

1 Introdução

A Refrigeração é a técnica de retirar energia em um processo. Existem na atualidade muitos métodos e tecnologias com o objetivo de melhorar a eficiência e, em consequência, diminuir o custo de produção nos processos de refrigeração. Existem também limitações para poder aplicar essas tecnologias: por exemplo, em uma indústria de derivados lácteos é necessário resfriar o leite rapidamente para evitar a sua degradação.

A dificuldade é que o projeto do sistema de refrigeração deve considerar que o horário de chegada do leite dos coletores é fixo. Este horário coincide com o que chamamos de “período de pico”, no qual o consumo de energia elétrica é alto e, por conseguinte, de custo elevado. A solução para este problema é adicionar uma outra tecnologia: armazenar o “frio” fora desse horário de pico (com custo de energia mas baixo) e utilizá-lo no período de pico ou quando seja necessário (corte da energia elétrica por exemplo). Esta tecnologia é chamada “termoacumulação” e surgiu há muito tempo atrás com a necessidade do homem de “armazenar energia”.

Tem-se, principalmente (dependendo da aplicação), armazenamento de calor sensível ou latente. Para os processos de termoacumulação geralmente é utilizada a água (líquida ou como gelo) ou soluções aquosas; isto, devido às suas propriedades termo-físicas valiosas: o calor latente elevado, propriedades estáveis, fácil disponibilidade, toxicidade nula e, finalmente, o baixo custo.

Porém, ao melhorar o processo de termoacumulação utilizando água, aparecem fenômenos, como por exemplo o “super-resfriamento”, motivo deste trabalho, em um estado termodinâmico metaestável no qual a água permanece líquida em temperaturas inferiores à de solidificação. Quando o super-resfriamento aparece, a água permanece em estado líquido metaestável e o

processo de termoacumulação não funciona como esperado. A última geração de termoacumulação utiliza cápsulas esféricas ou cilíndricas. O super-resfriamento é observado com maior frequência nestes sistemas e tem trazido consequências preocupantes.

1.1. Termoacumulação Encapsulada

A termoacumulação se aplica em sistemas de refrigeração e condicionamento de ar para evitar o consumo de energia elétrica no horário de pico e para reduzir a demanda calculada para a máxima carga térmica.

A Fig. 1 apresenta um exemplo do processo de termoacumulação. Pode-se observar que, no início, a potência instalada sem termoacumulação (pot_{ist}) é 1350 TR aproximadamente e o chiller ao longo do dia gera potência segundo a carga térmica (linha com quadrados). No processo de termoacumulação a potência térmica instalada ($pot_{i.c.t.}$), é reduzida para 750 TR aproximadamente (redução de 37%), além do que o equipamento funciona com 100% de potência (máxima eficiência) e é desligado no horário de pico (linha com círculos).

Voltando para a Fig. 1, A área azul é a energia gerada pelo chiller e que vai ser termoacumulada (Tanque por exemplo). A área em vermelho representa a energia que é gerada pelo chiller e vai atender à carga térmica. A área verde é a energia que foi armazenada e compensa a potencia gerada pelo chiller para atender à carga térmica.

Atualmente se desenvolvem sistemas de termoacumulação em cápsulas usando água como material de mudança de fase (MMF), podendo variar a geometria e volume (Fig. 2). Assim, com esta tecnologia, melhora-se o processo de transferência de calor (maior área de transferência de calor, menor resistência térmica, etc.) e pode-se modificar facilmente a capacidade do sistema aumentando ou diminuindo o número de cápsulas.

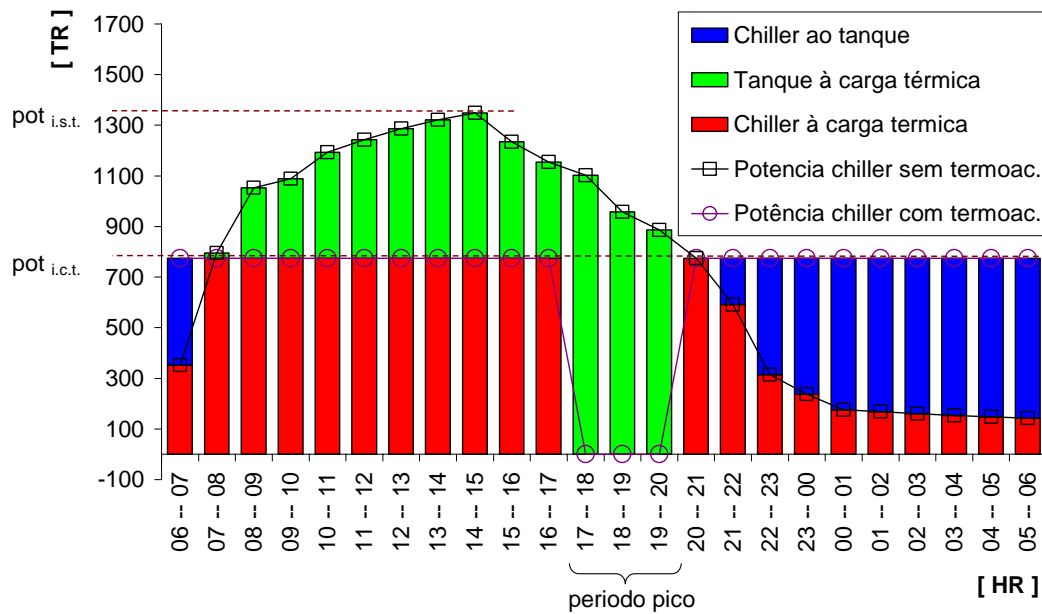


Figura 1. Diagrama geral do processo de termoacumulação.

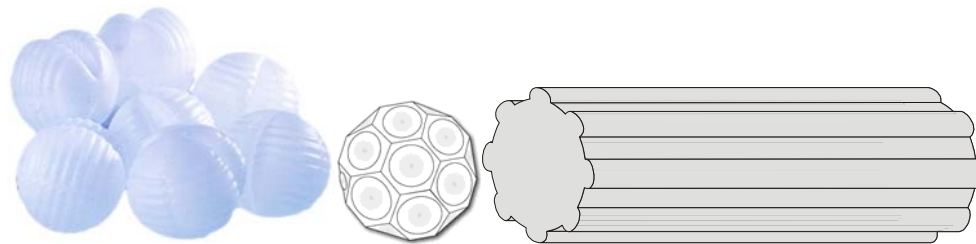


Figura 2. Modelo de cápsulas de termoacumulação, modelos das empresas TW Taiwan, cryogel e teap energy respectivamente.

