

1 Introdução

Com o passar do tempo a demanda por fontes de energias no mundo são cada vez maiores, porém, os problemas no meio ambiente estão cada dia mais incontrolláveis e irreversíveis. No Brasil usam-se diferentes tipos de energia, entre elas podemos mencionar os derivados do petróleo, a energia hidráulica, e recentemente os bio-combustíveis e algumas fontes renováveis (solar e eólica).

Na atualidade, há uma exigência para que haja um controle ambiental dos processos de geração de energia. Existe uma forte tendência para o desenvolvimento de tecnologias energéticas auto-sustentáveis, porém isto requer considerável investimento econômico. Outras alternativas são: o uso Racional da energia, e a melhora da eficiência nos processos já existentes, ambas alternativas não precisam de investimentos elevados, somente modificações nas instalações ou procedimentos.

Nos processos de refrigeração e condicionamento de ar também é possível o uso destes critérios, sendo o armazenamento de energia térmica (termo-acumulação) uma ferramenta cada vez mais utilizada.

Os sistemas de termoacumulação podem ser empregados tanto no aquecimento quanto no resfriamento. O princípio fundamental é armazenar energia durante um período sem carga térmica, e utilizar a energia armazenada segundo os requerimentos da carga térmica.

Os sistemas de termoacumulação operam com calor sensível ou calor latente. Os que operam com calor sensível requerem maiores diferenças de temperatura, necessitando de quantidades maiores de massa por unidade de energia armazenada, o que faz com que surjam os inconvenientes de espaço e de custo. Os sistemas de termoacumulação de calor latente apresentam maior capacidade de armazenamento, mas também apresentam problemas de transmissão de calor nos processos.

A água é um material muito utilizado para armazenar energia, devido, principalmente, a seu custo baixo, fácil aquisição, calor latente elevado e as suas propriedades não tóxicas. Porém, existem fenômenos que afetam o processo de

termoacumulação, entre eles podemos mencionar o super-resfriamento e a inversão da massa específica.

Uma das tecnologias mais recente na área de termoacumulação são os processos de confinamento de um material de mudança de fase (MMF) em cápsulas. Estes métodos facilitam o dimensionamento dos sistemas e melhoram o processo de transmissão de calor. As cápsulas utilizadas podem ser de diferentes geometrias e volumes. Porém, o fato de se colocar um MMF dentro de um recinto fechado traz como consequência a aparição do super-resfriamento e outros fenômenos, motivo desta pesquisa. O super-resfriamento (Milón e Braga, 2003), depende da temperatura inicial do MMF, do fluido externo, e finalmente, das características da cápsula (rugosidade, material e diâmetro).

O presente trabalho tem como horizonte estudar o fenômeno do super-resfriamento da água em cápsulas cilíndricas, tentando, assim, apontar conceitos ainda não estudados.

1.1. Processos de Termoacumulação

O processo de termoacumulação pode ser atrativo do ponto de vista econômico, uma vez que as cargas de aquecimento e de resfriamento são de curta duração e compatíveis com as fontes de energia disponíveis. Como exemplo, pode ser citado o banco de gelo para refrigeração que armazena a energia térmica na forma de calor latente, suprimindo, deste modo, o consumo de energia nas horas de pico (horas de elevado custo energético). Esse procedimento, mostrado na Fig. 1, pode levar a uma redução na potência instalada na planta aplicável em processos de refrigeração ou acondicionamento de ar.

