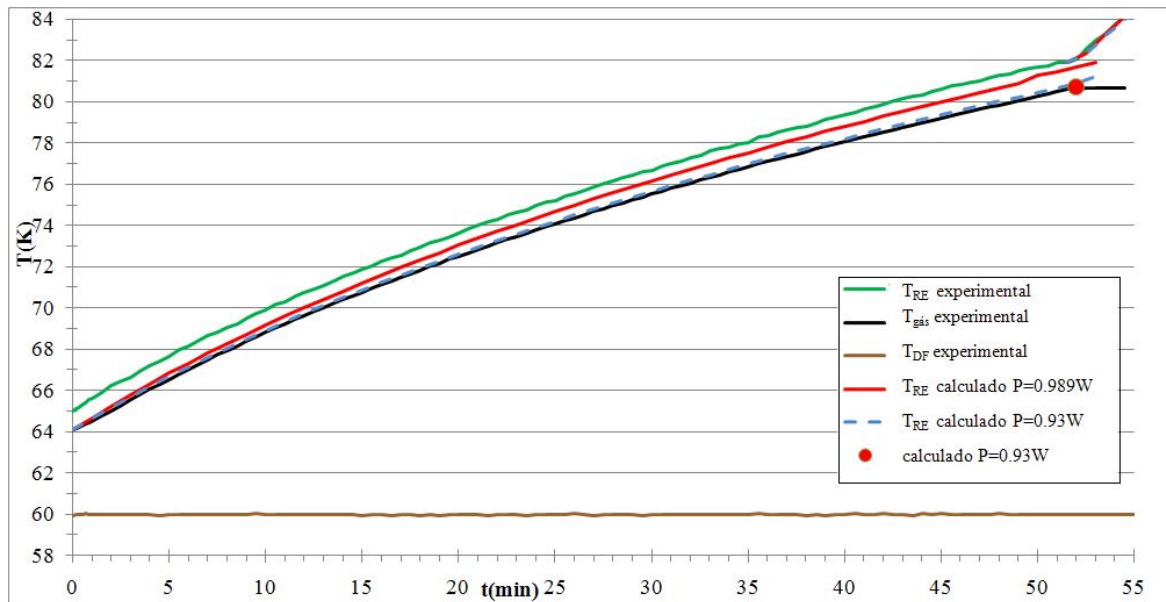


Figura IV.6: Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli}=0.989$ W com o dedo frio a 60 K.

Numa primeira observação, pode-se averiguar que o termómetro fixado no reservatório determina uma temperatura mais elevada que a lida pelo “termómetro de gás” ($\Delta T \approx 1$ K), e esta

divergência é superior à observada no caso do ponto triplo. Na montagem experimental, a potência é aplicada sobre o “dedo quente” do interruptor onde está também termalizado o termómetro. Assim, ao não existir uma resistência térmica estritamente nula entre esta parte e o fluido dentro da célula, um aquecimento implica um “sobreaquecimento” deste bloco em relação ao reservatório. Devido a esta razão, no regime de saturação, os resultados obtidos da simulação serão comparados com os registos experimentais da temperatura do gás, $T_{gás}$, por ser a mais correcta. Na figura IV.6, os resultados calculados pelo nosso modelo (linha vermelha) utilizando $\dot{Q}_{apli} = 0.989W$, valor medido pela fonte de tensão *Agilent*, reproduzem de forma correcta o andamento da temperatura do gás, mas afastam-se, pouco a pouco, dos resultados experimentais. Visto que a temperatura simulada aumenta mais rapidamente do que a temperatura experimental, uma explicação possível seria que a potência aplicada no RE era inferior à medida. De facto, uma simulação com $\dot{Q}_{apli} = 0.93W$ (linha tracejada a azul) descreve perfeitamente os resultados. Este ajuste na potência de $\approx 5\%$, para além de sobrepor as temperaturas calculadas com as experimentais, permite também fazer coincidir os tempos experimentais e calculado (ponto vermelho na figura IV.2) para a evaporação total do líquido.

Em todos os testes efectuados verificou-se que estes pequenos ajustes da potência, necessários para obter uma boa concordância entre os resultados experimentais e calculados eram sistemáticos e ocorriam sempre no mesmo sentido. Três hipóteses foram analisadas de modo a justificar este valor de potência menor: a dissipação da potência eléctrica ao longo dos fios, uma fuga térmica por radiação para o ecrã termalizado ao dedo frio do criorefrigerador e uma fuga térmica por radiação da resistência de aquecimento para este mesmo ecrã.

A primeira alternativa assentava no facto de a medição da potência $\dot{Q}_{apli} = VI$ ser feita utilizando a tensão medida aos terminais da fonte de tensão. Esta medida despreza a potência dissipada por efeito Joule ao longo dos fios. Deste modo, foram acrescentados fios de medida que permitiram medir a tensão aos terminais da resistência de aquecimento do RE e assim aferir qual a potência verdadeira. Neste caso, mediu-se que para $\dot{Q}_{apli} = 0.989W$ os fios dissipavam 10mW. Contudo, esta pequena diferença não era suficiente para justificar a disparidade visível no gráfico.