1.2. Super-resfriamento

No processo de solidificação da água, sabemos que o arranjo da fase sólida é cristalino, significando que as moléculas são acomodadas em uma estrutura repetitiva. A formação do cristal é obtida quando, do movimento aleatório dos átomos, surge uma estrutura especial, com um nível adequado de energia para a formação de gelo. Neste processo (Fig. 3), é possível que a temperatura do material seja reduzida abaixo da temperatura de mudança de fase (T_m) sem formação de sólido. Este estado é termodinamicamente *metaestável* (líquido metaestável), onde a temperatura da água alcança valores abaixo que T_m , fenômeno conhecido por *super-resfriamento*, onde $(T_m - T_n)$ é chamado de *grau de super-resfriamento* (GSR). O estado metaestável finaliza quando a nucleação

acontece ($T=T_n$) e finos cristais de gelo dendrítico crescem na região da água super resfriada. Neste processo, calor latente liberado pelo gelo dendrítico é transferido para a água super resfriada. O final do crescimento, que ocorre em um breve espaço de tempo, se dá quando a temperatura da água (ou parte dela) na vizinhança do sólido retorna a T_m . Se o estado metaestável permanece no processo de termoacumulação, energia térmica pode só ser armazenada em forma de calor sensível, sendo prejudicial para o processo de termoacumulação

No processo de resfriamento da água em cápsulas, podem-se observar diferentes curvas características. Esta classificação foi realizada com base nos resultados experimentais deste trabalho. O motivo pelo qual se apresenta neste capítulo é meramente didático e os gráficos são para análise qualitativa.

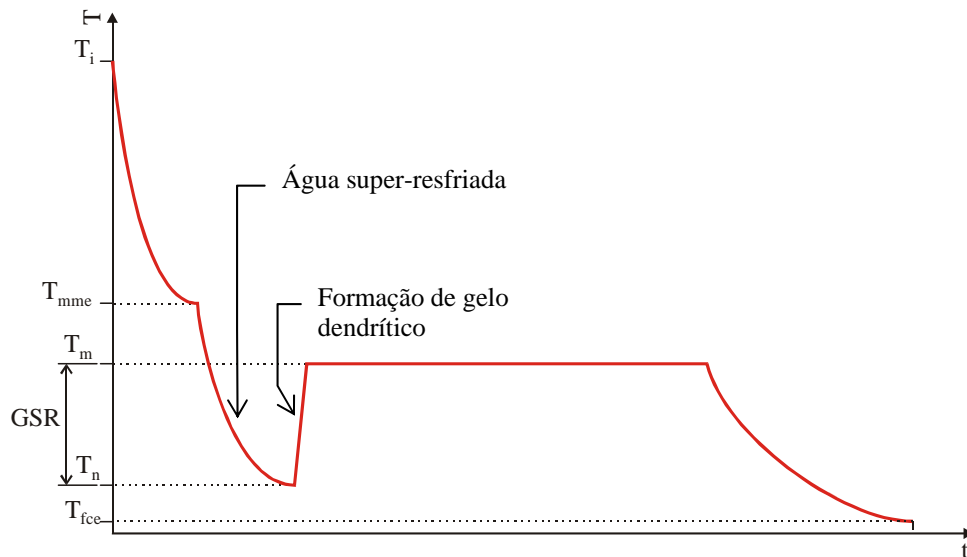


Figura 3. Diagrama de mudança de fase da água.

1.2.1. Água sem Super-resfriamento e com mudança de fase evidente

Pode-se observar, na Fig. 4, o processo de solidificação onde o MMF é resfriado passando pelo máximo de massa específica (a), sem super resfriar. A água atinge a temperatura de nucleação T_m (d) iniciando o processo de mudança de fase (e) até finalizar a solidificação (f), quando inicia o processo de armazenamento de calor sensível (g).

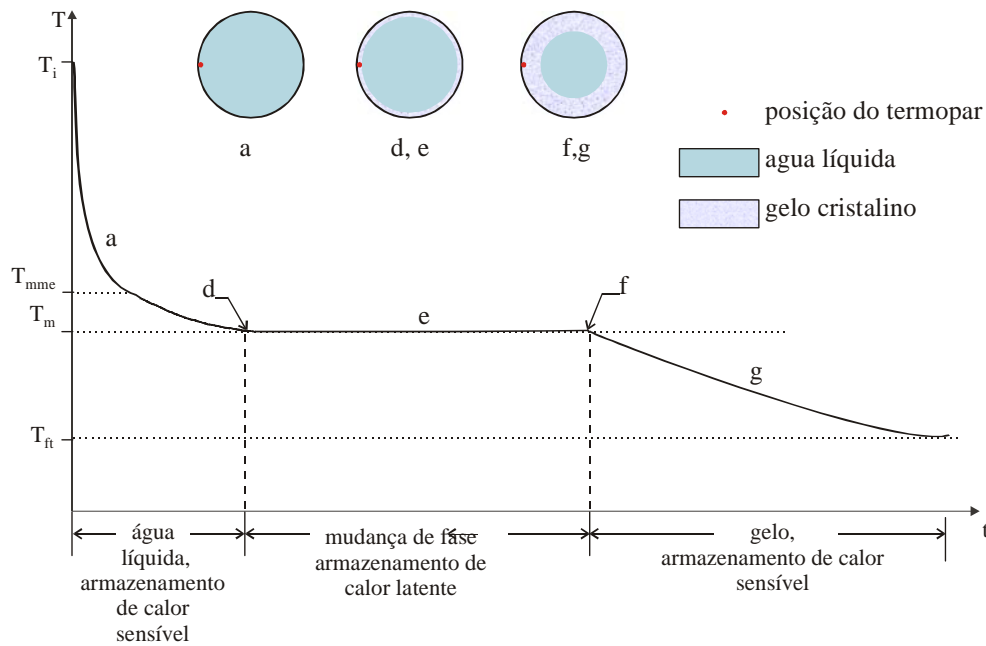


Figura 4. Água sem super-resfriamento e mudança de fase evidente.