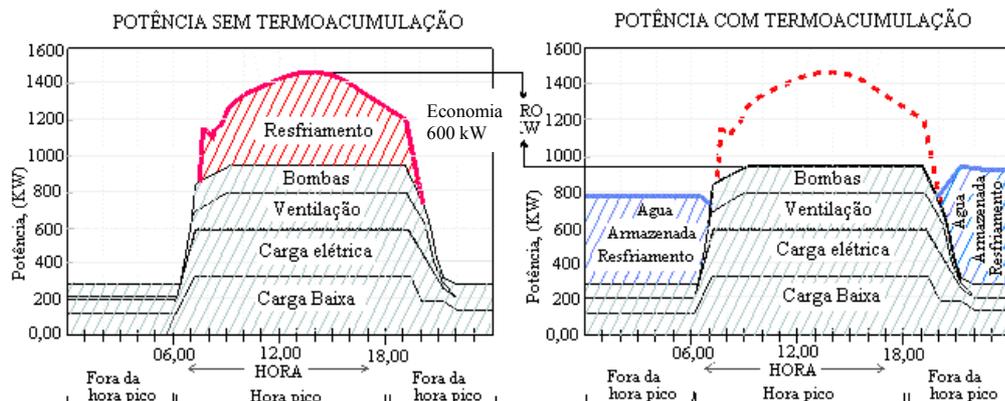


Figura 1. Diagrama geral do processo de termo acumulação

Sabe-se que o custo da energia elétrica industrial é variável ao longo do dia, e que ele é mais elevado nas horas de pico. Durante este período não se deve elevar a demanda contratada, já que um maior gasto energético gera maiores custos. Para suprir a demanda excessiva nas horas de pico é utilizada a termoacumulação na forma de calor latente.

A utilização do material de mudança de fase é umas das questões mais importantes no armazenamento térmico. A água na fase sólida é a substância armazenadora mais utilizada no campo de refrigeração; e o ar **condicionado** também é muito usado por suas propriedades químicas estáveis, seu elevado calor latente de fusão e solidificação (334 kJ/kg) e sua temperatura de fusão de 0°C na pressão atmosférica. Além de outras características como seu baixo custo, sua fácil aquisição e seu caráter não poluente. Entretanto, há desvantagens, pois, em certas condições durante a solidificação, o MMF apresenta super-resfriamento (equilíbrio metaestável), acarretando problemas no armazenamento térmico. O estudo desses problemas também é a razão do presente trabalho.

1.2. Termoacumulação em Cápsulas

O sistema de termoacumulação recente e mais eficiente é o sistema de termoacumulação em cápsulas.

A geometria das cápsulas é aplicada em formas distintas como esferas ou cilindros de seção retangular ou cilíndrica (Fig. 2). Os materiais das cápsulas mais

utilizados são os polímeros, isto devido à facilidade de serem acondicionados para suportar as variações de volume do MMF durante a mudança de fase.

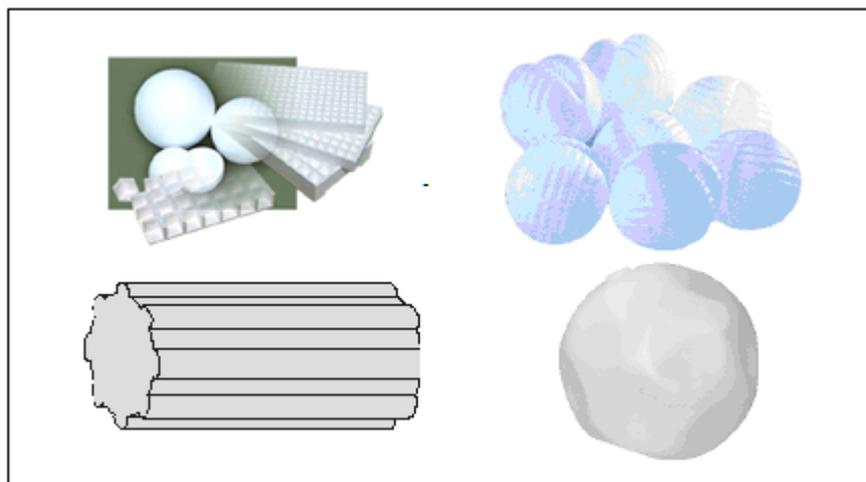


Figura 2. Modelo de cápsulas.