A segunda conjuntura para explicar esta divergência de resultados tem por base o facto de o dedo frio do criorefrigerador estar a uma temperatura mais baixa que o RE durante a experiência, o que nos permitiu deduzir que uma fuga térmica poderia estar na origem de dita divergência. Para testar esta hipótese, realizou-se experiências em que a temperatura do dedo frio do criorefrigerador foi programada para aumentar gradualmente, por exemplo 0.8 K/min de modo a ser sempre superior à do RE, figura IV.7. Se, nestas circunstâncias, a fuga térmica existisse, o valor de potência necessária ao ajuste teria que ser inferior, mas esta condição que não se verificou (0.94W). Assim, concluiu-se que o ajuste de potência era independente da temperatura do dedo frio.

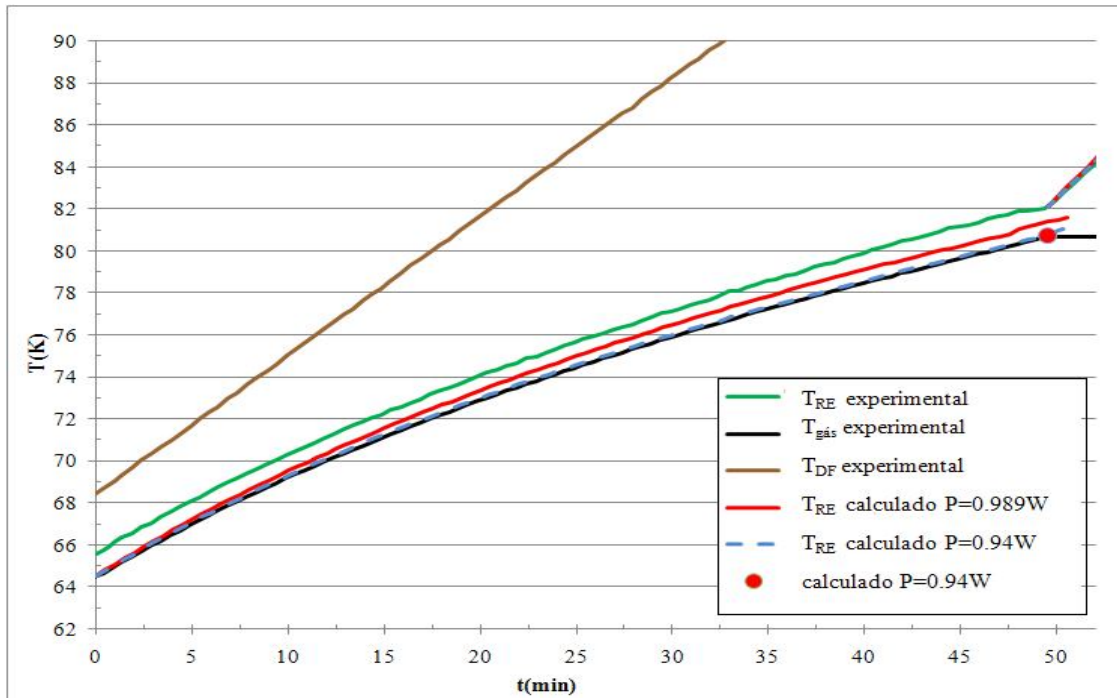


Figura IV.7: Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli} = 0.988 W$ e com a temperatura do dedo frio a aumentar $0.8K/min$.

A terceira hipótese tem em conta a pequena dimensão da placa de aquecimento (2×2 cm) porque a potência aplicada é relativamente elevada o que pode causar um aumento significativo da sua temperatura e, por sua vez, proporcionará uma fuga de calor por radiação térmica não desprezável. A título explicativo, se a placa aquecer até $200 K$, a potência perdida por radiação é da ordem de $36 mW$ o que permitia justificar a divergência presente nos resultados. No futuro, uma protecção térmica envolvendo esta placa permitirá verificar com maior exactidão a argumentação da presente ideia.

Em termos energéticos, a figura IV.8. ilustra a energia armazenada neste reservatório difásico com 0.345 de moles totais de azoto entre $63.2 K$ e $81 K$ sob a linha de saturação. A $T \approx 81 K$, este sistema consegue armazenar aproximadamente $3000 J$.

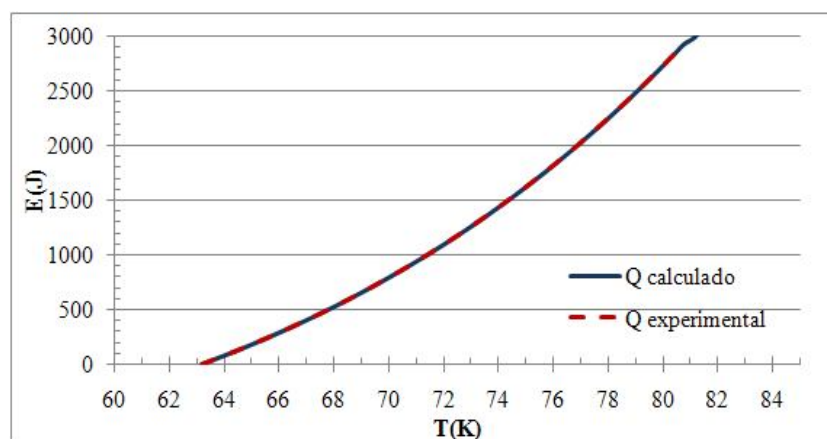


Figura IV.8: Energia armazenada no reservatório entre $63.2 K$ e $81K$ quando é aplicado ao reservatório $1W$.