1.2.2.

Água com super-resfriamento e mudança de fase evidente

O processo é mostrado na Fig. 5, pode-se observar que o fluido é resfriado passando pela temperatura de máximo de massa específica (T_{mme}) até atingir o grau de super-resfriamento. Em seguida a nucleação acontece dando início ao processo de solidificação.

Voltando Fig. 5, observamos que em “a” a água está em estado líquido estável, em (b) fica super resfriada, em (c) ocorre à formação de gelo dendrítico, em (d) se inicia a formação de gelo cristalino. A mudança de fase acontece ao longo da linha (e). A finalização da formação de gelo é em (f) e o armazenamento de calor sensível no gelo é em (g).

Na maioria das experiências realizadas foi observado este comportamento, e é semelhante ao apresentado por Che net al (1999).

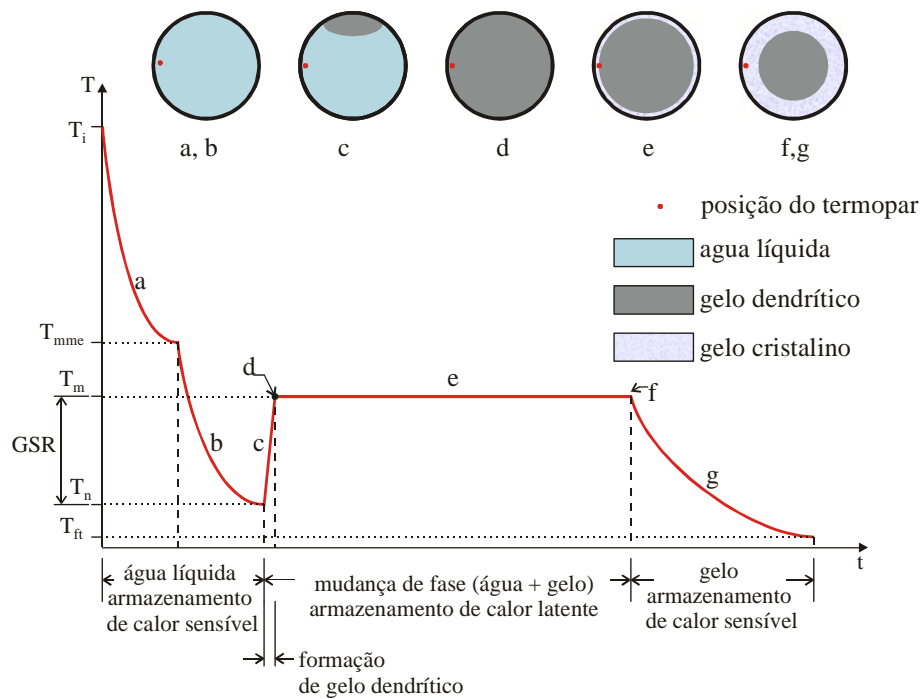


Figura 5. Super-resfriamento da água com mudança de fase evidente.

1.2.3. Água com super-resfriamento e mudança de fase não evidente

O processo é mostrado na Fig. 6. A diferença com relação ao item anterior é percebida quando o fluido atinge a temperatura de mudança de fase T_m . Neste instante, o fluido sofre uma mudança de fase não evidente (muito rápida). Isto significa a distribuição de temperaturas na cápsula, faz que o MMF mude de fase e ainda resta energia para descer rapidamente por baixo de T_m .

Este caso observado em determinadas experiências, representa uma contribuição relevante para a classificação do fenômeno de super-resfriamento, isto face à não ter sido observado em outros trabalhos.

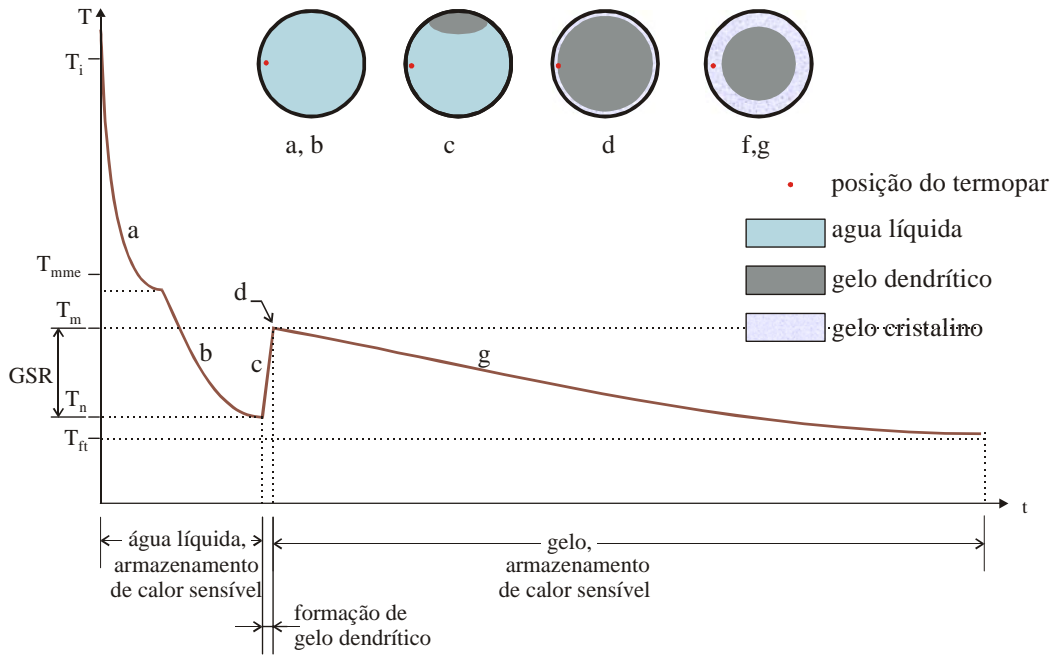


Figura 6. Super-resfriamento da água e mudança de fase não evidente.

1.2.4. Água com hiper resfriamento e mudança de fase não evidente

Este processo ocorre em condições mostradas na Fig. 7. Pode-se observar que no momento da finalização de formação de gelo dendrítico (d), a energia absorvida pelo líquido (liberada pelo gelo dendrítico) é tal que não atinge T_m . Isto é obtido quando se tem alto grau de super-resfriamento,. Este caso já foi mencionado na literatura (Kamal, 1996).