1.3. Fenômeno de Super-Resfriamento

No processo de solidificação da água, sabemos que o arranjo da fase sólida é cristalino, significando que as moléculas são acomodadas em uma estrutura repetitiva. A formação do cristal é obtida quando, do movimento aleatório dos átomos, surge uma estrutura especial, com um nível adequado de energia para a formação de gelo. Pode-se observar na Fig. 3 o processo de solidificação da água, a pressão atmosférica; é possível ressaltar que o MMF inicia o processo em T_i , atingindo valores abaixo da temperatura de mudança de fase (T_m) sem a formação de materiais sólidos. Este estado é termodinamicamente metaestável (líquido metaestável), fenômeno conhecido como super-resfriamento, onde $(T_m - T_n)$ é chamado de grau de super-resfriamento (GSR). O estado metaestável finaliza quando a nucleação acontece ($T = T_n$) e finos cristais de gelo dendríticos crescem na região da água super-resfriada. Neste processo, o calor latente liberado pelo gelo dendrítico é transferido para a água super-resfriada. O final do crescimento, que ocorre em um breve espaço de tempo, acontece quando a temperatura da água (ou parte dela) ao redor do material sólido retorna a T_m . Se o estado metaestável permanece no processo de termoacumulação, a energia térmica só pode ser armazenada em forma de calor sensível, tornando-se prejudicial para o processo de termoacumulação.

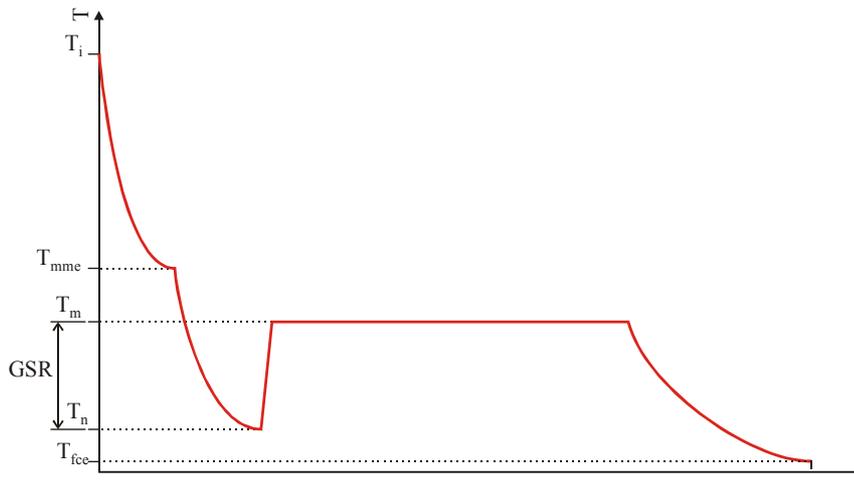


Figura 3. Super-resfriamento de água em cápsulas

No processo de resfriamento da água em cápsulas, podem-se observar diferentes curvas características. Esta classificação (Fig. 4) foi realizada com base nos resultados experimentais de Milón e Braga (2003), tendo principalmente: Mudança de fase evidente sem presença de super-resfriamento (Fig. 4, curva I). Mudança de fase evidente com presença de super-resfriamento (Fig. 1, curva II). Mudança de fase não evidente com presença de super-resfriamento (Fig. 1, curva III). Finalmente, Mudança de fase evidente com presença de hiper-resfriamento (Fig. 1, curva IV).

