

José Eduardo Sanson Portella de Carvalho

Estudo comparativo entre refrigeração magnética e refrigeração por compressão de vapor

Projeto de Graduação

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio

Orientador: José Alberto dos Reis Parise

Rio de Janeiro Dezembro de 2017

AGRADECIMENTOS

A lista de agradecimentos é grande frente à quantidade de pessoas importantes que fizeram parte desta minha trajetória.

Agradeço à minha família, mãe, pai, Matê e Scotch, que sempre me apoiaram e apoiam em todas as minhas escolhas, independentes de quais eram e são, e sempre deram força para que eu as seguisse. Que sempre oferecem ajuda, mesmo sem saberem qualquer coisa relacionada à refrigeração, além do fato de um ar-condicionado refrigerar um ambiente. Família cujo carinho não consigo pôr em palavras.

Agradeço meu orientador, Parise, que sempre me recebeu em sua sala com um sorriso aberto no rosto. Sempre esteve disposto a me ajudar, e sempre teve paciência para ouvir minhas dúvidas bobas. Sempre acreditou em meu potencial, e que acredita que posso ir além. Em que muitas das "reuniões marcadas", acabaram em conversas descontraídas e histórias contadas. Além de professor, é um grande amigo.

Agradeço a todos meus amigos e amigas, que sempre estiveram dispostos à ouvir meus dramas, e me fizeram sempre sorrir. À Gabi, Serpa, Argento, Giovanna, Pedrão, Renata, Bizzo, Lucas, Resende, Bruno, Rodrigo, Jonny, Bacil, Budha, Pablo, Gustavo, Cristiano, Edson, Daniel e várias outras pessoas.

Agradeço à Andrea, minha psicóloga, que sempre conseguiu manter minha cabeça no lugar e me ajudou a enxergar o mundo por um outro lado.

Agradeço à minha outra família, que sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida: Bia, Fernando, Patita, Juan, Cecilia, Carlota, Cleide, William e Isabel.

Agradeço a diversos grupos presentes na minha vida. Ao meu grupo de corrida, do pilates comigo, ao grupo da pelada de futebol, grupo de pessoas que fazem engenharia mecânica, grupo de pessoas do ex-estágio e ao TDM. Agradeço a todos os outros professores que sempre estiveram dispostos a me ajudar, e me receberam de braços abertos em suas salas. Ivan, Paul, Luis Fernando, Almeida e Valois.

RESUMO

Estudo comparativo entre refrigeração magnética e refrigeração por compressão de vapor

Refrigeração magnética é uma tecnologia emergente e com um grande potencial de crescimento, que pode vir a substituir a tradicional tecnologia por compressão de vapor. Os materiais utilizados pelo refrigerador magnético não incluem refrigerantes nocivos ao meio ambiente, dado que não possuem Potencial de Depleção do Ozônio (ODP) ou Potencial de Aquecimento Global (GWP).

Esta tecnologia utiliza o efeito magnetocalórico, propriedade intrínseca de certos materiais. Este efeito se baseia na magnetização e desmagnetização adiabática do material, com o propósito de criar um diferencial de temperatura. Um regenerador é constituído por este mesmo material, e é submetido a quatro processos distintos: magnetização, "cold blow", desmagnetização e "hot blow". Estes quatro processos constituem o ciclo de um regenerador magnético ativo, que simula um ciclo de Brayton.

É proposto um dispositivo formado pelo regenerador constituído de gadolínio, dois trocadores de calor (um frio e um quente) e um dispositivo capaz de distribuir o fluxo de água pelo sistema. O dispositivo simula uma bomba de calor, que utiliza o efeito magnetocalórico para criar um gradiente de temperatura no regenerador, de forma a aquecer e resfriar o fluido que vem a trocar calor com os respectivos trocadores de calor.

Um modelo unidimensional é desenvolvido simulando o dispositivo. O principal objetivo do trabalho é estipular o comportamento da temperatura através do regenerador, a capacidade frigorífica e o COP do dispositivo. Investiga-se também um parâmetro utilizado para medir a eficiência do sistema, o fator de utilização, e como a sua escolha consegue aprimorar a avaliação da eficiência do dispositivo.

É feita uma comparação direta entre as tecnologias de refrigeração magnética e por compressão de vapor. Os principais parâmetros para a análise são: a capacidade frigorífica, custo e volume.

Palavras chave: Refrigeração Magnética. Efeito Magnetocalórico. Regenerador Magnético Ativo. Bomba de Calor. Capacidade Frigorífica. COP. Fator de Utilização.

ABSTRACT

Comparative study between magnetic refrigeration and vapor compression refrigeration

Magnetic refrigeration is an emerging technology with a great potential of growth, which can substitute, in future, the traditional technology of vapor compression. The refrigerants used by the magnetic refrigerator are not harmful to environment, since they have no Ozone Depletion Potential (ODP) or Global Warming Potential (GWP).

This technology exploits the magnetocaloric effect, an intrinsic property of certain materials. This effect is observed in the adiabatic magnetization and demagnetization of the material, with the purpose of creating a temperature differential. The regenerator is composed by this material, and is submitted to four distinct process: magnetization, cold blow, demagnetization and hot blow. This four process, constituting what today is known by active magnetic regenerator cycle, which simulates the Brayton cycle.

A device is proposed formed by the gadolinium regenerator , two heat exchangers (a cold and hot one) and a displacer. The device simulates a heat pump, which uses the magnetocaloric effect to create a temperature gradient in the regenerator, so that it can heat or cool the working fluid which exchanges heat at both heat exchangers.

An unidimensional model is developed to simulates this device. The principal objective of this work is predict the temperature behaviour across the regenerator, the cooling capacity and the COP of the device. A parameter known as utilization factor is investigated to measure the system efficiency, and how to define this factor is important to improve the device efficiency.

A direct comparison between the magnetic refrigeration and vapor compressor refrigeration technologies is carried out. The main parameters for this analysis are: cooling capacity, cost and size.

Keywords: Magnetic Refrigeration. Magnetocaloric Effect. Active Magnetic Refrigerator. Heat pump. Cooling Capacity. COP. Utilization Factor.

É preciso cair até o fundo do poço para que possamos aprender a nos levantar de novo.

Andrea Morais

Lista de Conteúdo

1.	Introdução / Motivação	. 14
2.	Refrigeração Magnética	. 16
	2.1 Efeito Magnetocalórico	. 16
	2.1.1 Diferença de Entropia	. 19
	2.1.2 Diferença de Temperatura Adiabática	. 19
	2.2 Termodinâmica	. 20
	2.3 Materiais	. 21
	2.3.1 Gadolínio	. 21
	2.3.2 Outros materiais magnetocalóricos	. 22
	2.4 Regenerador	. 23
	2.4.1 Passivo	. 23
	2.4.2 Magneticamente Ativo	. 23
	2.5 Ciclo Termodinâmico	. 24
	2.6 Performance	. 26
3.	Modelo do Regenerador Magnético	. 29
	3.1 Equações Governantes	. 29
	3.1.1 Balanço de Energia do Fluido	. 30
	3.1.2 Balanço de Energia da Matriz	. 31
	3.2 Implementações	. 32
	3.2.1 Efeito Magnetocalórico	. 32
	3.2.2 Mudança do Campo Magnético	. 33
	3.2.3 Fluxo do Fluido	. 33
	3.2.4 Efeito longitudinal da condução térmica	. 34
	3.2.5 Efeito da Dissipação Viscosa	. 34
	3.2.6 Perdas de Calor	. 35
	3.2.7 COP e Potências	. 35
	3.2.8 Efeito da desmagnetização	. 36
	3.3 Solução Numérica	. 36
	3.4 Considerações de Modelo	. 38
	3.5 Correlações	. 39
4.	Resultados/Discussão	. 41
	4.1 Análise do Modelo	. 41
	4.2 Comparação com Compressão de Vapor	. 56
	4.2.1 Capacidade Frigorifica	. 56

	4.2.2 Tamanho e Custo	. 58
5.	Conclusões	. 60
6.	Trabalhos Futuros/Sugestões	. 62
7.	Referências	. 63

Lista de Figuras

Figura 2.1: Ilustração da analogia que pode ser feita entre refrigeração convencional de compressã de vanor e um ciclo AMP (Nielsen, 2010)	ăо 16
El vapor e un ciclo Alvir (Nielsen, 2010).	10
rigura 2.2.(a) comportamento aleatorio dos spiris do material sem a presença do campo magnetico	J. 47
D) annamento dos spins na presença de um campo magnetico (Petersen et al., 2007)	17
-igura 2.3: Relação entre Δ lad e Δ sm, em um diagrama 1-s (Petersen et al., 2007)	17
-igura 2.4: (a) Magnetização especifica, (b) Diferença de entropia magnética, (c) Diferença de	
l emperatura adiabática. Relação entre os três parâmetros e a temperatura de Curie para um dado	,
material (Petersen et al., 2007).	18
Figura 2.5: Diferença de temperatura adiabática durante a magnetização (linha vermelha sólida) e	
desmagnetização (linha pontilhada azul), (Nielsen et al., 2010)	20
igura 2.6: Diferença máxima da entropia magnética de diversos outros materiais, sob um campo c	de
5 T (Franco et al., 2012)	22
Figura 2.7: Diagrama T-s de um ciclo AMR (Nielsen et al., 2010)	24
Figura 2.8: (a) Configuração do refrigerador magnético durante a magnetização, (b) Perfil de	
emperatura do regenerador durante a magnetização (Petersen et al., 2007)	25
Figura 2.9: (a) Configuração do refrigerador magnético durante o "Cold Blow", (b) Perfil de	
emperatura do regenerador durante o "Cold Blow" (Petersen et al., 2007).	25
Figura 2.10: (a) Configuração do refrigerador magnético durante a magnetização, (b) Perfil de	
emperatura do regenerador durante a magnetização (Petersen et al., 2007).	26
Figura 2.11: (a) Configuração do refrigerador magnético durante o "Hot Blow". (b) Perfil de	
emperatura do regenerador durante o "Hot Blow" (Petersen et al., 2007).	26
Figura 3 1: Modelo 1-D do Refrigerador Magnético e seus principais parâmetros (Engelbrecht et al.	
2005)	, 29
Eigura 3.2 [.] Termos do balanco de energia do fluido escritos na forma diferencial (Engelbrecht et al	25
ngara 6.2. Fermes de balançe de chergia de naide esentes na ferma dicrement (Engelsreent et al. 2005)	., 20
Eloura 3.3: Termos do balanco de energia da matriz escritos na forma diferencial (Engelbrecht et a	
ngula 5.5. Termos do balanço de energia da mainz escritos na forma diferencial (Engelbrecht et a 2005)	1., 21
zouoj	51
Pigura 5.4. Implementação do huxo do huido e do campo magnetico em cada um dos processos	22
Felersen el al., 2007).	33
-igura 3.5. COP em lunção da utilização, dadas diferentes considerações (Nielsen et al., 2011)	35
-igura 4.1: Processos envolvidos na simulação do sistema.	41
-igura 4.2: Configuração de um Refrigerador Magnético (Aprea et al., 2010).	41
-igura 4.3: COP em função dos nos espaciais	42
igura 4.4: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de magnetização pa	ra
o caso padrão	43
igura 4.5: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "cold blow" para ا	0
caso padrão	44
igura 4.6: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de desmagnetização)
para o caso padrão	44
Figura 4.7: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "hot blow" para o	
caso padrão	45
igura 4.8: Diferença de temperatura das saídas do regenerador durante os processos de "cold blc	ow"
e "hot blow", em função do fator de utilização para o caso padrão	46
Figura 4.9: Temperatura média nas saídas do regenerador em função do fator de utilização para o	
caso padrão	46
Figura 4.10: Coeficiente de Performance do sistema, em função do fator de utilização para o caso	
padrão.	47
Figura 4.11: Capacidade frigorífica do sistema, em função do fator de utilização para o caso padrão	o.
	48
Figura 4.12: COP e Capacidade Frigorífica, em função da vazão mássica	49
Figura 4 13: COP e Capacidade frigorífica, em função da razão de aspecto do regenerador	50