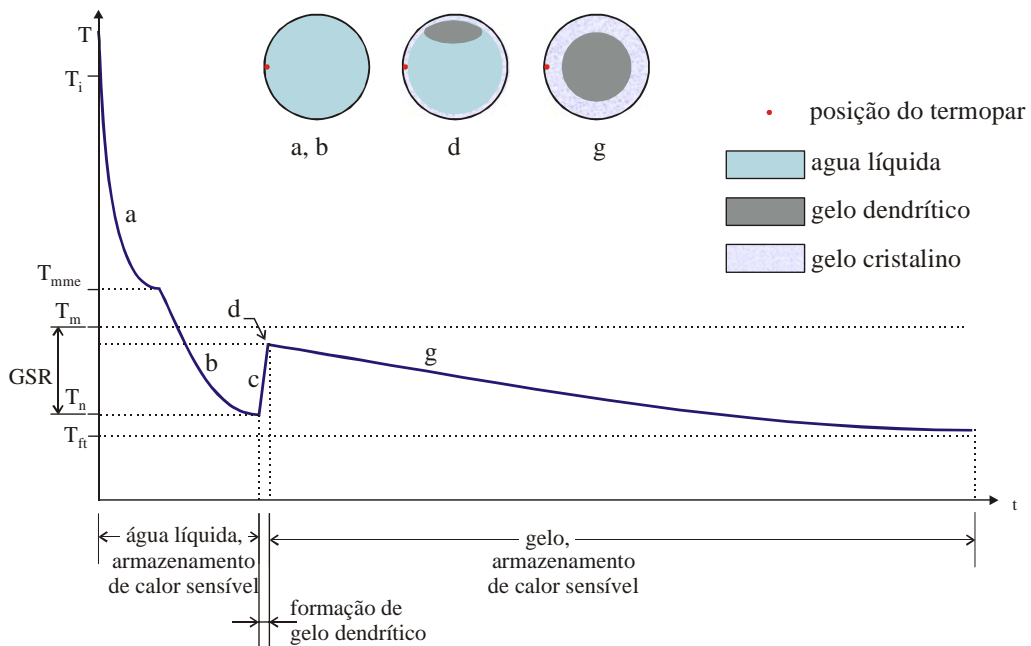


Figura 7. Água com hiper resfriamento e mudança de fase não evidente.

1.2.5. Água com super-resfriamento e sem mudança de fase

Este fenômeno, mostrado na Fig. 8, é o maior inconveniente que ocorre nos processos de termoacumulação. A temperatura da água desce, passa pelo ponto de máxima massa específica e logo atinge a temperatura de super-resfriamento. Em determinadas circunstâncias não acontece a nucleação e o fluido fica em equilíbrio térmico metaestável com uma temperatura perto do fluido de transferência (FT). Este FT é aquele que resfria a cápsula. A diferença entre o fluido nos estados (a) e (b), é de que em (a) o estado termodinâmico é estável e em (b) é metaestável.

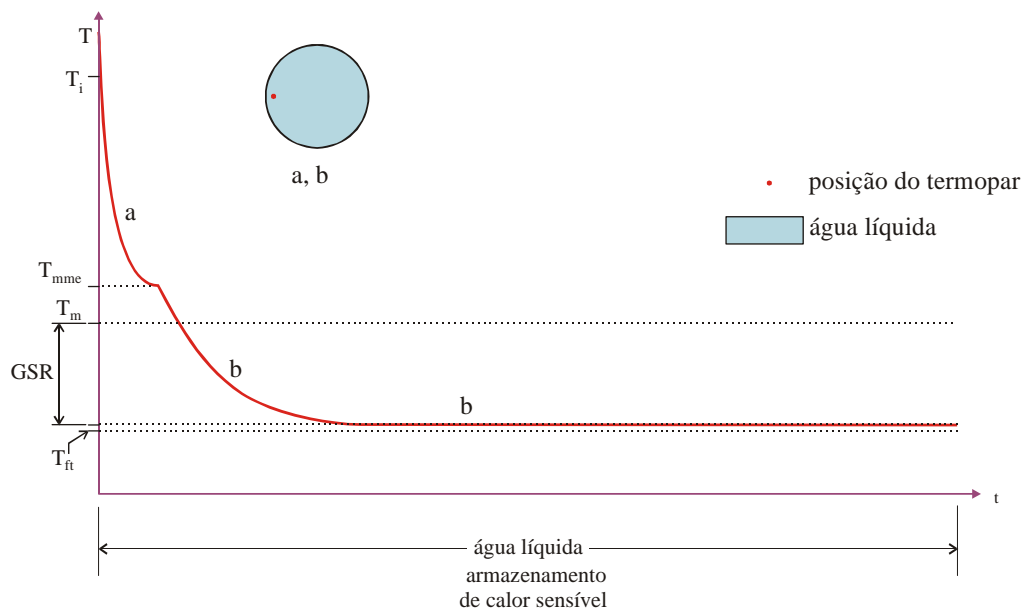


Figura 8. Água com super-resfriamento e sem mudança de fase.

1.2.6. Água com super-resfriamento duplo

Este caso se apresenta ocasionalmente. Como é mostrado na Fig. 9, a temperatura da água desce até atingir um grau de super-resfriamento (GSR') em (a'), e logo volta à T_m . Depois de um intervalo de tempo, a água volta a super-resfriar atingindo um grau de super-resfriamento "GSR" em "b". Após a formação de gelo dendrítico (c), a água inicia a mudança de fase (d) até finalizar a formação de gelo cristalino (f). A acumulação de calor sensível no sólido ocorre em (g). O fato da água voltar a T_m no primeiro super-resfriamento, sem solidificar, poderia ser explicado como o efeito da inversão da massa específica, isto quer dizer, quando o fluido nas vizinhanças fica na temperatura de máximo de massa

específica, ocorre uma homogeneização da temperatura ocasionada pela mistura do fluido, então a parte super resfriada, eleva sua temperatura até T_m .