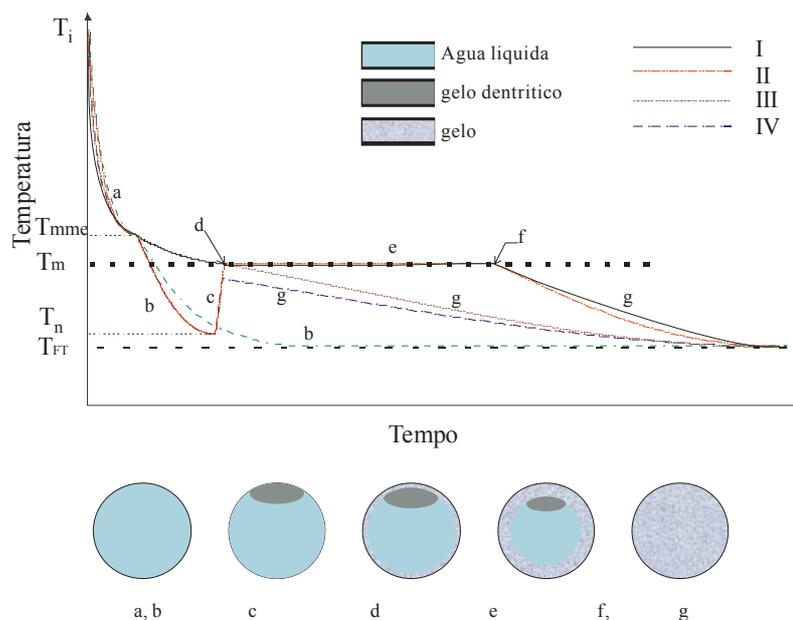


Figura 4. Classificação do Super-resfriamento (Milón e Braga, 2003)

1.4. Super- Aquecimento e Super-Resfriamento de Água em Laboratório

Na Fig. 5 são mostrados testes de laboratório onde a água pôde permanecer em estado líquido entre -41 e 280°C à pressão atmosférica (Debenedetti, 1996). Já foram reportados casos em que a temperatura pôde atingir 302°C sem apresentar nucleação. Pode ser observado na mesma Fig. 5 que a mais baixa temperatura de cristalização da água é de -92°C correspondente a 200 MPa de pressão.

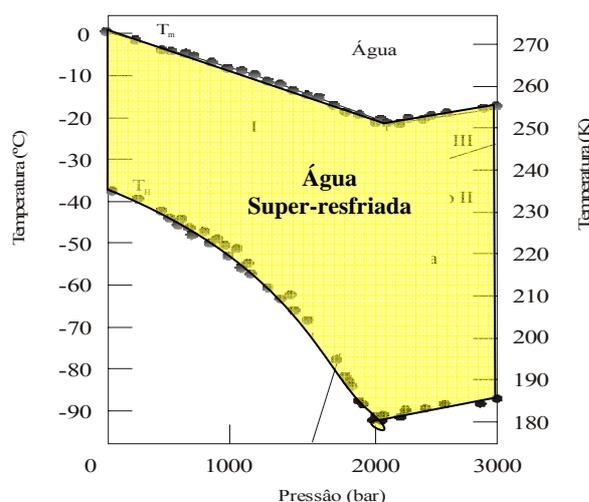


Figura 5. Água em estado metaestável, Debenedetti (1996)

1.5. Pesquisa Bibliográfica

Muitos trabalhos já foram realizados para estudar a água como material de mudança de fase (MMF). A seguir, apresentamos as pesquisas mais relevantes.

Milón e Braga (2001, 2003) investigaram experimentalmente o desempenho térmico de sistemas de armazenamento de energia latente em cápsulas esféricas (Milón e Braga, 2001), e em cápsulas cilíndricas (Milón e Braga, 2003), utilizando água como MMF. Os estudos incluem um dispositivo experimental utilizando uma mistura de Álcool-Água como fluido de trabalho externo. Diferentes testes foram realizados para avaliar o processo de armazenamento térmico e a visualização do super-resfriamento. Os autores concluíram que o fenômeno de super-resfriamento é

influenciado por diferentes parâmetros como, a rugosidade da parede interna, a temperatura do fluido de trabalho externo e o material da cápsula.

Chen e Lee et al (1997) apresentam uma pesquisa do super-resfriamento em cápsulas cilíndricas. Diferentes testes foram realizados para caracterizar um estado de metaestabilidade da água nas cápsulas. Esse estado terminará após o início da nucleação, quando ocorre o crescimento dendrítico de cristais de gelo dentro da região super-resfriada. Diferentes condições são mencionadas para definir as características necessárias para atingir o armazenamento de energia em forma de calor latente.