IV.3.3 Sistema monofásico $\dot{Q}_{apli}=1W$

Fora da zona de saturação, a ideia fundamental é que toda a quantidade de calor cedida ao reservatório sirva para aumentar a temperatura do gás e do recipiente. Deste modo, surgiu a necessidade de prolongar o modelo térmico para esta zona. Neste prolongamento também se usou o REFPROF e o raciocínio tem por base a mesma expressão usada na zona de saturação (equação IV.11). A única exceção é que, no presente caso, todas as moles existentes estão na fase gasosa e a quantidade de moles líquidas é igual a 0, o que implica que a *quality* seja igual 1. Como não se pode invocar as funções do REFPROF fora da zona de saturação utilizando o caso particular “*Tvap*” e “*Tliq*” em que só um parâmetro é necessário, é preciso usar o caso mais geral, isto é, recorrer a dois parâmetros que são a temperatura e a densidade. A densidade do gás no volume frio ρ calcula-se como se segue:

$$\rho = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (IV.27)$$

em que P e T são a pressão e a temperatura medidas no sistema no instante anterior. Os restantes cálculos são idênticos aos descritos na zona de saturação (ver secção IV.2.3) em que as outras grandezas são devolvidas pelas funções de REFPROF cujos parâmetros de entrada são a densidade e a temperatura. Nas folhas Excel, a macro criada foi adaptada para este novo cálculo. Quando se verifica que a *quality* é superior a 1, devolve 1 e todas as outras funções do REFPROF comutam de “*Tvap*” para “*TD*”. Convém salientar que neste regime monofásico, a capacidade térmica do gás é muito inferior à do recipiente. Utilizando este método de cálculo, pode-se comparar a deriva da temperatura do reservatório obtida por simulação com a registada pelo termómetro fixado no recipiente. Nesta zona, não se pode utilizar como parâmetro de comparação a temperatura do gás, visto que não existe coexistência líquido-gás.

Nas figuras IV.9 e IV.10 estão representadas as duas regiões: a zona de saturação e a zona fora da saturação para os casos em que a temperatura do bloco quente é mantida igual a 60K (figura IV.9) ou aumenta gradualmente até os 120 K (figura IV.10). No caso destas simulações, a temperatura inicial ($t \approx 53$ min, 49 min) é um parâmetro de entrada e é fixada como sendo a temperatura do reservatório de energia para estes tempos. Como se pode observar, o comportamento da temperatura simulado fora de saturação descreve correctamente a deriva da temperatura do reservatório. No entanto, como para o caso da saturação, a temperatura calculada cresce um pouco mais rapidamente que a temperatura medida. Foi recalculada a temperatura com a potência que anulava esta discrepância na zona de saturação. Nos dois casos (figura IV.9 e IV.10), este novo cálculo (linha azul tracejada) reduz significativamente a discrepância o que parece confirmar a hipótese anteriormente proposta para a zona de saturação.

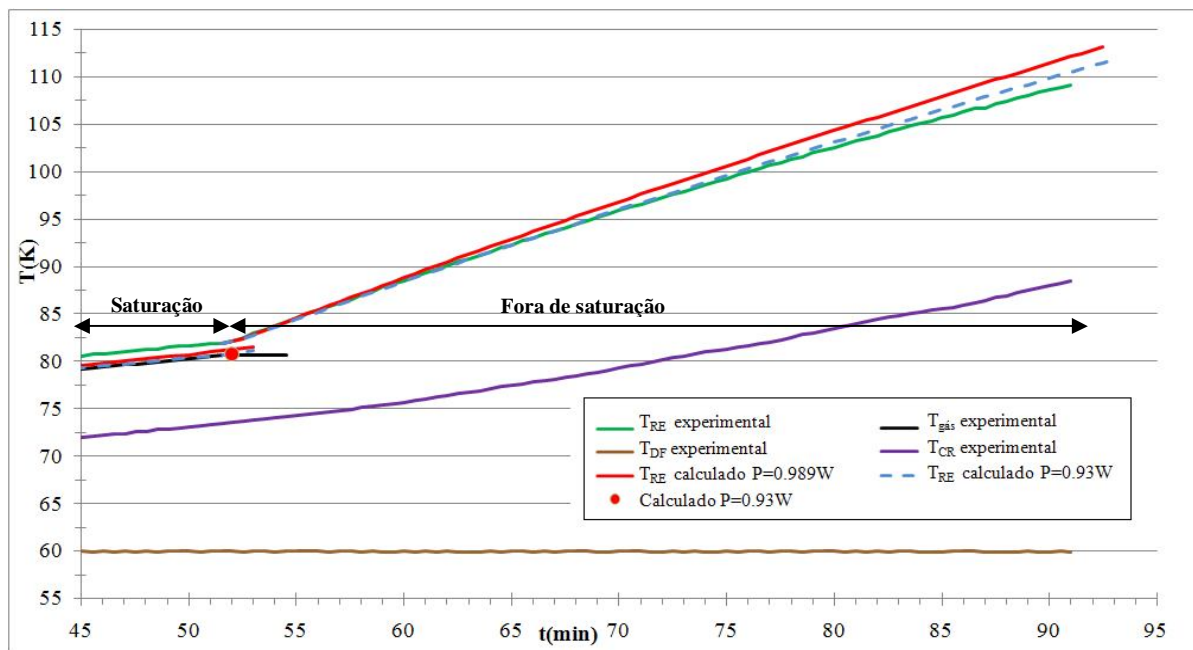


Figura IV.9: Variações das temperaturas no sistema monofásico ($t \geq 52$ min) com $Q_{apli}=0.989W$ e com a temperatura do dedo frio a 60 K.