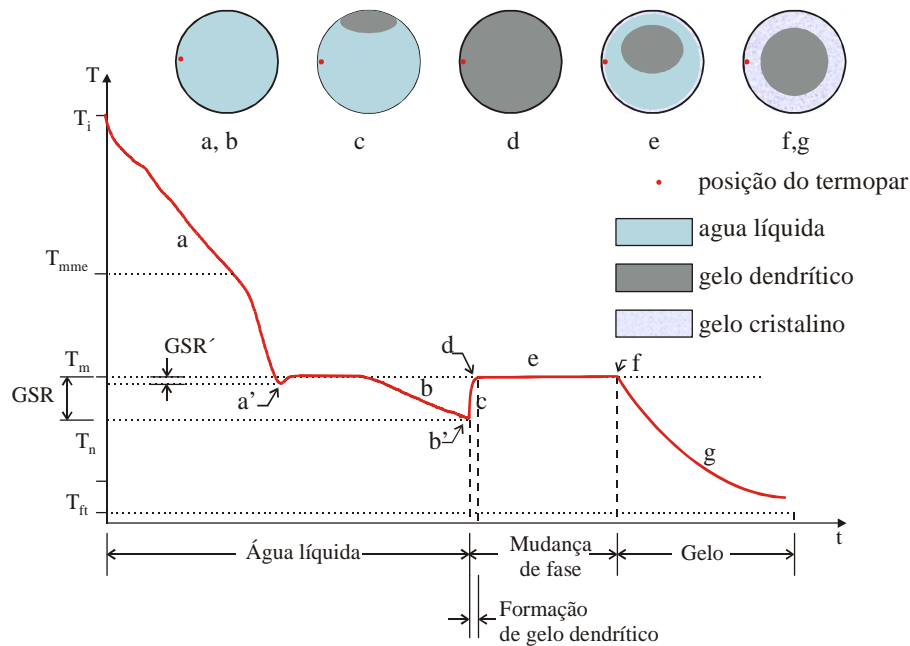


Figura 9. Água com super-resfriamento duplo.

1.2.7. Água com super-resfriamento e dissipação de dendritas

Na Fig. 10 pode-se observar uma situação especial no processo de super-resfriamento. Como em casos anteriores o MMF super-resfria e o processo de nucleação acontece com parte do MMF ainda está acima da T_m . Em seguida, face à variação de volume na mudança de fase, ocorre um processo advectivo e a posição ocupada originalmente por um fluido super-resfriado é ocupada por outro, cuja temperatura está acima da de mudança de fase T_m (d).

Ao longo do processo de resfriamento esta parte do fluido volta a T_m para continuar o processo de solidificação. Pode-se observar que o gelo dendrítico formado na nucleação desaparece (g) e o gelo formado é cristalino.

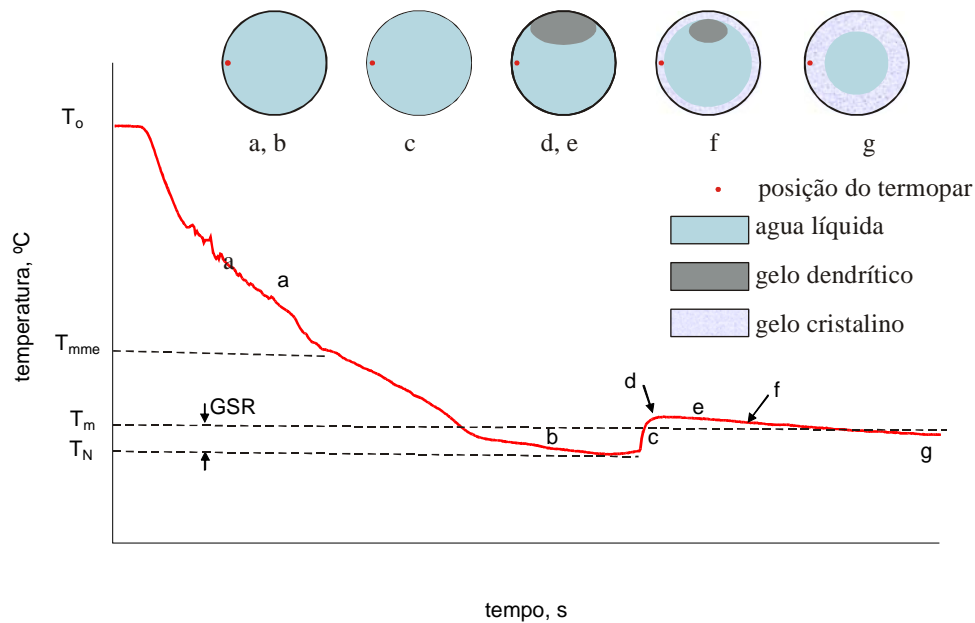


Figura 10. Água com super-resfriamento e dissolução das dendritas.

1.3. Introdução à Termodinâmica do líquido metaestável

A água à pressão atmosférica pode existir como líquido acima de 0°C , ponto chamado de solidificação ou congelamento. Porém, como já visto, a água pode ser super resfriada. O mesmo acontece para a água aquecida. O ponto de evaporação ocorre a 100°C , mas pode existir água líquida super aquecida.

O super-aquecimento e o super-resfriamento da água existem em estados de equilíbrio “precário” chamado equilíbrio metaestável. Na prática, a água líquida pode existir na faixa de -41 até 280°C (tendo casos de até 302°C).

Pode-se observar na Fig. 11 o diagrama P-T da água, onde:

- $a-b$ linha de equilíbrio sólido vapor. Pressão de vapor do sólido
- $b-c$ linha de equilíbrio líquido vapor. c é o ponto crítico. Pressão de saturação líquido vapor.
- $b-d$ linha de equilíbrio sólido líquido, b é o ponto triplo.

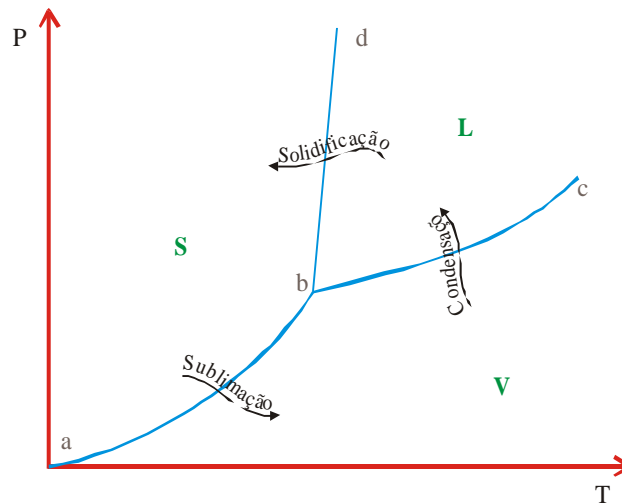


Figura 11. Diagrama pressão temperatura para uma substância pura.