Gilpin et al. (1977) estudaram a formação de gelo dendrítico em um tubo horizontal durante o processo de nucleação. Foi estabelecido que a extensão do crescimento do gelo dendrítico pode ser determinada pela distribuição de temperaturas dentro do tubo no instante da nucleação. Eles concluem que, em diâmetros menores é muito mais provável o bloqueio por gelo dendrítico que em diâmetros maiores. Isto se deve às diferenças de temperatura dentro de tubos maiores, comparados aos tubos de diâmetros menores. Taxas de resfriamento menores fazem com que o tubo seja exposto ao bloqueio por formação de gelo dendrítico. Em elevadas taxas de resfriamento, o super-resfriamento acontece somente na parte superior. Neste caso, não ocorre obstrução da seção transversal da tubulação. Finalmente, o autor conclui que o gelo dendrítico somente pode ser formado com água super-resfriada.

Okawa et al (2002) estudaram experimentalmente o processo de solidificação da água super-resfriada em uma superfície plana metálica de ouro e cobre. Concluíram que a probabilidade de nucleação é independente da taxa de resfriamento e que o grau médio de super-resfriamento e o logaritmo da taxa de resfriamento são linearmente proporcionais.

Takeuchi et. al. (1978) investigou o fenômeno de super-resfriamento e a probabilidade de nucleação da água dentro de cápsulas cilíndricas durante o processo de termoacumulação. Diferentes fatores como a taxa de resfriamento, os diâmetros internos da cápsula e a adição de diferentes agentes nucleadores foram estudados experimentalmente. A temperatura dentro da cápsula foi monitorada e o processo de nucleação, fotografado. O período de super-resfriamento da água e o crescimento do gelo dendrítico são apresentados a seguir.

Os resultados mostram que baixas temperaturas do fluido externo aumentam a probabilidade de nucleação e que maiores volumes de água na cápsula correspondem

às mais altas temperaturas de nucleação. Adicionalmente, um aumento na taxa de resfriamento faz com que o crescimento do gelo dendrítico na nucleação diminua para um mesmo diâmetro. Menores volumes de cápsula permitem um maior bloqueio no processo de crescimento do gelo dendrítico, quando comparado com volumes maiores para as mesmas taxas de resfriamento. A adição de agentes de nucleação pode efetivamente aumentar a probabilidade de nucleação, em consequência, pode aumentar também o coeficiente de desempenho em sistemas de termoacumulação.

Okawa et al (2001) implementaram um modelo experimental e um modelo analítico para o processo de solidificação da água super-resfriada com adição de iodeto de prata como agente de nucleação. O tamanho e a área de contato das partículas foram estudados. Eles concluíram que a temperatura de nucleação não depende do tamanho da partícula sólida nem de sua quantidade, mas sim da área total exposta à água. A temperatura de nucleação da água sob várias condições com partículas sólidas pode ser predita e controlada ajustando-se a fatores como a área de superfície de partículas sólidas e às condições do FT.

Tombari et al (1999) estudaram a variação do calor específico da água super-resfriada em uma faixa de temperatura entre -30 a $+10^{\circ}\text{C}$, em que a água foi mantida em uma ampola de vidro. Eles obtiveram como resultado uma aproximação exponencial entre o calor específico e a água super-resfriada. . Esse trabalho estabelece que o calor específico seja um parâmetro que varia consideravelmente quando a água fica super-resfriada.