Figura 4.14: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "cold blow", para	
diferentes vazões mássicas	L
Figura 4.15: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "hot blow", para	
diferentes vazões mássicas	1
Figura 4.16: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo "cold blow", para	
diferentes frequências de operação	2
Figura 4.17: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo "hot blow", para	
diferentes frequências de operação53	3
Figura 4.18: Capacidade frigorífica em função do fator de utilização, para diferentes frequências de	
operação53	3
Figura 4.19: COP em função do fator de utilização, para diferentes frequências de operação	1
fator de utilização ótimo	5
Figura 4.21: COP e capacidade frigorífica em função da frequência de operação, fixados um fator de utilização de 0.8	5
Figura 4.22: Fotografia de um refrigerador magnético rotativo desenvolvido em Polo-UFSC, Cadena et al. (2015)	9

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Condições de contorno da operação do AMR.	37
Tabela 3.1: Propriedades do fluído de trabalho (água).	42
Tabela 3.2: Propriedades do sólido (gadolínio).	43
Tabela 3.3: Propriedades do regenerador e condições de operação.	43

Lista de Variáveis

<u>Romano</u>

A_{HT}	Área de troca de calor	m²
A_c	Área de seção transversal	m²
a_s	Área específica	m²/m³
B	Indução magnética	Т
Bi	Numero de Biot	-
С	Calor específico	J/kg K
C_p	Calor especifico à pressão constante	J/kg K
D_h	Diâmetro hidráulico	m
D_p	Diâmetro da partícula	m
D^{d}	Coeficiente de dispersão	-
ff	Fator de fricção	-
f_0	Coeficiente efetivo de condutividade	-
h	Coeficiente de convecção térmica	W/m² K
Н	Campo magnético	A/m
H_{f}	Entalpia do fluído	J
k	Condutividade térmica	W/m K
<i>k</i> _{eff}	Condutividade térmica efetiva	W/m K
k _{static}	Condutividade térmica estática	W/m K
L	Comprimento do regenerador	m
L	Comprimento adimensional do regenerador	-
m	Massa	kg
'n	Fluxo de massa	kg/s
p	Pressão	Pa
Pe	Número de Peclet	-
Pr	Número de Prantdl	-
P_w	Perímetro molhado	m
$\dot{Q_c}$	Taxa de calor calorífico	W
\dot{Q}_h	Taxa de calor rejeitado	W
\dot{Q}_{cond}	Taxa de calor por condução	W
\dot{Q}_{conv}	Taxa de calor por convecção	W
Re	Número de Reynolds	-
S	Entropia especifica	J/kg K
Se	Entropia especifica elétrica	J/kg K
s _l	Entropia especifica de lattice	J/kg K
s _m	Entropia especifica magnética	J/kg K
S_T	Entropia total do sistema	J/kg K
Т	Temperatura	K
Т	Tempo	S
T_{ad}	Temperatura adiabática	K
T_C	Temperatura na saída fria	K
T _{Curie}	Temperatura de Curie	K
T_H	Temperatura na saída quente	K
t	tempo	S

U	Energia interna	J
u_D	Velocidade do fluido	m/s
V	Volume	т³
\dot{w}_{mag}	Taxa de transferência de trabalho magnético especifico	W/kg
\dot{W}_{homba}	Potência da bomba	W
	Potência referente a perdas parasitas	
cuuy		W
₩ _{mag}	Potência magnética	W
Ŵmec	Potência referente às perdas mecânicas	W
Ŵ _{visc}	Trabalho viscoso	W
Ŵ _m	Potência da máquina magnética	W
x	Espaço	m
<u>Grego</u>		
α_0	Coeficiente efetivo de condutividade	-
Ē	Porosidade	-
ρ	Densidade	Kg/m³
ϕ	Fator de utilização	-
φ	Dissipação Viscosa	W
μ	Viscosidade dinâmica	Kg/m s
μ_0	Constante magnética	H/m
σ	Magnetização especifica	Am²/kg
τ	Período dos blows	S
δ	Tolerância	-
Δ	Mudança	-
<u>Subscrito</u>		
demag	Desmagnetização	
е	Final	
f	Fluido	
i	Inicial	

m	Subscrito especial
n	Subscrito temporal
mag	Magnetização
S	Sólido
СВ	Cold Blow
HB	Hot Blow
<u>Abreviações:</u>	
AMR	Refrigerador magnético ativo
СОР	Coeficiente de desempenho
NTU	Número de unidades de transferência

TCFTrocador de calor frio

TCQ Trocador de calor quente

1. Introdução / Motivação

A refrigeração por compressão de vapor se mantém há muito tempo como tecnologia predominante no ramo da refrigeração. Seu principal fundamento é a utilização de liquido e vapor, e a fase de transição dos mesmos para a transferência de calor de um estado a baixa temperatura para um outro a alta temperatura (Bansal et al., 2012). Há uma grande tendência de crescimento da demanda para aquecimento e refrigeração, o que leva também a um crescimento nas emissões de dióxido de carbono.

Uma solução para este problema seria o aprimoramento das atuais tecnologias, ou o desenvolvimento de novas. As tecnologias conhecidas como "Not-in-kind" (NIK), são uma potencial alternativa para a economia de energia, assim como apresentam benefícios ao meio ambiente (Bansal et al., 2012; Qian et al., 2016). Bansal et al. (2012) apontam no mesmo estudo que a refrigeração termoelétrica e magnética são as principais tecnologias emergentes neste campo.

Refrigeração magnética é uma tecnologia emergente que explora o efeito magnetocalórico encontrado em materiais que são, então, utilizados como refrigerantes sólidos. Estes refrigerantes não são nocivos ao meio ambiente, como os CFCs, HFCs e outros, uma vez que não possuem Potencial de Depleção do Ozônio (ODP) e Potencial de Aquecimento Global (GWP). Além disso, este tipo de tecnologia apresenta menor potencial para geração de ruído devido à menor quantidade de partes moveis, assim como também permite a reciclagem dos imãs e do sólido ao fim do ciclo de vida (Smith et al, 2012).

O efeito magnetocalórico é estudado por diversos autores (Brück et al, 2003; Pecharky et al, 1999; Smith et al, 2012; Yu et al, 2003; Gómez et al., 2013; Kitanovski et al., 2005), e é variável de acordo com o material. Este efeito é descrito em função das condições de operação, ou seja, temperatura do material e o campo magnético aplicado. O gadolínio apresenta um efeito magnetocalórico alto perto da sua respectiva temperatura de Curie, que, por sua vez, está próxima da temperatura ambiente. Tem sido,portanto, são o mais utilizado para aplicações em climatização. Suas propriedades foram vastamente estudadas por diferentes autores (Dan'kov et al, 1998; Franco et al, 2012; Risser et al, 2012). O ciclo de um regenerador magneticamente ativo (AMR) é descrito pela magnetização adiabática de um material ferromagnético, apresentando um acréscimo de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). Com o novo perfil de temperatura, calor é rejeitado para um material ou ambiente a uma temperatura menor, enquanto que o campo magnético ainda é aplicado. Em seguida, o material é desmagnetizado adiabaticamente, decréscimo de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). Calor é então absorvido de um material ou do próprio ambiente, de forma que retorna ao estado inicial.

Alega-se que a tecnologia de refrigeração magnética, utilizando um ciclo de regenerador magneticamente ativo, tem r um potencial de eficiência energética superior ao da tecnologia de compressor de vapor (Russek et al., 2006). Por este motivo, o conceito de refrigeração magnética tem chamado bastante atenção nos últimos anos (Egolf et al, 2007; Zimm et al, 2009; Kitanovski et al., 2006). Este sistema é composto principalmente por: uma matriz regenerativa que contém o material magnetocalórico, um circuito magnético capaz de promover a alteração do campo magnético, e um sistema hidráulico capaz de bombear o fluido de trabalho através da matriz. Outros componentes encontrados são os trocadores de calor, o motor elétrico e um sistema de controle.

2. Refrigeração Magnética

A refrigeração magnética utiliza o efeito magnetocalórico de um material magnético, com um fluido passando por ele por repetidos ciclos, simulando uma bomba de calor. Transporta calor de uma carga refrigerante para o ambiente, enquanto aplica trabalho através repetidas magnetizações e desmagnetizações do material.

Pode ser comparada com a tecnologia convencional de refrigeração por compressão de vapor, onde a magnetização do sólido é análoga à compressão do vapor, e a desmagnetização, à expansão do vapor (Fig. 2.1).





2.1 Efeito Magnetocalórico

Refrigeração Magnética é baseada no efeito magnetocalórico, e este é intrínseco a todos os materiais magnéticos. O efeito é escrito em função da temperatura inicial do material e da intensidade do campo magnético aplicado a ele. O efeito se manifesta em milissegundos e com mínimas perdas, de forma que é considerado reversível e instantâneo, ou seja, quando o campo magnético é retirado, a temperatura retorna ao seu valor inicial, assim como quando é aplicado, a diferença de temperatura adiabática se manifesta (Petersen, 2007). Uma das principais razões do efeito magnetocalórico ser considerado uma potencial forma eficiente de produzir refrigeração é devido à reversibilidade deste efeito (Nielsen 2010).

O efeito magnetocalórico é resultado do alinhamento dos spins de um material ao longo da direção do campo magnético ao qual é submetido (Fig. 2.2). Como o efeito de histerese é muitas vezes negligenciado, o material volta ao estado inicial quando retirado o campo magnético. Como a magnetização é considerada um processo reversível, o efeito magnetocalórico também é considerado como tal.



Figura 2.2:(a) comportamento aleatório dos spins do material sem a presença do campo magnético. (b) alinhamento dos spins na presença de um campo magnético (Petersen et al., 2007).

O alinhamento causa um queda da entropia magnética, ao mesmo tempo que o campo magnético se intensifica. A entropia total do sistema deve se manter constante, desta forma, a "lattice entropy" aumenta em resposta à magnetização, causando um incremento na temperatura do material de forma adiabática. Quando o campo magnético é retirado, o inverso acontece, a entropia magnética aumenta enquanto que a temperatura adiabática diminui. A Fig. 2.3 mostra a relação entre o comportamento de Δs_m e ΔT_{ad} em função do campo magnético.



Figura 2.3: Relação entre ΔT_{ad} e Δs_m , em um diagrama T-s (Petersen et al., 2007).

O efeito magnetocalórico é descrito como uma função não-linear da temperatura, e seu maior valor é encontrado perto da temperatura de ordenação magnética, conhecida como temperatura de Curie (T_{curie}), como demonstrado na Fig. 2.4. É nesta temperatura em que o material magnético perde a habilidade de manter a magnetização, sinalizando uma transição de fase de ferromagnético para paramagnético.



Figura 2.4: (a) Magnetização especifica, (b) Diferença de entropia magnética, (c) Diferença de Temperatura adiabática. Relação entre os três parâmetros e a temperatura de Curie para um dado material (Petersen et al., 2007).

Em aplicações à temperatura ambiente, são usualmente utilizadso materiais ferromagnéticos para compor a matriz do refrigerador magnético, devido às suas características perto da temperatura de Curie. A principal vantagem do uso deste material é a faixa de temperatura na qual o efeito magnetocalórico se manifesta.

É argumentado que materiais que apresentam uma fase de transição de primeira ordem sejam ideais para este aplicação, devido aos seus altos valores de efeito magnetocalórico. Porém, o efeito se manifesta apenas em uma faixa pequena de temperatura, e, também não se sabe como as perdas por histerese e a formato acentuado da curva do calor especifico em função da temperatura podem impactar o ciclo AMR. (Nielsen et al., 2010).

A fase de transição à temperatura de Curie de um material ferromagnético é de segunda ordem. Quando há uma transição da estrutura do material junto da transição magnética, é classificada como de primeira ordem, caracterizada pela presença de calor latente. As características da primeira ordem de transição são: picos acentuados e estreitos das propriedade magnetocalóricas, histerese e valores infinitos para calor especifico na temperatura de transição. Não há presença de calor latente para transições de segunda ordem, de forma que as curvas que descrevem as propriedades magnetocalóricas são largas e suaves (Nielsen et al., 2010).

2.1.1 Diferença de Entropia

A mudança de entropia isotérmica é definida como a mudança de entropia de uma amostra quando sujeita a uma mudança de campo magnético sob condições isotérmica.