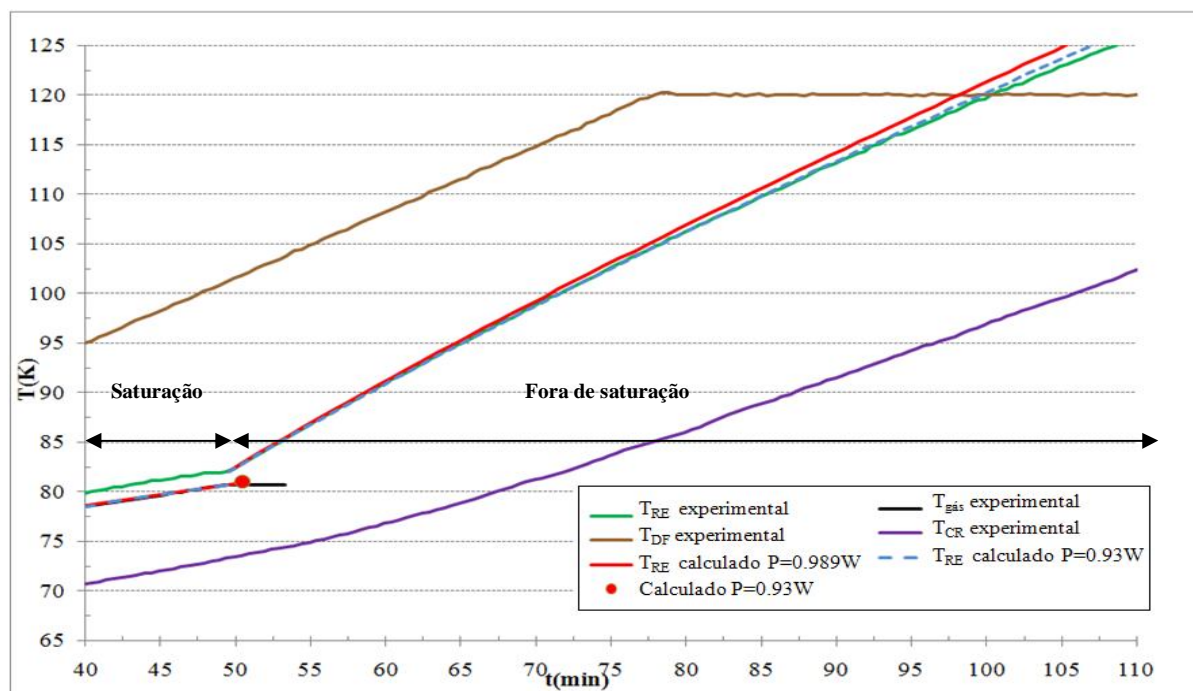


Figura IV.10: Variações das temperaturas no sistema monofásico ($t \geq 65$ min) com $Q_{apli}=0.988W$ e com a temperatura do dedo frio a aumentar de $0.8K/min$.

IV.3.4 Sistema monofásico e difásico $\dot{Q}_{apli}=0.5W$

O teste descrito nesta secção consistiu numa experiência similar às apresentadas anteriormente, mas com uma única diferença: o reservatório foi submetido a uma potência de 0,5W. A figura IV.11 apresenta o andamento das temperaturas ao longo da curva de separação de fases e neste caso o dedo frio foi mantido a $T=60$ K. Como para os casos $\dot{Q}_{apli} = 1W$ as derivas das temperaturas experimental e calculada com a potência nominal (0.478 W) são próximas, mas afastam-se gradualmente. Neste caso, foi preciso corrigir de ≈ 28 mW a potência utilizada no nosso modelo térmico para obter uma concordância total dos resultados. Esta redução da correcção em relação a 44 mW do caso de $\dot{Q}_{apli} = 1W$ parece confirmar a nossa explicação: quanto maior for a potência aplicada, maior é o sobreaquecimento da placa e a potência perdida por radiação.