Yoon et al. (1995, 2001) estudaram o fenômeno de solidificação da água com a presença de super-resfriamento em uma região cilíndrica circular e horizontal. A água foi resfriada desde a temperatura ambiente até a temperatura de teste, que passa através do ponto da inversão da massa específica. Os resultados apresentam três modelos de solidificação. O primeiro modelo apresenta um crescimento a partir da superfície do cilindro com uma taxa de resfriamento elevada. O segundo ocorre com a formação de uma camada assimétrica do gelo com uma taxa de resfriamento intermediária, e no último, uma camada instantânea do gelo cresce sobre toda a região quando a taxa de resfriamento é baixa. O resfriamento é influenciado pela inversão da massa específica, que afeta significativamente a convecção livre. Quando a taxa de resfriamento é elevada, a energia do super-resfriamento é liberada antes que a água esteja suficientemente misturada pela convecção livre. Observa-se que a taxa de resfriamento se mantém baixa durante um longo período para que a água seja

misturada pela convecção livre. Esta parece ser a razão pela qual o aumento das camadas de gelo seja diferente.

Braslavsky et al. (1999) estudaram a estrutura “dupla-pirâmide” do gelo dendrítico crescendo em água super-resfriada. Sabe-se que o gelo que cresce livremente em água super-resfriada tem uma transição morfológica em -2.7°C , de uma estrutura dendrítica plana para uma estrutura de dupla-pirâmide em temperaturas mais baixas. Explicações deste fenômeno são discutidas à luz de recentes avanços em *teoria de crescimento dendrítico*, em particular, o conceito de “microscopic solvability”, que combina o comportamento da tensão superficial e o efeito cinético como uma função de orientação cristalográfica.

Kousksou et al (2004) pesquisaram o armazenamento de energia em tanques cilíndricos com cápsulas contendo o MMF a serem resfriados em diferentes temperaturas. Neste processo de resfriamento, o fluido de transferência (FT) foi utilizado em direção horizontal e vertical, possibilitando uma melhor eficiência no processo de resfriamento do MMF nas cápsulas para o ingresso do FT na forma vertical.

1.6. Posicionamento e Objetivos do Trabalho

Distintos sistemas são utilizados para o armazenamento térmico. Um deles é o sistema de termoacumulação em cápsulas de diferentes geometrias, onde o MMF é escolhido pelas suas condições termodinâmicas, como é o caso da mudança de fase da água. Para estes processos de armazenamento, a água é usada como MMF, mostrando ótimas características para o desempenho térmico e para a estabilidade dos processos, quando comparada com outros elementos. Todavia, quando a água é utilizada como MMF, ela apresenta fenômenos que poderiam ser prejudiciais nos processos de termoacumulação. Dentre estes fenômenos, o super-resfriamento ainda não é totalmente controlado e pode trazer prejuízos para a eficiência dos sistemas.

O comportamento da água metaestável em baixas temperaturas é incomum. A compressibilidade isotérmica, o calor específico à pressão constante e o coeficiente de expansão térmica aumentam abruptamente no super-resfriamento. O relaxamento estrutural fica extremamente lento em temperaturas muito acima da transição cristalina. Teorias microscópicas e simulações em computador sugerem alguns

cenários que podem reproduzir as observações experimentais. Esse fenômeno pode estar relacionado ao aumento da temperatura, à vazão do FT, à quantidade de massa específica, à presença e à característica de agentes de nucleação, além de ser, aparentemente, um fenômeno estatístico.

Nos trabalhos apresentados não se tem referência da utilização de cilindros com diâmetros e materiais distintos para uma mesma condição. Os dispositivos usados para absorver as variações do volume são as ondulações nas superfícies das cápsulas, fazendo com que a geometria seja variável. Em todos os trabalhos pesquisados com cápsulas cilíndricas, o cobre foi o material utilizado, não havendo comparação para cápsulas cilíndricas de diferentes diâmetros, como os parâmetros da rugosidade. Até o momento, observou-se a influência da rugosidade em cápsula para um mesmo diâmetro e diferentes materiais (Milón e Braga, 2001-2003).

O presente trabalho tem por objetivo acrescentar o conhecimento do fenômeno do super-resfriamento nos processos de solidificação da água em cápsulas cilíndricas horizontais. Os parâmetros estudados são: o material e o diâmetro da cápsula, a rugosidade da parede interna, as temperaturas do fluido de transporte, a taxa de resfriamento, e finalmente, a visualização do super-resfriamento sob condições controladas.