A magnitude de magnetização e desmagnetização chega a um máximo na mesma temperatura. Esta temperatura não necessariamente é a temperatura de Curie (T_c) , mas é próxima. Logo:

$$\Delta s(T; H_e, H_i) = -\Delta s(T; H_i, H_e)$$
(1)

A entropia total de um material magnético é a soma de suas três contribuições:

$$s_T(H,T) = s_m(H,T) + s_l(T) + s_e(T)$$
 (2)

onde s_m é a entropia magnética associada aos spins do sistema, s_l é a "lattice entropy" associada às vibrações e estrutura, e s_e é a entropia elétrica associada à condução dos elétrons.

2.1.2 Diferença de Temperatura Adiabática

A diferença de temperatura adiabática é definida como a diferença de temperatura quando o material é sujeito a uma mudança de campo magnético sob condições adiabáticas.

O sistema sob magnetização adiabática, de H_i para H_e , seguido de uma desmagnetização adiabática, de H_e para H_i , terá a temperatura final igual à inicial, caso o processo seja considerado reversível. Porém, os valores máximos de diferença de temperatura não são os mesmos para a desmagnetização e magnetização (Fig. 2.5).

Considera-se um imã permanente a uma temperatura T_i e sob um campo magnético H_i . Quando o campo magnético é adiabaticamente modificado de H_i para H_e , a temperatura também se altera de T_i para T_f :

$$T_e = T_i + \Delta T_{ad,mag}(T_i, H_i, H_f)$$
(3)

onde $\Delta T_{ad,mag}$ é descrita por uma função. A desmagnetização H_e para H_i à temperatura T_e é dada por:

$$T_0 = T_e + \Delta T_{ad,demag}(T_f, H_f, H_i)$$
(4)

onde $\Delta T_{ad,demag}$ é descrita por uma outra função. Caso o efeito magnetocalórico seja reversível, $T_0 = T_i$. Logo:

$$\Delta T_{ad,mag}(T_i, H_i, H_e) = \Delta T_{ad,demag}(T_e, H_e, H_i)$$

19

 $\Delta T_{ad,mag}(T,H_i,H_e) = \Delta T_{ad,demag}(T + \Delta T_{ad,mag}(T,H_i,H_e),H_e,H_i)$ (5)



Figura 2.5: Diferença de temperatura adiabática durante a magnetização (linha vermelha sólida) e desmagnetização (linha pontilhada azul), (Nielsen et al., 2010).

Nielsen (2010) introduz a seguinte notação a fim de suprimir a dependência do campo, e enfatizar o fato de $\Delta T_{ad,mag}$ e $\Delta T_{ad,demag}$ são funções diferentes:

$$f(T) \to \Delta T_{ad,mag}(T, H_i, H_e) \tag{6}$$

$$g(T) \to \Delta T_{ad,demag}(T, H_e, H_i) \tag{7}$$

$$f(T) = g(T + f(T))$$
(8)

O formato e ponto máximo de ambas as curvas são diferentes. O formato, em geral, é descrito pelo material puro e o ponto máximo é perto da temperatura de Curie (T_{Curie}) .

2.2 Termodinâmica

A mudança de entropia especifica total do sistema em termos da temperatura e campo magnético pode ser representada por:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{H} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{T} dH$$
⁽⁹⁾

A dependência da entropia com campo magnético pode ser expressa em termos de magnetização através das relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H \tag{10}$$

A dependência da entropia com a temperatura é expressa pela Segunda Lei da Termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{H} = \frac{c_{p}(T,H)}{T}$$
(11)

$$s(T,H) = \int_{0}^{T} \frac{c_{p}(T,H)}{T} dT$$
 (12)

Juntando as equações acima, chega-se a:

$$ds = \left(\frac{c_p}{T}\right) dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) dH$$
(13)

A mudança de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) é encontrada durante um processo de magnetização ou desmagnetização adiabática, de forma que satisfaz a Eq. (13) quando ds = 0:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_e} \left(\frac{T}{c_p}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H dH$$
⁽¹⁴⁾

A mudança da entropia especifica magnética (Δs) é encontrada em um processo isotérmico em que há a variação de campo magnético, de forma que satisfaz a Eq. (13) quando dT = 0:

$$\Delta s_m = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_e} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) dH$$
(15)

2.3 Materiais

Todos os materiais magnéticos apresentam um efeito magnetocalórico em graus maiores ou menores. Aqueles com graus maiores podem ser potenciais candidatos para o uso em refrigeração magnética. Algumas propriedades e características são desejáveis para que o material seja utilizado para tal aplicação (Gómez, 2013):

- Temperatura de Curie próxima à temperatura de operação;
- Altos valores de diferença de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) durante a fase de transição do material;
- Ausência de histerese tanto térmica quanto magnética;
- Baixo calor especifico e alta condutividade térmica;
- Baixo impacto ambiental e não-tóxico.

Materiais que exibem uma transição de primeira ordem conseguem alcançar valores maiores de $\Delta s_M e \Delta T_{ad}$. É argumentado seu potencial uso para a refrigeração magnética devido a estas características, porém os problemas decorrentes da transição limitam o seu uso (Gómez et al., 2013).

2.3.1 Gadolínio

Gadolínio é um elemento puro que possui a temperatura de Curie (T_{curie}) próxima à temperatura ambiente, e também é um elemento de segunda ordem de

transição do estado ferromagnético para o paramagnético. A temperatura de Curie (T_{curie}) do gadolínio gira em torno de 290 a 297 K para baixos valores de campo magnético, podendo variar de acordo com sua pureza e também do método de medição empregado.

É um dos melhores materiais magnetocalóricos disponíveis para aplicações próximas à temperatura ambiente, devido ao seu grande ΔT_{ad} , baixo c_h e alta condutividade térmica. Além disso, possui boa estabilidade química com soluções de anticongelantes, muitas vezes empregados em misturas com água para uso como fluido de troca de calor (Cadena et al., 2015).

2.3.2 Outros materiais magnetocalóricos

A maioria das pesquisas a respeito de materiais magnetocalóricos objetivam a aplicação a temperaturas próximas da temperatura ambiente, com foco na viabilidade de produção e propriedades (Cadena et al., 2015).

Ligas de Gd-R, onde R é um outro metal lantanídeo (Tb, Dy, Ho e Er), foram estudadas a fim de aprimorar o efeito magnetocalórico do gadolínio. Entretanto, as ligas apresentaram mudanças no valor de T_{Curie} (valores menores), sem aprimoramentos significativos no EMC (Gómez et al., 2013).

Outros materiais candidatos são ligas que envolvem: ferro, ródio, prata, germânio, manganês, arsênico, antimônio, cobalto e lantânio. Seriam estas as ligas: $Fe_{49}Rh_{51}$ e aqueles relacionados às seguintes series: $Gd_5(Si_{4-x}Ge_x)$, $MnAs_{1-x}Sb_x$ e $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.9}Si_{1.1}$ (Gómez et al., 2013).

Franco et al. (2012) apresentam em seu estudo diversos outros materiais estudados para uso em refrigeração magnética. A Fig. 2.6 apresenta a diferença de entropia magnética para diversas ligas.



Figura 2.6: Diferença máxima da entropia magnética de diversos outros materiais, sob um campo de 5 T (Franco et al., 2012).

2.4 Regenerador

2.4.1 Passivo

Um regenerador, ou trocador de calor regenerativo, é uma unidade na qual se passa um fluxo de fluido frio e quente. O material sólido permeável que compõe o regenerador é conhecido como matriz. O fluido troca calor com a matriz periodicamente durante ciclos contínuos.

O ciclo térmico de um regenerador consiste basicamente de dois processos: um "hot blow" (período de tempo no qual um fluido quente passa pela matriz regenerativa rejeitando calor), e um "cold blow" (período de tempo em que um fluido frio passa pela matriz regenerativa absorvendo calor).

As propriedades desejadas por um regenerador são: alta capacidade térmica, alta difusividade térmica, alta densidade, estabilidade química e mecânica e baixo custo. A matriz deve ter uma porosidade aberta (sem poros obstruídos) a fim de evitar perdas por queda de pressão, volume morto de fluido e contaminação (Cadena et al., 2015).

Em um projeto de regenerador, alguns fatores devem ser considerados: o tipo do regenerador, seu material e o fluido de trabalho, a configuração geométrica (porosidade, área transversal, diâmetro hidráulico e comprimento), térmica (NTU, efetividade, processo de troca de calor e distribuição de temperatura), hidráulica (queda de pressão e fluxo) e mecânica.

2.4.2 Magneticamente Ativo

Um regenerador magneticamente ativo (AMR) introduz o conceito de tornar regenerador, termodinamicamente passivo, em uma fonte ativa de calor e sumidouro térmico, combinando as propriedades de um regenerador passivo (convencional) com o efeito magnetocalórico. A matriz é composta pelo material magnético, que é sujeito à magnetização e desmagnetização, enquanto que um fluido é bombeado através dela, gerando um gradiente de temperatura, atuando como meio de transferência de calor com o sólido. Exemplos de geometria mais comuns para estes regeneradores são o de placas paralelas e uma matriz preenchida por partículas esféricas.

Duas configurações presentes deste tipo de regenerador são: reciprocante e rotativo. O rotativo consiste de uma roda que possui múltiplos regeneradores que rotacionam de forma que quando um entra no campo magnético e rejeita calor, enquanto outro regenerador do lado oposto é removido do campo magnético e absorve calor. Desta forma, o regenerador é capaz de gerar, de forma contínua,

refrigeração a um ambiente. A configuração reciprocante, por um outro lado, é composta de um regenerador, e realiza um passo do ciclo de cada vez, de forma que gera refrigeração apenas durante o "hot blow".

O ciclo de um regenerador magneticamente ativo (AMR) consiste de um ciclo termodinâmico (Fig. 2.7) composto de quatro processos termodinâmicos independentes, dois a campo constante e dois adiabáticos.



Figura 2.7: Diagrama T-s de um ciclo AMR (Nielsen et al., 2010).

A maior vantagem deste tipo de regenerador é sua capacidade de permitir um maior alcance de gradientes de temperatura. O gradiente de temperatura possui um valor maior do que aquele limitado por ΔT_{ad} , de forma que o refrigerador magnético se torne apropriado em aplicações com maiores saltos de temperatura.

Um refrigerador magnético é projetado de acordo com um ciclo termodinâmico. O ciclo Brayton serve como base para este tipo de tecnologia, embora existam outros como o de Carnot, Ericsson e cascata. No ciclo Brayton o fluido troca calor periodicamente com a matriz magnetocalórica que é posicionada entre os trocadores de calor quente e frio. Cada segmento da matriz passa pelo ciclo através de uma diferença de temperatura correspondente a ΔT_{ad} do material a temperatura local e diferença de campo magnético.

2.5 Ciclo Termodinâmico

Como já mencionado, o AMR é operado a partir do ciclo Brayton, que consiste de dois processos adiabáticos e dois processos com campo magnético constante:

O regenerador poroso é composto por um material magnético, que é exposto a um campo magnético variante no tempo, e também a um fluxo de fluido variante no tempo que troca calor ele. O regenerador possui inicialmente um perfil de temperatura quase linear, com suas temperatura definidas por um reservatório quente (T_H) e reservatório frio (T_C). Os processos são ilustrados nas Figs. 2.8 a 2.11.

1. *Magnetização adiabática*: O regenerador é magnetizado adiabaticamente, e não há fluxo do fluido pelo regenerador.

 $T = T_i + \Delta T_{ad,mag}(T_i, H_i, H_e)$ (16)

Figura 2.8: (a) Configuração do refrigerador magnético durante a magnetização, (b) Perfil de temperatura do regenerador durante a magnetização (Petersen et al., 2007).

"Cold Blow": ocorre logo após a magnetização e mantem o campo magnético constante. O fluido é bombeado através do regenerador a uma temperatura *T_C*, resfriando-o. O fluido bombeado para fora da matriz, rejeita calor para uma fonte quente à temperatura *T_H*.



Figura 2.9: (a) Configuração do refrigerador magnético durante o "Cold Blow", (b) Perfil de temperatura do regenerador durante o "Cold Blow" (Petersen et al., 2007).