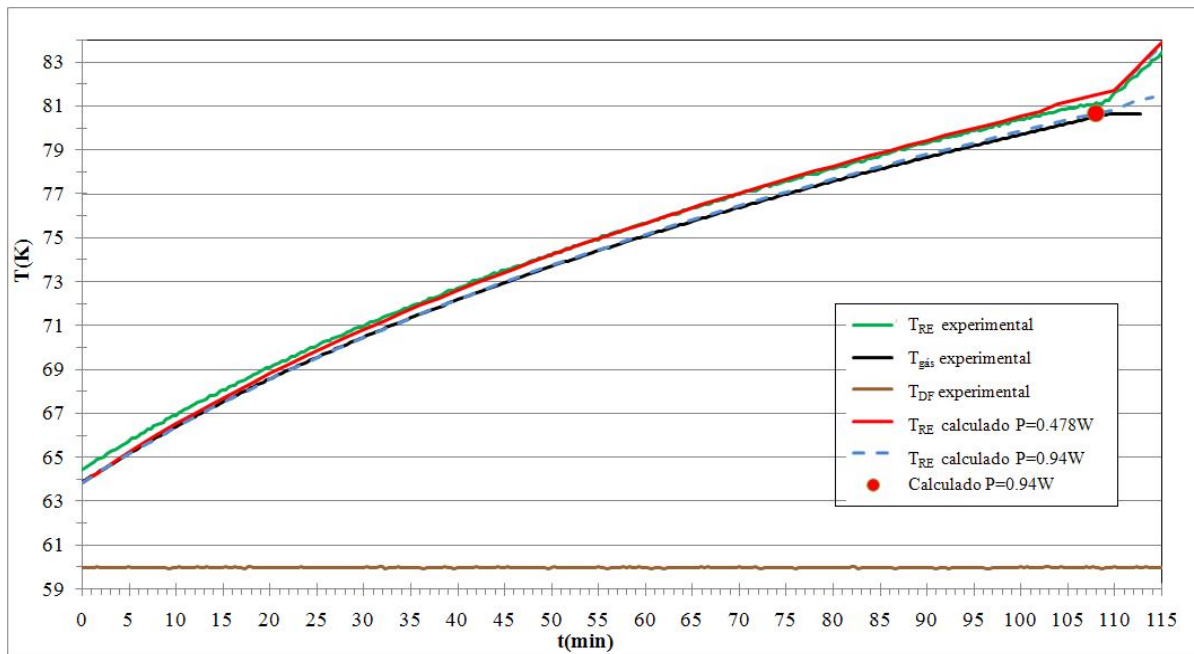


Figura IV.11: Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{apli}=0.478$ W com a temperatura do dedo frio igual a 60K.

A figura IV.12 e IV.13 retrata mais um teste com $\dot{Q}_{apli} = 0.478$ W , mas desta vez com o uso de uma rampa de temperatura para o dedo frio do criorefrigerador. O nosso modelo, assim como os testes descritos anteriormente, descreve muito bem os resultados experimentais caso se corrija ligeiramente ($\approx 5\%$) a potência aplicada. Convém salientar, de novo, que esta correcção é independente da temperatura do dedo frio, o que permite descartar fugas térmicas por radiação entre o reservatório de energia e o dedo frio. Como para o caso $\dot{Q}_{apli} = 1W$, a correcção da potência necessária para descrever os resultados na linha de saturação, descreve perfeitamente os resultados fora deste regime (Figura IV.13).

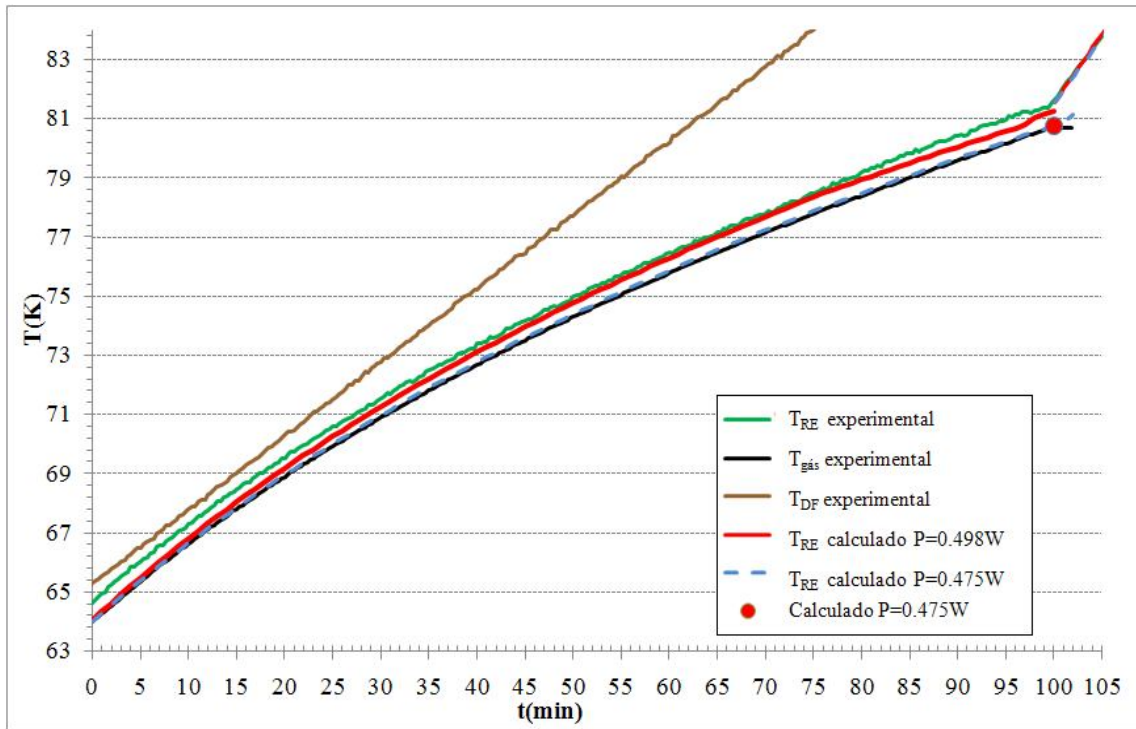


Figura IV.12: Variações das temperaturas ao longo da curva de saturação com $Q_{\text{apli}}=0.498$ W e com a temperatura do dedo frio a aumentar de $0.3\text{K}/\text{min}$.