Vibrações, impurezas, irregularidades na superfície da parede ativam a aparição de uma nova fase. Transições entre ab , bc , e bd , são acompanhadas por variações de volume e entropia descontínua. Isto é chamado de transições de fase de primeira ordem, então, a entropia S e o volume V são derivadas de primeira ordem da energia de Gibbs G :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \quad V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (1)$$

Onde T , P , N , são temperatura, pressão e número de moléculas no sistema respectivamente.

Então, por causa da entropia descontínua, efeitos de energia mensuráveis acompanham as transições de primeira ordem. Por exemplo, a evolução do calor durante a solidificação ou condensação.

No ponto crítico, a termodinâmica clássica admite que as diferenças entre os estados líquido e gasoso desaparecem, entre tanto, experiências indicam o contrário.

Na Fig. 12, pode-se observar o diagrama pressão e volume para uma substância pura tem-se que:

- b, b', b'' coexistência líquido, vapor e sólido, linha tripla.
- p, t coexistência sólido e líquido.

- r', r'' coexistência líquido e vapor
- e é o líquido estável.
- e', e'' líquido e vapor saturado na mesma pressão de e , e à temperatura T_2 .
- j, k são estados metaestáveis de uma fase obtida com o aquecimento isobárico e descompressão isotérmica respectivamente.

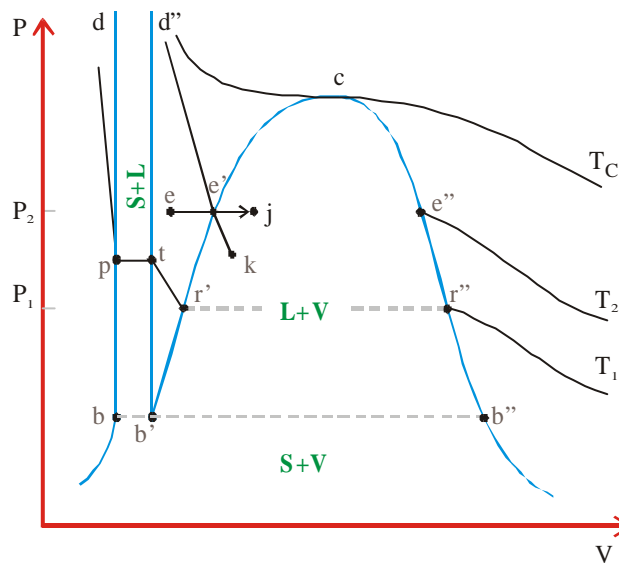


Figura 12. Diagrama pressão volume para uma substância pura. Debeneditti (1996).

A solidificação ou evaporação pode ser parcial ou total, dependendo das restrições externas (volume ou pressão constante). Logo, da fase de transição, se o líquido existe na região de coexistência das duas fases, é chamado de equilíbrio metaestável, o super-resfriamento ou superaquecimento são exemplos de tais equilíbrios.

Metaestabilidade é um conceito relativo: é preciso definir uma base como referência para definir a condição metaestável. Isto requer especificações das restrições externas. Por exemplo, na Fig. 13, o estado k é metaestável (líquido super aquecido). Pode terminar em vapor até o estado m , se a temperatura e pressão são impostas; ou, pode acabar em uma mistura parcial de líquido e vapor saturado, entre e' e e'' , se a temperatura e o volume total são impostos.

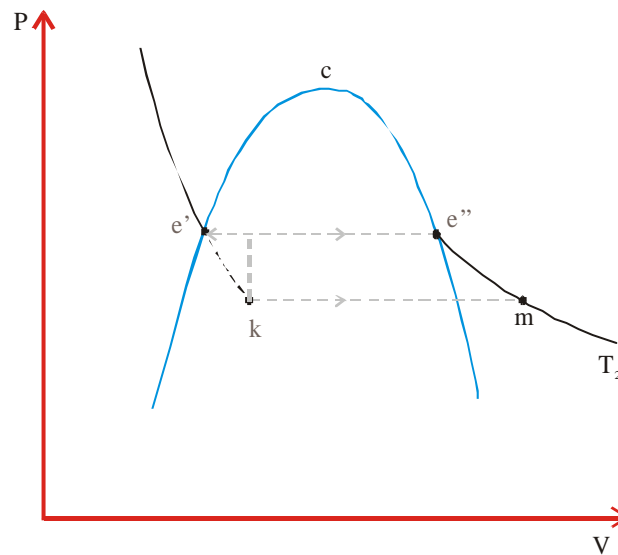


Figura 13. Diagrama Relaxação do líquido super aquecido k, Debenedetti (1996).

1.3.1. Super aquecimento e super-resfriamento da água no laboratório

Como já foi mencionado, em testes de laboratório, a água pode permanecer em estado líquido na faixa de -41 até 280°C . Já foi reportado casos de até 302°C . Podemos observar na Fig. 14 (Debenedetti, 1996), que a mais baixa temperatura de cristalização da água é de -92°C a 2 kbar de pressão. Para a pressão atmosférica obteve-se uma temperatura de cristalização de -41°C .