3. *Desmagnetização adiabática*: O regenerador é desmagnetizado adiabaticamente, passando por um processo oposto ao da magnetização.



Figura 2.10: (a) Configuração do refrigerador magnético durante a magnetização, (b) Perfil de temperatura do regenerador durante a magnetização (Petersen et al., 2007).

4. "Hot Blow": ocorre logo após a desmagnetização, onde o fluido é bombeado através do regenerador. O fluido é bombeado a uma temperatura T_H e cede calor ao regenerador. O fluido é bombeado para fora da matriz, absorvendo calor de uma fonte fria à temperatura T_C.





2.6 Performance

A performance de um refrigerador magnético depende do efeito magnetocalórico do material utilizado na matriz, e da efetividade da mesma. O efeito magnetocalórico depende da mudança de campo magnético aplicado, e também da temperatura inicial do material utilizado. A efetividade, por sua vez, depende das propriedades do material utilizado na geometria e do fluido, geometria, e dos parâmetros de operação (frequência, taxa do fluxo de fluido, carga térmica e temperatura das fontes).

Alguns parâmetros adimensionais são significantes na determinação das condições de operação do regenerador. Schmidt (1981) e Cadena et al. (2015) apresentam alguns destes parâmetros em seus estudos:

 Fator de utilização: a performance do regenerador é escrita em função da massa tanto do sólido quanto do fluido, e seus calores específicos. A utilização é uma razão das capacidades térmicas do fluido e do sólido, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\phi = \frac{m_f c_f}{m_s c_s} \tag{18}$$

• Número de unidades de transferência (NTU):

$$NTU = \frac{\overline{h}A}{\dot{m}_f c_f} \tag{19}$$

• Número de Biot:

$$Bi = \frac{hD_p}{2k_s} \tag{20}$$

A performance do sistema de refrigeração pode ser avaliado em termos do coeficiente de desempenho (COP), definido como a razão entre capacidade frigorifica e consumo de potência:

$$COP = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}} \tag{21}$$

Alguns autores definem o COP do sistema de formas diferentes. Cadena et al. (2015) e Arnold et al. (2010), por exemplo, definem o COP como:

$$COP_{sistema} = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}_{mag} + \dot{W}_{bomba} + \dot{W}_{mec} + \dot{W}_{eddy}}$$
(22)

A soma dos termos do denominador representa a potência precisa para o funcionamento do sistema. O termo \dot{W}_{mag} corresponde à potência envolvida para a geração do campo magnético, \dot{W}_{bomba} é a potência correspondente ao funcionamento da bomba, \dot{W}_{mec} é a potência relacionada à perdas mecânicas, e \dot{W}_{eddy} está atrelada à perdas parasitas.

Outra forma de caracterizar o COP, é escrita por Aprea et al. (2010) e Lionte et al. (2015):

$$COP_{sistema} = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{Q}_h - \dot{Q}_c + \dot{W}_{homba}}$$
(23)

O termo $\dot{Q}_h - \dot{Q}_c$ no denominador representaria a potência precisa envolvida no processo de magnetização do sistema, assim como o processo de distribuição do fluxo.

3. Modelo do Regenerador Magnético

3.1 Equações Governantes

Nesta seção será discutido e detalhado o modelo que rege o problema de refrigeração magnética, que diz respeito ao regenerador e fluido. Equipamentos externos à matriz (bomba, trocadores de calor, imãs permanentes) não são modelados de forma explícita. Seus efeitos são implementados de forma discreta, como fluxo de massa constante nos "blows" e variação do campo magnético nos processos de magnetização e desmagnetização de forma discreta.

Diversos modelos numéricos sobre refrigeração magnética, mais especificamente de regeneradores magnéticos ativos, foram estudados por diversos autores. Modelos unidimensionais são considerados práticos e flexíveis para prever o dispositivo e realizar uma análise do AMR. Neste trabalho, a análise do AMR será realizada com base no modelo proposto por Aprea et al. (2010), Engelbrecht et al. (2005), Cadena et al. (2015), Dikeos et al. (2003), Siddikov et al. (2001) e Li et al. (2012). Outros trabalhos (Li et al., 2003; Shir et al., 2005; Lionte et al., 2015; TuŠek et al., 2009; Brey et al., 2014; TuŠek et al., 2011) foram utilizados como orientação para o desenvolvimento do modelo.

Determinar o comportamento das variações de temperatura do regenerador e fluido sob um ciclo permanente é o principal objetivo do modelo. São obtidas mediante a solução de equações diferencias parciais tanto no tempo quanto no espaço, que são obtidas a partir da consideração da Primeira Lei da Termodinâmica aplicada ao fluido e matriz (Fig. 3.1).



Figura 3.1: Modelo 1-D do Refrigerador Magnético e seus principais parâmetros (Engelbrecht et al., 2005).

3.1.1 Balanço de Energia do Fluido

O balanço de energia para um fluido trocando de calor com uma matriz é ilustrado na Fig. 3.2, e pode ser representado por:

Taxa da Troca de = Fluxo de + Termo de + Termo de + Dissipação Energia + Condução + Convecção + Viscosa

$$\frac{\partial U_f}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{H_e}}{\partial x}dx - \frac{\partial \dot{Q}_{cond,f}}{\partial x}dx + \dot{Q}_{conv,s-f} + \phi A_f$$
(24)

$$dU_f = (\rho_f A_c dx)(c_v dT_f)$$
(25)

$$d\dot{H}_e = mc_p dT_f \tag{26}$$

$$\dot{Q}_{cond,f} = -k_f A_c \frac{\partial T_f}{\partial x}$$
(27)

$$\dot{Q}_{conv,s-f} = hA_{HT}(T_s - T_f) \tag{28}$$

$$\phi = \left| \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\dot{m}}{\rho_f} \right| dx \tag{29}$$

Expandindo os termos, chega-se a:

$$\dot{m}_{f}c_{f}\frac{\partial T_{f}}{\partial x} + hA_{c}a_{s}(T_{f} - T_{s}) + \rho_{f}A_{c}\varepsilon c_{f}\frac{\partial T_{f}}{\partial t} = \left|\frac{f_{f}\dot{m}_{f}^{3}}{2\rho_{f}^{2}A_{c}^{2}d_{h}}\right|$$
(30)



Figura 3.212: Termos do balanço de energia do fluido escritos na forma diferencial (Engelbrecht et al., 2005).

O fluido é assumido incompressível de forma que não há variação da massa com o tempo entrando na matriz.Desta forma, considera-se uma vazão mássica uniforme. O fluído possui a temperatura referente ao reservatório adjacente à matriz, T_H ou T_C , dependendo da direção do fluido. São requeridas algumas propriedades do fluido, que são consideradas constantes, tais como: sua densidade (ρ_f), capacidade térmica especifica (c_f), viscosidade dinâmica (μ_f) e condutividade térmica (k_f).

3.1.2 Balanço de Energia da Matriz

O balanço de energia para a matriz regenerativa é ilustrado na Fig. 3.3, pode ser representado por:

$$\frac{\partial U_s}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{Q}_{cond,s}}{\partial x} dx + \dot{Q}_{conv,f-s} + \dot{w}_{mag}$$
(31)

$$dU_s = (\rho_s A_c dx)(c_s dT_s)$$
(32)

$$\dot{Q}_{cond,s} = -k_s A_c \frac{\partial T_s}{\partial x}$$
(33)

$$\dot{Q}_{conv,f-s} = hA_{HT}(T_f - T_s) \tag{34}$$

$$\dot{w}_{mag} = (\rho_s A_c dx) B \frac{\partial m}{\partial t}$$
(35)

Expandindo os termos, chega-se a:

$$hA_{c}a_{s}(T_{f} - T_{s}) + k_{eff}A_{c}(1 - \varepsilon)\frac{\partial^{2}T_{s}}{\partial x^{2}}$$
$$= (1 - \varepsilon)\rho_{s}T_{s}\left(\frac{\partial s_{mag}}{\partial B}\right)_{T}\frac{\partial B}{\partial t} + (1 - \varepsilon)\rho_{s}c_{B_{s}}\frac{\partial T_{s}}{\partial t}$$
(36)





A geometria da matriz consiste de pequenas passagens que permitem que o fluido flua em contato com o material do regenerador. A geometria do regenerador é caracterizada pelo diâmetro hidráulico (d_h) , porosidade (ε) e área especifica. A matriz é caracterizada por uma condutividade térmica efetiva (k_{eff}) , que relaciona a troca de calor atual por condução axial com uma comparável através de uma peça sólida do

material, levando em consideração o efeito da dispersão. O tamanho do regenerador é especificado de acordo com seu comprimento (L) e área de seção transversal (A_c).

Diversos autores assumem que a densidade e condutividade térmica do material são independentes da temperatura. Quando se considera o gadolínio, estas propriedades de fato não possuem alterações significativas perto da temperatura ambiente. Por outro lado, o calor especifico do material magnético varia de forma significativa com a temperatura, e também com a magnetização, e não pode ser assumida constante. (Nielsen et al., 2010).

3.2 Implementações

3.2.1 Efeito Magnetocalórico

A fim de analisar a operação de um AMR, as propriedade magnéticas devem ser incluídas no modelo. A diferença de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) e a capacidade térmica especifica do sólido, são ambas escritas em função da temperatura e do campo magnético.

O efeito magnetocalórico pode ser implementado de duas formas. A forma mais simples e direta de incluir este efeito no modelo, é aplicar a mudança adiabática da temperatura do sólido durante o processo de magnetização e desmagnetização (Nielsen et al., 2011).

$$T_s = T_i + \Delta T_{ad}(T_i, H_i, H_e) \tag{37}$$

Outra forma, mais complexa de implementação, propõe uma mudança continua do campo magnético (geralmente é o caso em experimentos). Este método requer dados detalhados da magnetização e calor especifico em função da temperatura e campo magnético (Nielsen et a., 2011). Para expressar a energia associada ao material durante a magnetização ou desmagnetização, uma equação pode ser derivada das relações de Maxwell:

$$Q_{MCE} = -T_s \frac{\partial M}{\partial T} \mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} = -T_s \frac{\partial s_M}{\partial B} \mu_0 \frac{\partial H}{\partial t}$$
(38)

Nielsen et al. (2010) mostram em seus estudos que os resultados para a implementação do efeito magnetocalórico de ambas as formas apresentam resultados bastantes similares. Desta forma, o primeiro método será aqui aplicado a fim de simplificar o modelo.

3.2.2 Mudança do Campo Magnético

A mudança do campo magnético pode ser distinguida entre uma forma discreta e uma forma continua (Nielsen et al., 2011). Se o primeiro método é considerado, a inclusão do efeito magnetocalórico fica limitado à mudança discreta. A forma discreta será aplicada neste modelo, a fim de simplifica-lo, e é demonstrada na Fig. 3.4.

A maioria dos modelos negligenciam a dependência espacial do campo magnético, e assumem que a matriz está sujeita ao mesmo campo magnético em qualquer ponto. Alguns modelos também consideram a influência do campo desmagnetizando, que sofre influência tanto da geometria da matriz, propriedade e temperatura. O efeito da desmagnetização não é considerado neste modelo.

3.2.3 Fluxo do Fluido

Um fluido com escoamento periódico é assumido na maioria dos modelos numéricos de AMR (Nielsen et al., 2011). É de grande importância que a implementação do fluxo seja correta e hipóteses sejam feitas, tais como suas características (laminar ou turbulento, compressível ou incompressível, desenvolvido ou não, etc.) e sua representação, ou seja, se a mudança do fluxo pode ser representada por uma função discreta, uma curva ou qualquer perfil desenvolvido pelo aparato experimental.



Figura 3.413: Implementação do fluxo do fluido e do campo magnético em cada um dos processos (Petersen et al., 2007).

Diversos autores assumem um perfil de velocidade discreto em função do tempo, tal como o escoamento do fluido estando ou ligado ou desligado (Fig. 3.4). Outros porém assumem um método mais realista de fluxo continuo como uma curva em função do tempo. Para o presente modelo, será aplicado um perfil de velocidade discreto que, como argumentado por Nielsen (2010), é a melhor opção em casos de se avaliar um modelo de AMR, sem a influência de aparatos experimentais.