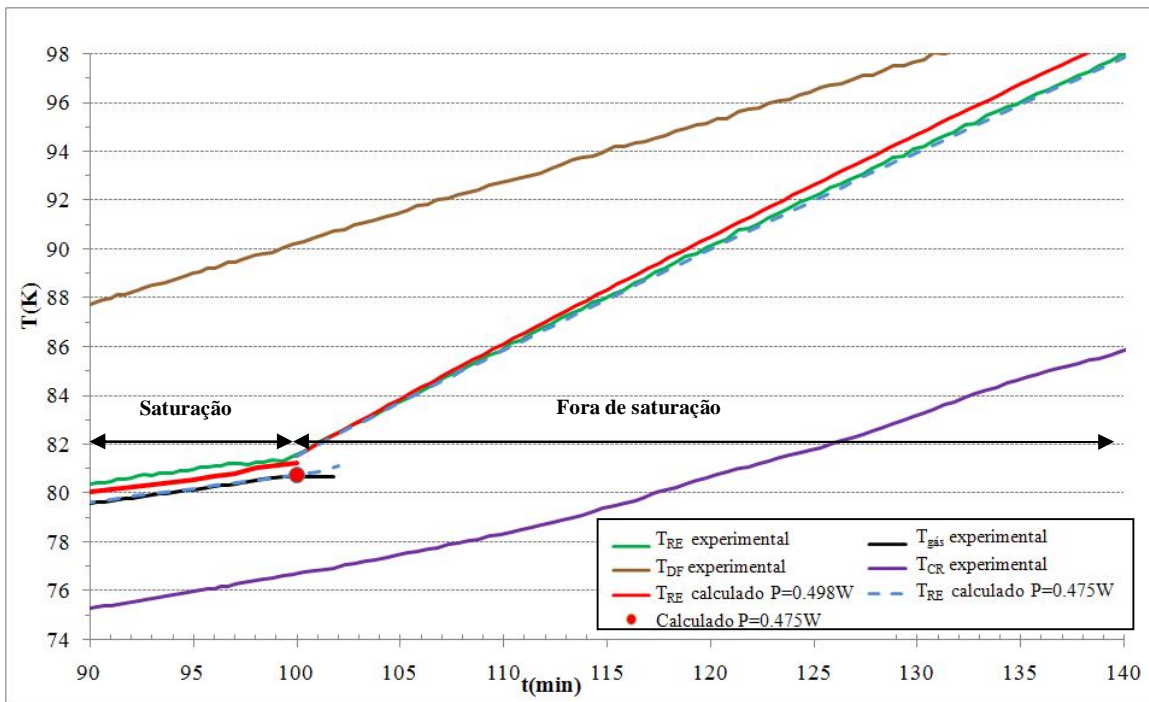


Figura IV.13: Variações das temperaturas no sistema monofásico ($t \geq 100$ min) com $Q_{\text{apli}}=0.498$ W com a temperatura do dedo frio a aumentar de $0.3\text{K}/\text{min}$.

Neste caso também se conseguiu armazenar 3000J.

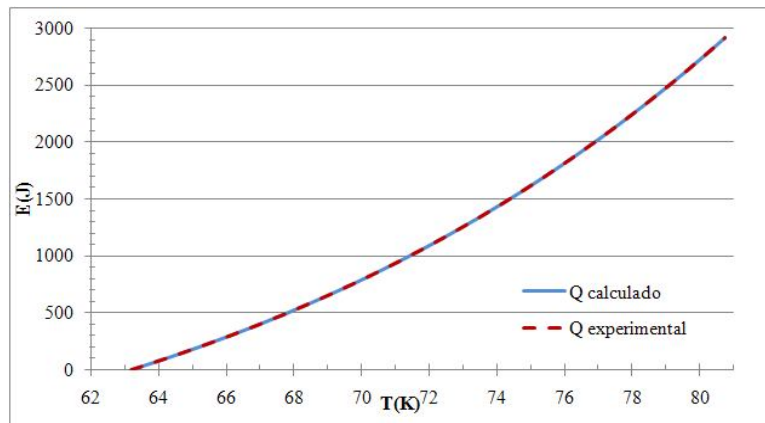


Figura IV.14: Energia armazenada no reservatório entre 63.2K e \approx 81K quando é aplicado ao reservatório 0.5W

IV.3.5 Conclusão

Neste capítulo, foram descritos os testes realizados durante este trabalho. A análise dos resultados foi feita utilizando um modelo térmico que calcula a energia absorvida por um sistema aberto, tanto ao longo como fora da linha de separação líquido gás do azoto. Os resultados obtidos por este modelo descrevem muito bem os resultados experimentais se a potência aplicada for reduzida de 5% em relação à potência nominal. Esta pequena discrepância pode ser explicada por um sobreaquecimento da placa de aquecimento. A concordância entre os resultados experimentais e os calculados mostra que o sistema construído está perfeitamente controlado termicamente e que o modelo térmico toma em conta todas as transferências de calor significativa. Testes futuros permitirão esclarecer o efeito do sobreaquecimento da placa de aquecimento.