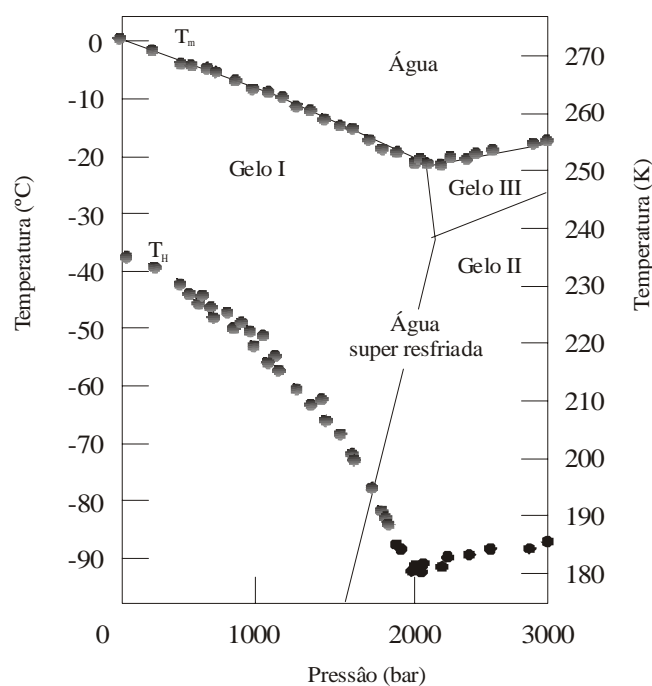


Figura 14. Temperaturas de cristalização para água super resfriada. Debenedetti, 1996.

No caso da água, as propriedades físicas sofrem anomalias ao passar pelo estado de super-resfriamento. As Figs 15, 16, e 17, mostram a compressibilidade isotérmica (K_T), o coeficiente de expansão isotérmica (α_p), e o calor específico a pressão constante (C_p) da água super resfriada à pressão atmosférica. Pode-se observar que o valor do C_p e do K_T aumentam consideravelmente e que o α_p diminui. Isto contrasta com a maior parte dos líquidos, onde a função decresce com o super-resfriamento. Estas anomalias são chamadas de Conjeturas do Limite da Estabilidade.

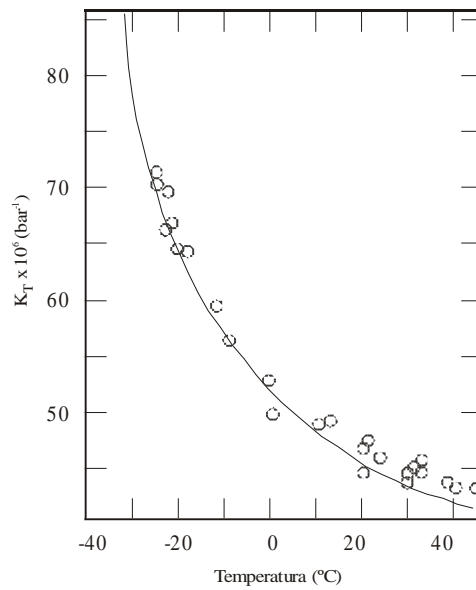


Figura 15. Compressibilidade isotérmica à pressão atmosférica da água super resfriada, Debenedetti, 1996.

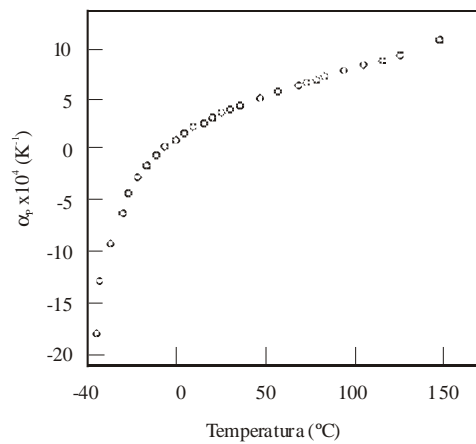


Figura 16. Coeficiente de expansão isotérmica à pressão atmosférica da água super resfriada, Debenedetti, 1996.

Uma correlação para o calor específico foi proposta por Tombari et al. (1999).

$$C_p = 0,044 \left(\frac{T}{222} - 1 \right)^{-2,5} + 74,3 \left[\frac{J}{mol K} \right] \quad (2)$$

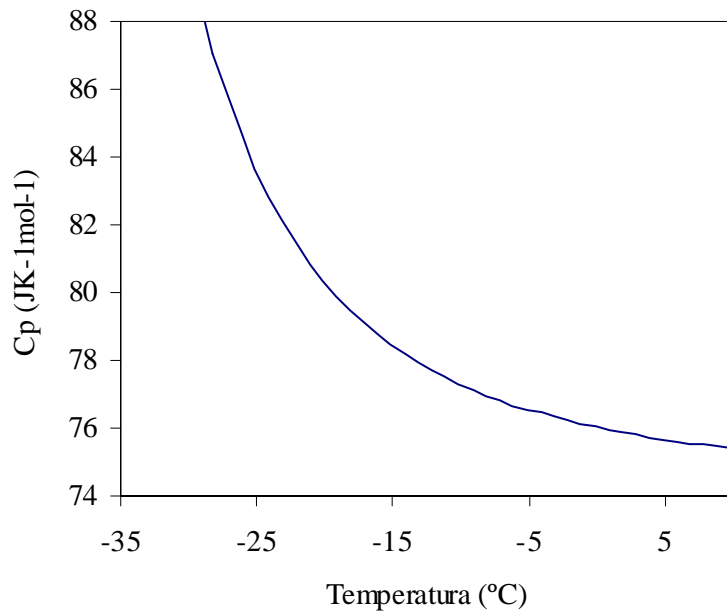


Figura 17. Calor específico da água super-resfriada a pressão atmosférica constante. Debenediti (1996).

1.4. Máximo de massa específica

A água é uma das substâncias que apresenta uma inversão na massa específica como função da temperatura, passando por um valor máximo em 3,98°C à pressão atmosférica. Na Fig. 18, pode-se observar a variação da massa específica da água em condições normais com mudança de fase à 0°C. Na Fig. 19, apresenta-se um “zoom” desta função contendo o máximo valor da massa específica da água no estado líquido. A correlação usada para o gráfico é de Bennacer *et al.* (1993) observados na equação (3) e usados para a fase líquida, e dados experimentais de Bejan (1993), para a fase sólida. Bennacer et al. (1993) propõe para a fase líquida estável:

$$\rho = \frac{b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4 + b_5T^5}{1 + b_6T} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (3)$$

Cheng et al. (1978) propuseram para a água metaestável:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 + \beta_3 T^3 + \beta_4 T^4 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (3)$$