3.2.4 Efeito longitudinal da condução térmica

Este efeito possui grande influência em AMRs sob circunstancias geométricas e operacionais especificas (Nielsen et al., 2011). Exerce maior influência em regeneradores com comprimento relativamente pequeno e estrutura conectada ao longo da direção do fluxo, e/ou baixos valores de utilização. Este efeito também exerce grande influência em operações de baixa frequência.

É importante que seja considerado em operações de baixas vazões mássicas (baixo fator de utilização, Eq. 18) e ciclos de frequência baixa, uma vez que sob estas condições a transferência de calor por convecção é da mesma ordem da condução térmica.

Em meios porosos, a condução através da matriz é complexa e de difícil separação, assim como de se modelar independentemente (Nielsen et al., 2011). Desta forma, a matriz e o fluido são modelados como uma entidade só levando em consideração o efeito longitudinal da condução térmica, expressa por k_{eff} . Este termo simplifica a equação do fluido, assim como estabiliza a solução numérica. O cálculo de k_{eff} possui um termo de dispersão térmica, D^d , e um termo de condutividade estática, k_{static} . Dispersão térmica é um fenômeno complexo que deve ser entendido como a condução térmica devido à mistura hidrodinâmica no fluido. A mistura ocorre devido à geometria do sólido (Nielsen et al., 2011).

3.2.5 Efeito da Dissipação Viscosa

A dissipação viscosa no fluido é uma degradação irreversível de energia em calor, e pode ter seus impactos na análise do regenerador. Seu valor geralmente é baixo o suficiente para que seja desconsiderada, de forma a superestimar o COP (Fig. 3.5). Entretanto, à medida que o tamanho dos regeneradores é menor e que operam em frequências cada vez mais altas, a dissipação viscosa pode ter valores altos e se tornar significante para diversas configurações de regeneradores ou condições de operação (Nielsen et al., 2011).



Figura 3.5: COP em função da utilização, dadas diferentes considerações (Nielsen et al., 2011).

3.2.6 Perdas de Calor

Maioria dos modelos de um AMR, inclusive este, considera perfeito isolamento com ambiente, assim como também ignora interações térmicas com o envolto do regenerador. Perdas parasitas devido a gradientes de temperatura entre regenerador e o ambiente são desconsideradas (Nielsen et al., 2011). Este tipo de perda pode representar um mecanismo de perdas significantes para o AMR.

3.2.7 COP e Potências

O COP do sistema é definido como a razão entre a capacidade frigorifica e a potência necessária para movimentar o mesmo. Neste trabalho será considerado o COP correspondente à Eq. (23), pois não se dispõe de dados exatos correspondentes à potência de entrada do sistema considerado. Então, este COP representaria uma melhor aproximação para o modelo em questão.

O cálculo da potência necessária para o bombeamento do fluído é feito mediante o cálculo da queda de pressão através da matriz. Ela pode ser calculada utilizando a correlação de Ergun (1952) para uma matriz preenchida por esferas:

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_f u_D}{D_p^2} + 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f u_D^2}{D_p}$$
(39)

A potência de bombeamento (\dot{W}_B) é calculada com base na viscosidade do fluido de trabalho (\dot{W}_{visc}) através das matrizes do regenerador, assumindo também uma eficiência para a bomba de 0,7 (Cadena et al., 2015):

$$\dot{W}_{visc} = \frac{\dot{m}}{\rho_f} \Delta p \tag{40}$$

$$\dot{W}_{Bomba} = \frac{\dot{W}_{visc}}{\eta_{Bomba}} \tag{41}$$

35

3.2.8 Efeito da desmagnetização

Um material magnético pode possuir um campo magnético interno altamente não homogêneo, mesmo com um campo magnético sendo aplicado homogeneamente (Nielsen et al., 2011). Este efeito é conhecido como desmagnetização geométrica. O campo magnético interno pode se reduzir a valores pequenos, dependendo da temperatura da amostra, sua geometria e a direção e magnitude do campo magnético aplicado.

Este efeito enfatiza a natureza não linear do problema da desmagnetização, o que torna complexa a sua implementação (Nielsen et al., 2011). Não foi implementado o efeito da desmagnetização para este modelo.

3.3 Solução Numérica

Para a solução do modelo matemático, foi empregado o método de diferenças finitas, utilizando uma solução implícita. Nielsen et al.(2011) fizeram uma revisão de diversos modelos que foram desenvolvidos por diversos outros autores. Segundo os critérios apresentados nesta revisão, foi desenvolvida a solução de um modelo unidimensional, seguindo os modelos apresentados por Engelbrecht et al. (2005) e Aprea et al. (2010).

Como demonstrado anteriormente, tem-se as duas equações referente ao balanços de energia do fluido (Eq. 30) e do sólido (Eq. 36):

$$\begin{pmatrix} \dot{m}c_f \frac{\partial T_f}{\partial x} + hA_c a_s (T_f - T_s) + \rho_f A_c \varepsilon c_f \frac{\partial T_f}{\partial t} = \left| \frac{f_f \dot{m}_f^3}{2\rho_f^2 A_c^2 d_h} \right| \\ hA_c a_s (T_f - T_s) + k_{eff} A_c (1 - \varepsilon) \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = (1 - \varepsilon) \rho_s T_s \left(\frac{\partial s_{mag}}{\partial B} \right)_T \frac{\partial B}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s c_{B_s} \frac{\partial T_s}{\partial t}$$

Condições iniciais e de contorno devem ser especificadas de forma que o modelo possa ser resolvido. Assume-se que o regenerador é adiabático em relação ao ambiente, e que o fluido entra no regenerador com a temperatura definida pelas saídas do regenerador (saída quente ou fria). A Tabela 2.1 ilustra as condições de contorno que usualmente são consideradas nesta operação (Nielsen et al., 2011):

Período	Saída Fria	Saída Quente
Cold Blow	$\partial T_f / \partial x = 0$	$T_f = T_H$
Hot Blow	$T_f = T_C$	$\partial T_f / \partial x = 0$

Tabela 3.1: Condições de contorno da operação do AMR.

No começo da simulação, se assume que o fluido e o material magnético possuem o mesmo perfil de temperatura através da matriz. Este perfil é definido, pelas temperaturas dos trocadores de calores, e dado por uma relação linear:

$$T_{f,m_i} = T_C - \frac{x}{L} (T_C - T_H)$$
 (42)

A simulação interage até que uma condição de regime permanente (isto é, de convergência numérica) seja atingida, nos limites de uma tolerância previamente estabelecida:

$$T_s(0,x) = T_s(\tau_{mag} + \tau_{HB} + \tau_{demag} + \tau_{CB}, x)$$
(43)

$$\delta = \max\left(erf\left(T_s(0,x) - T_s(\tau_{mag} + \tau_{HB} + \tau_{demag} + \tau_{CB},x)\right)\right)$$
(44)

Quando o modelo atinge o regime permanente, pode-se então calcular a taxa de calor de resfriamento e de rejeito:

$$\dot{Q}_{c} = \frac{1}{\tau_{total}} \int_{0}^{\tau_{HB}} \dot{m} c_{f} \left(T_{c} - T_{f}(0, t) \right) dt$$
(45)

$$\dot{Q}_{h} = \frac{1}{\tau_{total}} \int_{0}^{\tau_{CB}} \dot{m} c_{f} (T_{f}(L,t) - T_{h}) dt$$
(46)

O modelo é definido por duas equações diferenciais parciais, que devem ser resolvidas de forma acoplada. Foram utilizados os seguintes métodos de aproximação para resolve-las, segundo Lei (2007):

• Backward-time backward-space:

$$\frac{\partial T_{f,m}}{\partial t} + a \frac{\partial T_{f,s}}{\partial x} = 0 \rightarrow \frac{T_{f,s}}{m}^{n+1} - T_{f,s}}{\Delta t} + a \frac{T_{f,s}}{m}^{n+1} - T_{f,s}}{\Delta x}^{n+1} = 0$$
(47)

• Backward-time foward-space:

$$\frac{\partial T_{f,s}}{\partial t} + a \frac{\partial T_{f,s}}{\partial x} = 0 \rightarrow \frac{T_{f,s} {}^{n+1}_m - T_{f,s} {}^n_m}{\Delta t} + a \frac{T_{f,s} {}^{n+1}_m - T_{f,s} {}^{n+1}_m}{\Delta x} = 0$$
(48)

• Backward-time central-space:

$$\frac{\partial T_{f,s}}{\partial t} + a \frac{\partial^2 T_{f,s}}{\partial x^2} = 0 \to \frac{T_{f,s} {}_m^{n+1} - T_{f,s} {}_m^n}{\Delta t} + a \frac{T_{f,s} {}_{m+1}^{n+1} - 2T_{f,s} {}_m^{n+1} + T_{f,s} {}_{m-1}^{n+1}}{\Delta x^2}$$
(49)

Para a equação referente ao balanço de energia do fluído, o método de aproximação é definido pela a direção do fluxo de massa, em outras palavras, é definido pelo blow.

Durante o "cold blow", onde $\dot{m} > 0$,tem-se:

$$m_f c_f \frac{T_{f_m}^{n+1} - T_{f_m}^{n}}{\Delta t} + \dot{m} L c_f \frac{T_{f_m}^{n+1} - T_{f_m-1}^{n+1}}{\Delta x} = h A_{ht} \left(T_{s_m}^{n+1} - T_{f_m}^{n+1} \right) + \varphi$$
(50)

. .

Separando os termos, encontra-se:

$$\left(\frac{m_f c_f}{\Delta t} + \frac{\dot{m}Lc_f}{\Delta x} + hA_{ht}\right) T_f{}_m^{n+1} - \left(\frac{\dot{m}Lc_f}{\Delta x}\right) T_f{}_{m-1}^{n+1} - (hA_{ht}) T_s{}_m^{n+1}
= \left(\frac{m_f c_f}{\Delta t}\right) T_f{}_m^n + \varphi$$
(51)

Durante o "hot blow", onde $\dot{m} < 0$, tem-se:

$$m_f c_f \frac{T_{f_m}^{n+1} - T_{f_m}^n}{\Delta t} + \dot{m} L c_f \frac{T_{f_{m+1}}^{n+1} - T_{f_m}^{n+1}}{\Delta x} = h A_{ht} \left(T_{s_m}^{n+1} - T_{f_m}^{n+1} \right) + \varphi$$
(52)

Separando os termos, encontra-se:

$$-\left(\frac{\dot{m}Lc_f}{\Delta x}\right)T_{f_{m+1}}^{n+1} + \left(\frac{m_fc_f}{\Delta t} + \frac{\dot{m}Lc_f}{\Delta x} + hA_{ht}\right)T_{f_m}^{n+1} - (hA_{ht})T_{s_m}^{n+1}$$

$$= \left(\frac{m_fc_f}{\Delta t}\right)T_{f_m}^{n} + \varphi$$
(53)

Para a equação referente ao balanço de energia do sólido, foi utilizado o mesmo método de aproximação, uma vez que a equação não depende do fluxo de massa. Desta forma, tem-se:

$$m_{s}c_{B,s}\frac{T_{s_{m}}^{n+1}-T_{s_{m}}^{n}}{\Delta t}-V_{s}k_{eff}\frac{T_{s_{m+1}}^{n+1}-2T_{s_{m}}^{n+1}+T_{s_{n-1}}^{n+1}}{\Delta x^{2}}$$

$$=+hA_{ht}\left(T_{f_{m}}^{n+1}-T_{s_{m}}^{n+1}\right)$$
(54)

Separando os termos, encontra-se:

$$\left(\frac{V_{s}k_{eff}}{\Delta x^{2}}\right)T_{sm+1}^{n+1} - \left(\frac{m_{s}c_{B_{s}}}{\Delta t} + \frac{2V_{s}k_{eff}}{\Delta x^{2}} + hA_{ht}\right)T_{sm}^{n+1} + \left(\frac{V_{s}k_{eff}}{\Delta x^{2}}\right)T_{sm-1}^{n+1} - \left(hA_{ht}\right)T_{fm}^{n+1} = \left(\frac{m_{s}c_{B_{s}}}{\Delta t}\right)T_{sm}^{n}$$
(55)

3.4 Considerações de Modelo

Certas considerações devem ser feitas em um modelo de refrigerador magnético ativo, que também são utilizadas em regeneradores passivos:

 Não há mudança de fase do fluido. É uma suposição válida para aplicações em temperaturas perto da ambiente, onde água é utilizada como fluido de troca de calor (muitas das vezes misturadas à coolants).