V. Conclusão Final

Para o presente estudo, foi construído um sistema de armazenamento de energia e foi testado entre 60 K e ≈ 100 K com azoto. Este sistema foi testado no ponto triplo (63,15 K), na curva de saturação (63,15 K até ≈ 81 K) e no regime monofásico em que só existe gás.

O reservatório de energia utilizado foi ligado ao dedo frio de um criorefrigerador por um interruptor que permite isolar termicamente estas duas peças. Neste caso, para analisar os resultados, foi desenvolvido um modelo térmico que permite descrever adequadamente um sistema aberto, tanto dentro como fora da zona de saturação, em função dos volumes do reservatório de energia e do volume de expansão, da pressão de carga e do fluido utilizado.

Quanto à comparação entre os resultados experimentais e calculados pelo modelo, uma ligeira discrepância da ordem de 5% aparece. Esta discrepância pode ser explicada pela radiação térmica da placa do aquecimento. Para atenuar esta discrepância é possível efectuar optimizações na montagem: melhorar o contacto térmico entre a placa de aquecimento e o reservatório, cercar a resistência de aquecimento com folhas de *Multi-Layer-Insulation* (“MLI”), material adequado para reduzir as perdas de calor por radiação térmica, alargar a área de contacto entre a placa de aquecimento e o reservatório de energia, ou ainda distribuir a potência por várias resistências em vez de uma.

Uma outra optimização que pode tornar o sistema mais compacto é a construção de uma nova célula de dimensões mais pequenas. Na nossa experiência utilizou-se uma célula já existente. Nas nossas condições experimentais, o enchimento máximo de foi de 13 cm^3 de líquido ou seja, só 1/3 do volume da célula foi útil. Um material de calor específico elevado seria também recomendado para a construção da célula de maneira a reter mais energia no recipiente na forma de entalpia. Tendo em conta que haverá gás dentro da célula, também será necessário desenvolver permutadores de calor que ofereçam uma melhor termalização do reservatório com o gás.

Para além destas melhorias ou estratégias, existem muitas outras que não foram retratadas no presente estudo porque a nossa experiência não teve como objectivo principal optimizar o sistema, mas sim testar a análise térmica da célula e o modelo térmico.

Conseguiu-se armazenar aproximadamente 3000 J sob a linha de saturação para uma temperatura inicial de 63 K e final de 80 K. O futuro desta experiência consistirá na colocação de uma válvula de regulação de pressão na ligação entre o reservatório e o volume de expansão para controlar a pressão. Assim, durante a mudança de fase de líquido para gás a uma pressão constante, a temperatura manter-se-á estável. O facto de a temperatura não variar fará com que este sistema seja idóneo para sensores muito sensíveis a qualquer perturbação térmica.

Outro aspecto a referir é que o sistema de teste construído assim como o modelo térmico desenvolvido pode ser utilizado para qualquer fluido criogénico para ajustar a gama de temperatura desejada. Por último, convém referir que este trabalho encontra-se na sua fase mais embrionária e considera-se um estudo produtivo na medida em que actualmente a construção de estabilizadores de temperatura está a desenvolver-se de forma notória e com aplicação em várias gamas.

VI. Referências Bibliográficas

1. Weisend JG, *Handbook of Cryogenics Engineering*, Taylor & Francis, 1998.
2. Bonfait. G, Catarino.I, Afonso. J, Martins.D, Linder.M e Duband.L., *20K Energy storage unit*, *Cryogenics* 49 (2009).
3. Donabedian. M, *Spacecraft Thermal Control Handbook : Vol. II : Cryogenics*, Aerospace Press, 2003.
4. Turton. R, *The Physics of Solids*, Oxford University Press, 2000.
5. Resumo do projecto "Low-temperature Energy Storage Unit (ESU) "; ESA-ESTEC Contract No 20023/06/NL/PA em: <http://www.activespacetech.com/esu/index.html>
6. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
7. Rijpma A, Meenderink D, Reincke H, et al. *A nitrogen triple-point thermal storage unit for cooling a SQUID magnetometer*. *Cryogenics* 45 (2005).
8. Bughy.D, Marland.B e Stouffer.C. *Development and Testing of a 35K cryogenic Thermal Storage Unit*, 41st Areospace Science and Exihubit Institute of Areonautics And Astronautics, (2003).
9. Williams. B.G e Spradley.I.E. *Test Result of a Nitrogen Triple-Point Thermal Storage Unit.*, *Cryocoolers* 10, (1999).
10. Bugby. D, Bettini. R e Stoyanof.M, *60 K thermal storage unit*. *Space Technology and Applications International Forum (STAIF-96)*, (1996).
11. <http://scienceworld.wolfram.com/physics/GibbsPhaseRule.html>.
12. Afonso.J, Catarino.I, Martins.D, Ricardo.J, Patricio.R, Duband.L e Bonfait.G, *Energy Storage Unit: solid state demonstrators at 20 K and 6 K*, *Space Cryogenics Workshop* (2009).
13. Catarino.I, Bonfait.G e Duband.L. *Neon gas-gap heat switch*, *Cryogenics* 48 (2008).
14. Catarino.I, Afonso.J, Martins.D, Duband.L e Bonfait.G, *Gas gap thermal switches using neon or hydrogen and sorption pump*, *Vacuum* 83,(2009)
15. <http://pessoa.fct.unl.pt/p110316/Cryogenic%20Laboratory/page5/page5.html>.
16. <http://www.lakeshore.com/temp/sen/crtd.html>
17. Çengel. YA, et al. *Termodinâmica*. 3ª ed, McGraw-Hill, (2001)
18. Moran.MJ, et al. *Fundamentals of engineering thermodynamics*. 4th ed ,John Wiley & Sons, (2000)
19. Lemmon, E.W, Huber, M.L, McLinden, M.O. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP*, Version 8.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg,(2007).
20. Ekin.JW, *Experimental Techniques for Low Teperature Measurements*, Oxford University Press,(2006).