- Fluido é incompressível, portanto não há compressão/expansão do fluido e não há oscilações de pressão durante os períodos de fluxo. O fluxo de massa não varia espacialmente dentro da matriz e a massa do fluido que entra é constante. Suposição válida para a maioria dos fluido utilizados para aplicações perto da temperatura ambiente.
- Não há vazamentos ou qualquer escapamento de fluido. É uma suposição simplificadora, uma vez que na prática, isto é quase impossível.
- O fluxo de fluido é unidimensional, não há má distribuição do mesmo.
- Magnetização e desmagnetização são processos reversíveis, e não se consideram efeitos de histerese.
- Troca de calor devido à radiação é negligenciada no regenerador, quando comparada com as trocas devido à convecção e condução. É uma boa aproximação quando se leva em consideração aplicações em temperaturas perto da ambiente.
- A geometria da matriz é uniforme, não há gradientes espaciais das características da matriz, tais como: diâmetro hidráulico, massa, porosidade, etc.

3.5 Correlações

Diversos parâmetros são considerados para o emprego do modelo, e eles são calculados mediante diversas correlações.

O coeficiente convecção térmica entre sólido e fluido, é definido por:

$$h = \frac{Nu \, k_f}{D_h} \tag{56}$$

O número de Nusselt é calculado para uma matriz preenchida com esferas. A correlação utilizada foi defina por Wakao & Kaguei (1982):

$$Nu = 2 + 1.1 \, Re^{0.6} Pr^{\frac{1}{3}} \tag{57}$$

O número de Reynolds é baseado no diâmetro da esfera:

$$Re = \frac{u_D D_p \rho_f}{\mu_f \varepsilon} \tag{58}$$

E o número de Prandtl é dado por:

$$\Pr = \frac{c_f \mu_f}{k_f} \tag{59}$$

O diâmetro hidráulico para uma matriz preenchida com esferas é dada por:

$$D_h = 4\frac{A_c}{P_w} = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon D_p}{(1-\varepsilon)}$$
(60)

O coeficiente de fricção pode ser rearranjado em termos do número de Reynolds como sugerido por Kaviany (1965):

$$f_f = \frac{360(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 Re} + 3.6 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}$$
(61)

A condução total axial de uma matriz regenerativa é dada em função da dispersão e da condutividade térmica estática efetiva. Como descrito por Kaviany (1995), a condutividade efetiva total pode ser expressa por:

$$k_{eff} = k_{static} + k_f D^d \tag{62}$$

Hadley (1986) apresenta uma correlação para a condutividade estática do fluido em uma estrutura porosa:

$$k_{static} = k_f \left[(1-\alpha) \frac{\varepsilon f_0 + \frac{k_r}{k_f} (1-\varepsilon f_0)}{1-\varepsilon (1-f_0) + \frac{k_r}{k_f} \varepsilon (1-f_0)} + \alpha_0 \frac{2\left(\frac{k_r}{k_f}\right)^2 (1-\varepsilon) + (1+2\varepsilon)\frac{k_r}{k_f}}{(2+\varepsilon)\frac{k_r}{k_f} + 1+\varepsilon} \right]$$
(63)

$$f_0 = 0.8 + 0.1\varepsilon$$
 (64)

$$\begin{cases} \log \alpha_0 = -4,898\varepsilon, & 0 \le \varepsilon \le 0,0827\\ \log \alpha_0 = -0,405 - 3,154(\varepsilon - 0,0827), & 0,0827 \le \varepsilon \le 0,298\\ \log \alpha_0 = -1,084 - 6,778(\varepsilon - 0,298), & 0,298 \le \varepsilon \le 0,580 \end{cases}$$
(65)

Um modelo teórico para a dispersão em uma matriz preenchida por esferas uniformemente distribuída é apresentada por Kaviany (1995):

$$D^d = \varepsilon \frac{3}{4} P e_f \tag{66}$$

$$Pe = Re Pr \tag{67}$$

4. Resultados/Discussão

4.1 Análise do Modelo

A partir das considerações feitas no capítulo 3, foi escrita uma rotina no software Matlab R2017b. Os processos da simulação são descritos na Fig. 4.1.



Figura 4.1: Processos envolvidos na simulação do sistema.

O dispositivo considerado se baseia no proposto por Aprea et al. (2010), no qual o regenerador é disposto entre dois trocadores de calor, um frio à temperatura T_C e um quente, T_H , e um dispositivo capaz de distribuir o fluxo (Fig. 4.2).



Figura 4.214: Configuração de um Refrigerador Magnético (Aprea et al., 2010).

A rotina consiste na solução das Eqs. (30) e (36), de forma acoplada, através de uma malha de nós. Os dados utilizados referentes ao efeito magnetocalórico foram retirados de Risser et al. (2012). Para determinar a quantidade de nós espaciais, foi feita uma avaliação da variação do COP com a quantidade de nós espaciais, como demonstrado na Fig. 4.3:



Figura 4.3: COP em função dos nos espaciais.

Chegou-se à conclusão, que para as futuras análises, um número de 70 nós espaciais seria o suficiente para se ter uma resposta razoável. Considerou-se suficiente uma quantidade de 1000 nós temporais. Os intervalos entre os nós espaciais e temporais são descritos como:

$$\Delta x = \frac{L}{N} \tag{68}$$

$$\Delta t = \frac{\tau}{T} \tag{69}$$

Certas análises serão feitas em função do comprimento adimensional do regenerador, que é dado por:

$$l = \frac{\Delta x}{L} \tag{70}$$

Por fim, estipulou-se uma tolerância de 10^{-5} , para que se atinja uma condição de convergência. Para a análise do sistema, um caso padrão foi determinado, e seus parâmetros são apresentados nas Tabelas 3.1 a 3.3:

Densidade	998 kg/m³
Calor específico	4182 J/kg K
Viscosidade dinâmica	0,001 kg/m s
Condutividade térmica	0,591 W/m K

Tabela 4.1: Propriedades do fluído de trabalho (água).

Densidade	7901 kg/m³
Calor específico	270 J/kg K
Condutividade térmica	11 W/m K

Tabela 4.2: Propriedades do sólido (gadolínio).

Diâmetro da esfera	600 µm
Porosidade	0,36
Diâmetro do regenerador	0,045 m
Comprimento do regenerador	0,225 m
Tempo de operação do blows	2,0 s
Intensidade do campo magnético	2 T
Fluxo de massa	0,020 kg/s
Temperatura do trocador de calor	300 K
quente	
Temperatura do trocador de calor frio	285 K

Tabela 4.3: Propriedades do regenerador e condições de operação.

Uma primeira análise é feita para o comportamento do perfil de temperatura ao longo do regenerador, em cada um dos processos envolvidos.



Figura. 4.4: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de magnetização para o caso padrão.



Figura. 4.515: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "cold blow" para o caso padrão.



Figura. 4.6: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de desmagnetização para o caso padrão.





As Figs. 4.4 a 4.7 demonstram o comportamento do perfil de temperatura do regenerador durante os processos no último ciclo do AMR, onde a linha pontilhada azul representa o estado no começo do processo, e a laranja sólida no final do processo. Os processos de magnetização e desmagnetização demonstram apenas o incremento e decréscimo de temperatura adiabática envolvido no processo em função da temperatura inicial e campo magnético aplicado. Os processos de "cold blow" e "hot blow" demonstram o resfriamento e o aquecimento do regenerador, com as maiores variações de temperatura na metade do comprimento do regenerador.

É possível observar que, no processo de magnetização e desmagnetização, as maiores diferenças de temperatura ocorrem perto da temperatura de Curie do material, em torno de 292 K. Durante o "cold blow", a temperatura do sólido na saída está acima da temperatura determinada pelo trocador de calor quente (T_H), enquanto que, durante o "hot blow", a temperatura está abaixo da temperatura determinada pelo outro trocador (T_c).

Em seguida se investigam as diferenças de temperaturas nas saídas do regenerador, tanto para o sólido quanto para o fluido.



Figura. 4.8: Diferença de temperatura das saídas do regenerador durante os processos de "cold blow" e "hot blow", em função da vazão mássica para o caso padrão.

Mantendo uma frequência de operação constante e alterando a vazão mássica, uma quantidade maior de fluido atravessa o regenerador por unidade de tempo. Desta forma, a diferença de temperatura nas saídas (fria e quente) do regenerador decresce (Fig. 4.8). Percebe-se que o processo de "hot blow" é mais sensível ao acréscimo da vazão mássica.



Figura. 4.917: Temperatura média nas saídas do regenerador em função da vazão mássica para o caso padrão.

À medida que o fator de utilização aumenta, as temperaturas médias de saídas do regenerador tendem a se aproximar cada vez mais das temperaturas dos trocadores de calor quente (T_H) e frio (T_C). Nota-se que o comportamento da curva de "hot blow" tende a se aproximar de forma mais rápida (Fig. 4.9). Desta forma, prevê-se que, para altos valores de vazão mássica (ou fator de utilização), menores serão os valores para o COP, pois o trabalho envolvido no processo de magnetização, distribuição de fluxo e bombeamento, previsto pela Eq. (23) será maior.

O fator de utilização, descrito na Eq. (18), é vastamente utilizado neste estudo por ser um termo adimensional, que relaciona as capacidades térmicas tanto do sólido quanto do fluido. Desta forma, permite a análise da eficiência do regenerador, apresentando um valor ótimo de operação. Pela Eq. (18), se observa que o fator de utilização é diretamente proporcional à vazão mássica, e inversamente proporcional ao comprimento do regenerador.



Figura. 4.10: Coeficiente de Performance do sistema, em função do fator de utilização para o caso padrão.

O Coeficiente de Performance do regenerador é influenciado tanto pela vazão mássica quanto pelo comprimento do mesmo. Se observa pela Fig. 4.10, um primeiro aumento no valor do COP, seguido de um decréscimo à medida que o fator de utilização cresce, apresentando assim um máximo. Para baixos valores de vazão mássica, a troca de calor por condução do regenerador é de mesma ordem que a troca de calor por convecção. A medida que a vazão aumenta, a contribuição por condução se torna cada vez menor, porém as perdas referentes ao bombeamento se tornam cada vez maior. Desta forma, o valor de COP apresenta um ponto máximo, que segue de um continuo decaimento devido às perda por bombeamento.

Pequenos regeneradores possuem pouca área de troca de calor, que analogamente à analise anterior, a troca de calor por condução se torna da mesma ordem de grandeza que a troca por convecção. Uma vez que o regenerador aumenta seu comprimento, sua área de troca de calor se torna maior, junto do valor do COP, até um ponto em que o valor do COP começa a decair devido à queda de pressão (Eq. 39).



Figura. 4.11: Capacidade frigorífica do sistema, em função do fator de utilização para o caso padrão.

Segundo a Eq. (45), à medida que se aumenta a vazão mássica do sistema, maior deve ser a sua capacidade frigorífica. Porém, ao mesmo tempo que este parâmetro aumenta, a diferença de temperatura entre o fluido nas saídas do regenerador e os trocadores de calor é cada vez menor, como observado na Fig. 4.9.

Como demonstrado na Fig. 4.11, um mesmo valor de capacidade frigorífica pode ser encontrado para valores diferentes do fator de utilização, variando a vazão

mássica. Isto indica que existe um valor máximo de capacidade de frigorifica que pode ser alcançado, indicando a presença de um valor ótimo para a vazão mássica para as dadas condições. Se observa que a diferença de temperatura das saídas exerce uma maior influência para o comportamento da curva da Fig. 4.8, justificando a existência de um máximo. O fator de utilização é diretamente proporcional à vazão mássica, de forma que o ponto ótimo para a vazão mássica, corresponde ao fator de utilização ótimo.

Quando se varia o comprimento do regenerador, o comportamento é diferente, pois não apresenta um valor máximo. À medida que o comprimento cresce, a área de troca de calor também cresce, de forma que a capacidade frigorífica aumenta da mesma forma. Como o fator de utilização é inversamente proporcional ao comprimento do regenerador, pequenos valores do fator correspondem a maiores comprimentos do regenerador.



Figura. 4.1218: COP e Capacidade Frigorífica, em função da vazão mássica.



Figura. 4.1319: COP e Capacidade frigorífica, em função da razão de aspecto do regenerador.

As Figs. 4.12 e 4.13 deixam mais claras as análises feitas anteriormente. Elas ilustram como o COP e a capacidade frigorifica variam diretamente em relação aos parâmetros que foram alterados.

A Fig. 4.12 demonstra o COP e a capacidade frigorífica do regenerador em função da vazão mássica. Como o fator de utilização é diretamente proporcional à este parâmetro, é de se esperar um comportamento semelhante referente às curvas. Se observa também que o ponto ótimo tanto para o COP, quanto para a capacidade frigorífica são diferentes, apesar de serem próximos.

A Fig. 4.13 demonstra o COP e a capacidade frigorífica do regenerador em função da razão de aspecto do regenerador. O fator de utilização, como já explicitado, é inversamente proporcional à razão de aspecto. Então, é de se esperar resultados diferentes referentes às curvas (comportamento inverso).

É feita também uma análise do perfil de temperatura através do regenerador para diversos valores de vazão mássica (consequentemente, fatores de utilização também).



Figura. 4.1420: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "cold blow", para diferentes vazões mássicas.



Figura. 4.1521: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo de "hot blow", para diferentes vazões mássicas

Para valores baixos do fator de utilização, ou de vazão mássica, é possível observar um comportamento não comportado do perfil de temperatura do regenerador, devido ao efeito da condução térmica. A partir de um fator de utilização de 0,8 (ou 0.03 kg/s para vazão mássica), o perfil de temperatura tende a seguir uma tendência de comportamento.

Se constata pelas Figs. 4.14 e 4.15 que, para menores vazões mássicas, maior é a temperatura na saída durante o "hot blow", enquanto que para o "cold blow" as temperaturas são menores.

Mantendo-se um valor fixo para o fator de utilização, pode-se fazer uma análise do regenerador operando em diferentes frequências de operação. Para este tipo de análise, se estipulou um fator de utilização igual a 0,8, implicando diferentes valores para vazão mássica (maiores para as frequências de operação maiores).



Figura. 4.16: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo "cold blow", para diferentes frequências de operação.

Durante o "cold blow" (Fig. 4.16), para frequências maiores de operação, se observa que a temperatura de saída tende a crescer em relação à temperatura do trocador de calor (T_H), implicando uma maior quantidade de calor de rejeito (\dot{Q}_{rej}), e assim em um menor COP.



Figura 4.17: Perfil de temperatura ao longo do regenerador durante o processo "hot blow", para diferentes frequências de operação.

Durante o processo de "hot blow" (Fig. 4.17), se observa que, para frequências de operação maiores, a temperatura de saída se distancia cada vez mais da temperatura do trocador de calor (T_c), para valores superiores. Isto indica que em operações com frequência de operação maiores, para um fixado valor de fator de utilização, pode-se encontrar uma capacidade frigorifica menor. O comportamento das curvas para frequência de operação de 1,5 e 2,0 Hz apresentam um comportamento curioso devido aos altos valores de vazão mássica. Porém, não se sabe explicar o motivo de apresentarem tal curvatura.



Figura 4.18: Capacidade frigorífica em função do fator de utilização, para diferentes frequências de operação.

A Fig. 4.18 demonstra as capacidade frigorificas para diferentes valores de fator de utilização. Nota-se que os maiores valores de capacidades frigorífica estão associados aos maiores valores de operação de frequência, porém limitados a um menor domínio de fator de utilização. A imagem indica que a capacidade frigorífica máxima é associada a um fator de utilização, independente da frequência de operação. Isto indica que as capacidades frigoríficas máximas estão associadas a diferentes vazões mássicas, para as diferentes frequências de operação.



Figura 4.19: COP em função do fator de utilização, para diferentes frequências de operação.

A Fig. 4.19 exibe o COP do sistema para diferentes valores de fator de utilização. Se constata que para menores frequência de operação, encontra-se maiores valores para o COP. Maiores frequências de operação estão associadas a maiores vazões mássicas, quando se compara diretamente os fatores de utilização. Desta forma, a Fig. 4.17 sugere que para maiores frequências de operação, maiores estão associadas a maiores perdas por bombeamento e maiores perdas por irreversibilidade (dissipação viscosa), e assim menor o COP.

As Figs. 4.18 e 4.19 indicam que o sistema possui um fator de utilização ótimo para funcionamento. Também sugerem que, para este mesmo fator ótimo, para operações de frequência menor, o COP do sistema é superior aos demais, indicando menos perdas associadas ao funcionamento do sistema. Para operações de frequência maior, o sistema seria capaz de gerar mais capacidade frigorífica. Sob

estas condições, seria preferível trabalhar em frequência maiores pois a diferença entre os COPs não é tão significativa quanto a diferença de capacidade frigorificas.

A escolha do fator de utilização se mostrou um fator determinante para o funcionamento do sistema. Ele representa o balanço ideal entre a vazão mássica e diferença de temperatura das saídas do regenerador, dada as condições de operação, assim como um balanço ideal entre as capacidades térmicas do fluido e sólido. Para o caso padrão, o fator de utilização ótimo é aproximadamente 0,45. As curvas referentes às frequências de operação superiores a 0,5 Hz nas Figs. 4.16 e 4.17, são de fatores de utilização acima das ideais. Aproximando-as para o valor ótimo, seu comportamento tende ao mesmo do caso padrão. É importante notar que os valores ideais para o fator de utilização para as diferentes frequências de operação não são os mesmos, porém seus valores são próximos. Assim como o valor ótimo para se obter o COP máximo é diferente daquele para se obter uma capacidade frigorífica máxima.



Figura 4.20: Capacidade Frigorífica e COP em função da frequência de operação, sob condição do fator de utilização ótimo.



Figura 4.21: COP e capacidade frigorífica em função da frequência de operação, fixados um fator de utilização de 0,8.

A Fig. 4.20 demonstra a capacidade frigorífica e COP do sistema, quando estão com o fator de utilização próximos do ideal. Fica claro que aumentando a frequência de operação tem-se uma melhor capacidade frigorífica, com um leve decaimento do COP. A Fig. 4.21 demonstra os mesmos parâmetros para um fator de utilização de 0,8. Sob estas condições, não é vantajoso trabalhar em maiores frequências, uma vez que ambos os parâmetros tendem a decair a partir de uma certa frequência de operação. As Figs. 4.20 e 4.21 deixam clara a necessidade de se encontrar um fator de utilização ótimo, com o propósito de se operar nas melhores condições possíveis.

4.2 Comparação com Compressão de Vapor

Uma das propostas do projeto é a comparação direta entre a tecnologia de refrigeração magnética com a atual de compressão de vapor. Inicialmente foi proposta a criação de um modelo simples que pudesse fazer uma comparação com o modelo desenvolvido para refrigeração magnética. Porém, optou-se fazer uma comparação direta entre as tecnologias, em questão de capacidade frigorífica, tamanho e preço.

4.2.1 Capacidade Frigorifica

Para análise direta em uma aplicação em temperaturas próximas à ambiente, considerou-se uma unidade de ar condicionado convencional com capacidade de 12000 BTU/h. Os cálculos para o caso definido como padrão, cujos parâmetros se encontram nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, indicam que seria encontrada uma capacidade

frigorífica de 104,2 W (ou 356 BTU/h) para um COP de 2,48. Os resultados encontrados no modelo são muito baixos quando comparados com a tecnologia convencional de refrigeração por compressão de vapor. Para se ter uma ideia comparativa, seriam necessários 34 sistemas destes funcionando em paralelo, trabalhando de forma independente, para que se pudesse alcançar a mesma capacidade de refrigeração.

Dadas as análises feitas, uma solução para tornar este sistema algo mais próximo de um ar condicionado que utilizada compressão de vapor, seria um aumento da frequência de operação, mantendo o fator de utilização ótimo. Desta forma, podese observar um aumento na capacidade frigorifica do sistema, onde, para uma frequência de 2 Hz, chegou-se a 350 W (1194 BTU/h). Lembrando, que uma vez que se utiliza frequências de operação maiores, o sistema está sujeito a mais perdas. Sob estas condições, seriam necessários 10 sistemas ao invés de 34, o que significa uma grande redução de custos e tamanho.

Uma das formas de tornar o sistema mais efetivo, seria a consideração de um sistema rotativo, ao invés de reciprocante. Este tipo de sistema permite o desenvolvimento de carga frigorifica de forma constante, enquanto que, com o reciprocante, tem-se apenas durante com o "hot blow". Além disto, um sistema rotativo permite uma instalação de mais matrizes dentro do regenerador, aumentando a capacidade frigorifica do sistema. Porém, a complexidade do funcionamento do sistema torna-o mais trabalhoso, envolvendo mais componentes para seu funcionamento, representando mais fontes de perdas e trabalho envolvido para seu funcionamento.

O estudo tanto do material magnetocalórico quanto do fluido de troca de calor são de extrema importância, de forma que o uso do material certo possa melhorar a eficiência do sistema, e permitir um maior "temperature lift". Como já mencionado anteriormente, estudos têm sido realizados a fim de se encontrar um material que possua um efeito magnetocalórico superior ao do gadolínio, em temperaturas perto da ambiente, assim como estudos de materiais com fase de transição de primeira ordem. Da mesma forma, testes são realizados com outros fluidos de troca de calor, tais como: nitrogênio, hélio, água misturada com glicol, água misturada com coolants, etanol, glicerina, mercúrio e outros. A construção de um regenerador em camadas também é uma solução para uma melhor eficiência. Um regenerador construído em camadas consiste de matrizes com mais de um tipo de material magnetocalórico. Cada matriz é posta em um local ótimo do regenerador, de forma que ela opere perto de sua temperatura de Curie, operando com máximo efeito magnetocalórico. Transformar um regenerador em camadas permite que o sistema gere mais capacidade frigorífica dada uma quantidade do material sólido, quando comparado com regeneradores com matrizes de um material só (Engelbrecht et al., 2005).

4.2.2 Tamanho e Custo

Dados os parâmetros de entrada do sistema, seria preciso de um regenerador com 4,5 cm de diâmetro e 22,5 cm de comprimento. Seriam necessários 1,16 kg de gadolínio para que se possa reproduzir o caso descrito.

Realizando uma pesquisa de mercado, encontrou-se alguns valores para a compra de gadolínio. Os valores, segundo empresas que fazem a venda do gadolínio em diversas formas e purezas (Goodfellow50, 2017; Sigma-Aldrich, 2017), variam de R\$7.500 a R\$15.000,00 para 100 gramas. É possível concluir que dado os atuais preços para a compra do gadolínio, economicamente o sistema seria inviável, uma vez que para se ter uma capacidade frigorifica similar à tecnologia de compressão de vapor, seriam necessárias mais matrizes.

Como já mencionado, um refrigerador magnético é essencialmente composto de uma matriz regenerativa, um circuito magnético, e um sistema hidráulico. O acoplamento de todos estes elementos é complexo, e sua integração resulta em um dispositivo relativamente grande. Outros componentes envolvidos na construção do dispositivo seriam os trocadores de calor (que não foram modelados). Desta forma, a partir dos resultados adquiridos, para se ter um capacidade similar a um ar condicionado que utiliza a tecnologia de compressão de vapor, seriam precisos 34 ou 10 sistemas independentes. Conclui-se que, em questão de tamanho, a construção do dispositivo ocuparia muito espaço, tornando-se inviável para tal aplicação.

Em seu estudo, Cadena et al. (2015) construiu um aparato experimental para o refrigerador magnético. O aparato experimental construído é mais complexo do que o proposto aqui. É do tipo rotativo e possui mais dispositivos para seu funcionamento,

mas consegue ilustrar o tamanho de um real refrigerador magnético, como visto na Fig. 4.22.



Figura 4.22: Fotografia de um refrigerador magnético rotativo desenvolvido no Polo-UFSC, Cadena et al. (2015).