Apêndice A - Calculador

Este simulador tem como principal função calcular a potência térmica que atravessa um tubo ou um fio quando sujeito a um gradiente de temperatura. (ver figura A. 1). Este tipo de cálculo é muito frequente em criogenia em que uma extremidade está a temperatura ambiente e a outra a baixa temperatura. Permite dimensionar os tubos/fios de maneira a não enviar muita potência ao dedo frio, por exemplo.

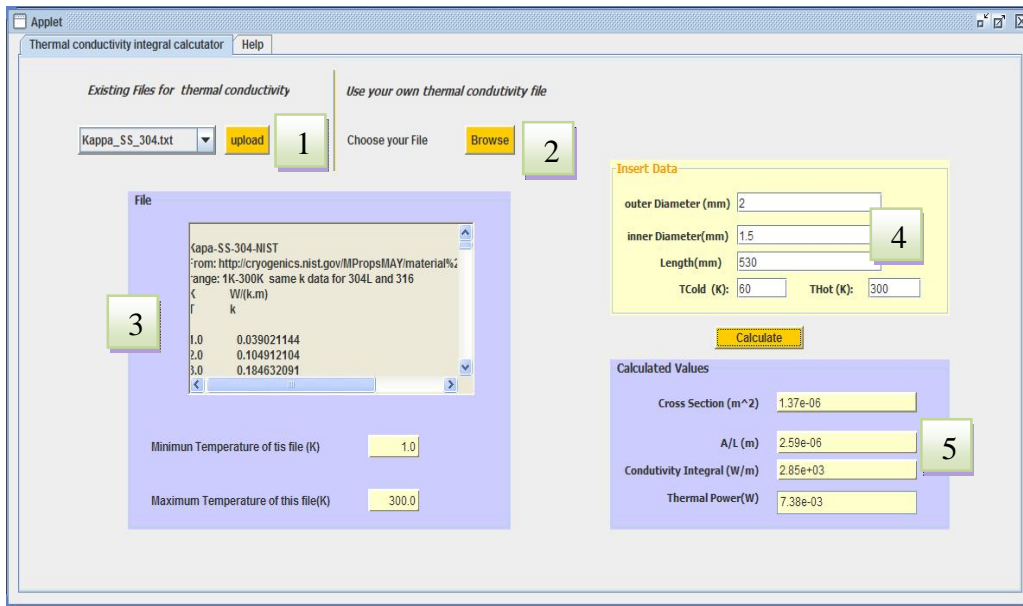


Figura A. 1: Interface do calculador de integral de condução térmica. Em primeiro lugar, procede-se à escolha do material utilizando a lista (1), se o material não estiver incluído, é possível anexar um ficheiro com os dados (2). Uma vez seleccionado o ficheiro, pode-se ver o conteúdo do ficheiro aberto e a temperatura máxima e mínima (3). Em seguida, insere-se as medidas do tubo em análise assim como as temperaturas das extremidades (4). Os calculos (5) são executados carregando em “Calculate”.

Numa primeira fase, o utilizador deverá carregar o *applet* com os valores da condutividade térmica do material do tubo em estudo. Para uma utilização mais imediata foram anexados ficheiros da condutividade térmica na gama das temperaturas de 3K-300K tabelados no NIST para os seguintes materiais: Cu-RRR50, 100, 150, 300; Aço inoxidável 304L, 304, 316 e 310. Caso, o material do tubo não constar na lista pode-se anexar um novo ficheiro que terá de ter a extensão (*.txt).

Para que o usuário possa ter a certeza de que o ficheiro anexo é o correcto, depois de se ter feito o “*upload*” na respectiva janela, todo o ficheiro será visível assim como os valores da temperatura mais baixa e mais alta.

Uma vez escolhido o material, é necessário colocar as características do tubo, isto é, o diâmetro interno e externo e o comprimento. Caso se tratar de um fio, o diâmetro interno é igual a zero. Por último, inserem-se as temperaturas das extremidades do tubo ou fio, dependendo do caso. A temperatura baixa aparece abreviada em inglês *Tcold* e a temperatura alta por *THot*.

Depois de inseridos todos os valores, o simulador calcula a secção do tubo, a razão entre a área (A) e o comprimento (L), o integral da condutividade e, por último, a potência térmica. A potência térmica é obtida através:

$$\dot{Q} = \frac{A}{L} \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} k(T) dT$$

Que é calculado numericamente como:

$$\dot{Q} = \frac{A}{L} \sum_{n=T_{cold}}^{T_{hot}} k(T_n) (T_{n+1} - T_n)$$

Em que T_n e $k(T_n)$ são valores do ficheiro.

Convém salientar que o simulador está disponível *on-line* no site do laboratório de criogenia da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.