5. Conclusões

Um modelo unidimensional para a simulação de um AMR reciprocante foi desenvolvido. O modelo foi utilizado para análise do comportamento do regenerador em um sistema de refrigeração magnético. Foi analisado o perfil de temperatura através do regenerador, a diferença de temperatura entre as saídas, capacidade frigorífica e COP. Um caso padrão foi definido, determinando a geometria do regenerador e as condições de operação, e posteriormente uma análise foi feita alterando a vazão mássica e frequência de operação.

Estudos similares foram desenvolvidos a fim de investigar o comportamento de um refrigerador magnético ativo. Uma comparação direta com estes resultados é complexa de se fazer, pois são assumidos diferentes parâmetros para a simulação (geometria do regenerador, propriedades magnetocalóricas, fluidos de trabalho, etc). Porém, os resultados apresentados seguem as mesmas tendências destes mesmos estudos (TuŠek et al., 2011; Lionte et al., 2015; Shir et al., 2005; Li et al., 2006; Aprea et al., 2012).

Uma das principais propostas é a determinação da capacidade frigorífica do sistema. A Eq. (45) indica que, para maiores vazões mássicas, a capacidade frigorífica tende a crescer, porém é também definida pela temperatura na saída do regenerador durante o "hot blow". Observa-se, pela Fig. 4.9, que, para maiores vazões mássicas, a temperatura média na saída do regenerador tende a diminuir, influenciando o resultado da capacidade frigorifica. Desta forma, pela Fig. 4.11, a capacidade frigorífica apresenta um valor máximo para certo valor do fator de utilização, ou vazão mássica. É possível observar, também, que a frequência de operação tem um papel importante no sistema, onde diferentes frequências de operação produzem diferentes cargas frigoríficas dado um fator de utilização.

Outro objetivo deste estudo é a determinação do COP do sistema. O COP é descrito pela Eq. (23), e pela Fig. 4.10 se observa a presença de um máximo. Para baixos valores de vazão mássica, a troca de calor por condução é da mesma ordem da troca de calor por convecção, enquanto que, para maiores vazões mássicas, a troca de calor por convecção a ser mais dominante. O trabalho para o bombeamento do fluido e o efeito de perdas por irreversibilidade também possuem papel importante neste comportamento, uma vez que ambos são descritos em função deste parâmetro.

Da mesma forma que a capacidade frigorifica, o COP apresenta seu valor máximo para um fator de utilização ótimo, e também é influenciado pela frequência de operação. Sistemas que operam em frequências maiores, possuem maiores influências da dissipação viscosa, comportamento que pode ser observado na Fig. 4.17.

A comparação direta feita com a tecnologia de compressão de vapor sugere que a tecnologia de refrigeração magnética não é ideal para a aplicação proposta, na presente data. Os requerimentos econômicos são de elevado custo, assim como necessitaria de muito espaço para a construção.

O estudo de novos materiais para a substituição do gadolínio tem sido de extrema importância com a intenção de baratear o custo do sistema, assim como torná-lo mais eficaz. Desenvolvimento de novas arquiteturas para o sistema, assim como do regenerador, são de suma importância uma vez que se visa menos perdas e mais eficiência do mesmo. Refrigeradores magnéticos rotativos e regeneradores em camadas, são exemplos de implementações que tornam o sistema mais efetivo.

Apesar de seu grande potencial, a refrigeração magnética apresenta dificuldades frente ao custo, disponibilidade de material, tamanho e performance termo hidráulica (Cadena et al., 2015). Progresso tem sido feito frente às propriedades dos materiais, construção de protótipos e modelagem. Porém, ainda não existe um modelo ideal para representar o funcionamento desta tecnologia, de forma que diversos autores modelam diferentes tipos de refrigeradores com o propósito de encontrar um que seja o mais apropriado para a aplicação, principalmente à temperatura ambiente.

A compressão de vapor, por outro lado, chegou em um estágio de difícil aprimoramento, o que proporciona uma grande oportunidade para crescimento da refrigeração magnética. O desenvolvimento desta nova tecnologia, assim como sua competitividade com a atual tecnologia por compressão de vapor, é um investimento a longo prazo (Engelbrecht et al., 2005).

6. Trabalhos Futuros/Sugestões

Como discutido anteriormente, existem diversas formas que podem tornar o sistema mais eficiente. O modelo apresentado, é uma tentativa inicial de reproduzir um refrigerador magnético. Com o objetivo de aprimorar o modelo proposto, pode-se:

- Fazer um estudo mais detalhado da geometria do regenerador. Outras geometrias podem ser propostas, como por exemplo um regenerador preenchido de placas paralelas (Nielsen et al., 2010), ou um regenerador em camadas (Engelbrecht et al., 2005). O dimensionamento também pode ser investigado com o objetivo de se encontrar dimensões ótimas.
- Utilizar outros materiais para a simulação, tanto material magnetocalórico, quanto fluido de trabalho. O efeito magnetocalórico possui grande influência no funcionamento do dispositivo. Materiais que possuem este efeito mais acentuado perto da temperatura de Curie são mais indicados para uso. Fluido de trabalho também possui papel importante, são responsáveis pela troca de calor com a matriz, e também pelas perdas por dissipação viscosa.
- Desenvolver um refrigerador magnético rotativo. Este tipo de dispositivo tem se mostrado mais eficiente do que o reciprocante, e por isto tem sido cada vez mais estudado e desenvolvido por diversos autores.
- Realizar alterações nas considerações referentes ao campo magnético. Neste modelo foi considerado uma aplicação discreta, enquanto que uma contínua pode ser proposta. Além disto, considerar também o efeito da desmagnetização do regenerador. Desta forma, resultados mais próximos do real serão encontrados.

7. Referências

APREA, C.; MAIORINO, A. A flexible numerical model to study an active magnetic refrigerator for near room temperature applications. *Applied Energy* – v. 87, p. 2690-2698, 2010.

APREA, C; GRECO, A.; MAIORINO, A. Modelling an active magnetic refrigeration system: A comparison with different models of incompressible flow through a packed bed. *Applied Thermal Energy* – v. 36, p. 296-306, 2012.

ARNOLD, D.S.; TURA, A.; ROWE, A. Experimental analysis of a two-material active magnetic regenerator. *International Journal of Refrigeration* – v. 34, p. 178-191, 2010.

BANSAL, P.; VINEYARD, E., ABDELAZIZ, O. Status of not-in-kind refrigeration technologies for household space conditioning, water heating and food refrigeration. *International Journal of Sustainable Built Environment* – v. 1, p. 85-101, 2012.

BREY, W.; NELLIS, G.; KLEIN, S. Thermodynamic modelling of magnetic hysteresis in AMRR cycles. *Refrigeration* – v. 47, p. 85-97, 2014.

BRÜCK, E.; TEGUS, O.; LI, X.W.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. Magnetic refrigeration – towards room-temperature applications. *Physica B* – p. 431-437, 2003.

CADENA, J. A. L. *Desenvolvimento de um sistema de refrigeração magnética do tipo rotativo* – ph.D. Thesis – Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

DAN'KOV, S. Y.; TISHIN, A. M.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDENER JR., K. A. Magnetic phase transition and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical review B*, v. 57, p. 3478-3490, 1998.

DIKEOS, J. Development and Validation of an Active Magnetic Regenerator Refrigeration Cycle Simulation – Master Thesis – Queen's University, 2003.

EGOLF, P.W.; KITANOVSKI, A.; VUARNOZ, D.; DIEBOLD, M; An introduction to magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration* – v. 22, 2007.

ENGELBRECHT, K. A Numerical Model of an Active Magnetic Regenerator *Refrigeration System* – Master Thesis – University of Wisconsin-Madison, 2004.

FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J.S.; INGALE, B.; CONDE, A. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. *Annual Review of Materials Research* – v. 42, p. 305-342, 2012.

GÓMES, J. R.; GARCIA, R. F.; CATORIA, A. M. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – v. 17, p. 74-82, 2012.

KITANOVSKI, A.; EGOLF, P.W. Application of magnetic refrigeration and its assessment. *Journal of magnetism and Magnetic Materials* – v. 321, p. 77-781, 2009.

KITANOVSKI, A.; EGOLF, P. W. Thermodynamics of magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration* – v. 29, p. 3-21, 2006.

LEI, H. K. Finite Difference Schemes for PDEs – 2007.

LI, J.; NUMAZAWA, T.; MATSUMOTO, K; YANAGISAWA, Y.; NAKAGOME, H. A modelling study on the geometry of active magnetic regenerator. *Advances in Cryogenic Engineering, AIP Conf. Proc.* – v. 1434, p. 327-334, 2012.

LI, P.; GONG, M.; YAO, G.; WU, J.; A practical model for analysis of active magnetic regenerative refrigerators for room temperature applications. *International Journal of Refrigeration* – v. 29, p. 1259-1266, 2006.

LIONTE, S.; VASILE, C.; SIROUX, M. Numerical analysis of a reciprocating active magnetic regenerator. *Applied Thermal Engineering* – v. 75, p. 871-879, 2015.

NIELSEN, K.K. *Numerical modelling and analysis of the active magnetic regenerator.* Ph.D. Thesis – Technical University of Denmark, 2010.

NIELSEN, K. K.; TUŠEK, J.; ENGELBRECHT, K.; SCHOPFER, S.; KITANOVSKI, A.; BAHL, C. R. H.; SMITH, A.; PRYDS, N.; POREDOS, A. Review on numerical modelling of active magnetic regenerators for room temperature applications. *International Journal of Refrigeration* – v. 34, p. 603-616, 2011.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDER JR., K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – v. 200, p. 44-56, 1999.

PETERSEN, T. F. Numerical modelling and analysis of a room temperature magnetic refrigeration system. Ph.D. Thesis – Technical University of Denmark, 2007.

QIAN, S.; NASUTA, D.; RHOADS, A.; WANG, Y.; GENG, Y.; HWANG.; RADERMACHER.; TAKEUCHI, I. Not-in-kind cooling technologies: A quantitative comparison of refrigerant and system performance. *International Journal of Refrigeration* – v. 62, p. 177-192, 2016.

RISSER, M.; VASILE, C.; KEITH, B.; ENGEL, T.; MULLER, C. Construction of consistent magnetocaloric materials data for modelling magnetic refrigerators. *International Journal of Refrigeration* – v. 35, p. 459-467, 2012.

RUSSEK, S. L.; ZIMM, C. B. Potential for cost effective magnetocaloric air conditioning systems. *Internation Journal of Refrigeration* – v. 29, p. 1366-1373.

SHIR, F.; MAVRIPLIS, C.; BENNET, L. H.; TORRE, E. D. Analysis of room temperature magnetic regenerative refrigeration. *International Journal of Refrigeration* – v. 28, p. 616-627, 2005.

SIDDIKOV, B. M. *Numerical simulation of the active magnetic regenerative refrigerator.* Ph.D. Thesis – The University of Wisconsin-Milwaukee, 2001.

SCHIMIDT, F. W.; WILLMOTT, A. J. *Thermal Energy Storage and Regeneration.* United States of America: Hemisphere Publishing Corporation, 1981. p. 352.

SMITH, A.; BAHL, C.; BJØRK, R.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K.; PRYDS, N. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. *Advanced Energy Materials* – v. 2, p. 1288-1318, 2012.

TUŠEK, J.; KITANOVSKI, A.; PREBIL, I.; POREDOŠ, A. Dynamic operation of an active magnetic regenerator (AMR): Numerical optimization of a packed-bed AMR. *International Journal of Refrigeration* – v. 34, p. 1507-1517, 2011.

YU, B.F.; GAO, Q.; ZHANG, B.; MENG, Z. CHEN, Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration* – v. 26, p. 622-636, 2003.

ZIMM, C.; RUSSEK, S. Near room temperature magnetic refrigeration: the path to applications. *Proceedings in 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, 2009.

GOODFELLOW50. Disponível em :<<u>http://www.goodfellow.com/E/Gadolinium.html</u>> Acesso em: 03 de Dezembro de 2017.

SIGMAALDRICH.Disponívelem:<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=gadolinium&interface=All&N</th>=0&mode=partialmax&lang=pt®ion=BR&focus=product>Acessoem:03deDezembro de 2017.

65