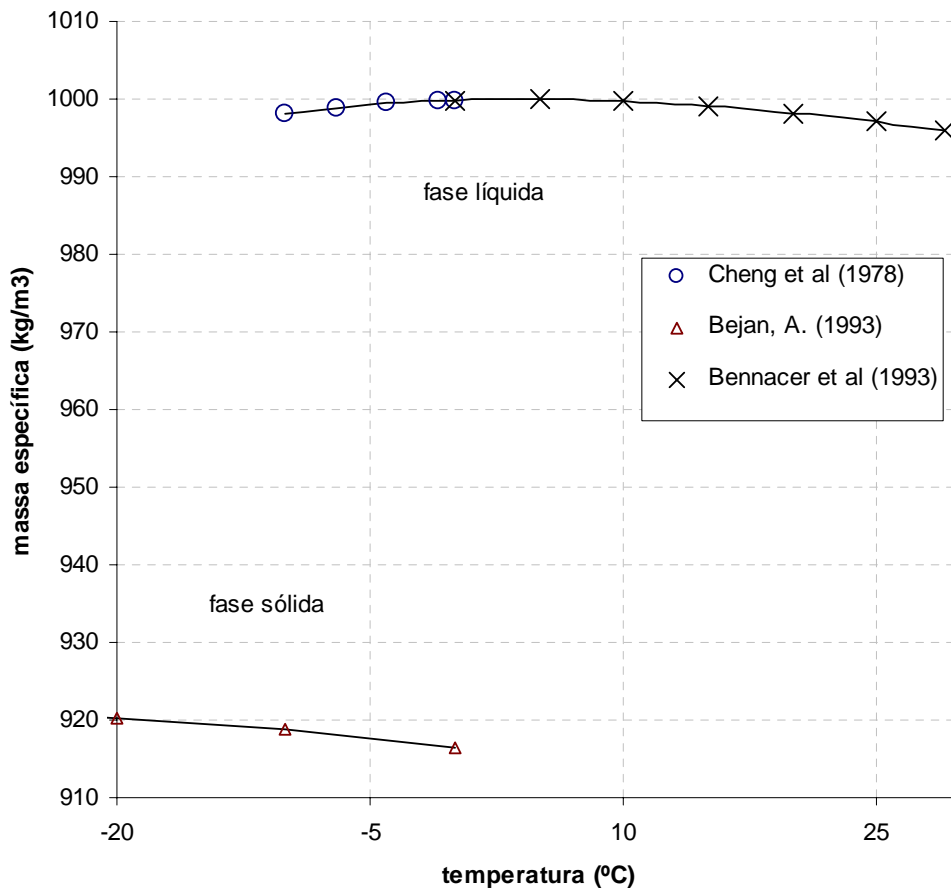


Figura 18. Massa específica da água à pressão atmosférica

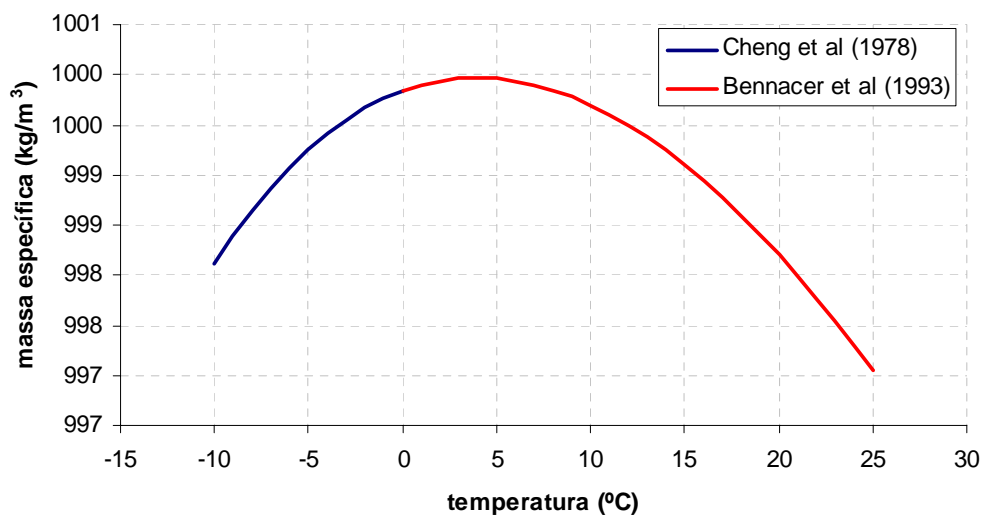


Figura 19. Máximo de massa específica da água líquida à pressão atmosférica

1.5. Pesquisa Bibliográfica

O super-resfriamento é um fenômeno que é estudado em diferentes áreas (refrigeração, medicina, biologia, etc.). Este trabalho se trata das aplicações nos processos de termoacumulação.

Os trabalhos publicados referentes deste tema, se caracterizam por ser estudos experimentais. As geometrias estudadas, na maioria dos casos, são formas aproximadas de cilindros (com a finalidade de absorver a variação do volume na solidificação do MMF).

Até a finalização deste trabalho, não se obteve referências de trabalhos que levem em conta o material da cápsula ou volume dela. Também as condições do fluido de transferência (que resfria a cápsula), não são bem controladas. Uma pesquisa foi realizada visando contemplar a bibliografia existente referente a este fenômeno.

Gilpin (1977), estudou a formação de gelo dendrítico em um tubo durante o processo de nucleação. Foi determinado que a extensão do crescimento de gelo dendrítico pode estar determinada pela distribuição de temperaturas dentro do tubo no instante da nucleação. Concluiu que, para diâmetros menores, é muito mais provável o bloqueio por gelo dendrítico que em diâmetros maiores. Isto é devido às diferenças de temperatura dentro de tubos maiores, que são grandes quando comparadas aos casos com diâmetros menores. Taxas de resfriamento menores fazem que o tubo seja exposto ao bloqueio por formação de gelo dendrítico. Em elevadas taxas de resfriamento, somente na parte superior, acontece o super-resfriamento. Neste caso não ocorre obstrução da seção transversal da tubulação. Finalmente, concluiu que o gelo dendrítico somente pode ser formado com água super resfriada.

Chen (1999), estudou o desempenho térmico e a queda de pressão de um sistema com termoacumulação encapsulada. O material para a cápsula foi o PVC e o MMF usado foi à água com adição de agentes nucleadores. Os parâmetros estudados foram à temperatura (do MMF e do FT), a vazão do FT, faixa de

nucleação do MMF, transferência de calor e queda de pressão no tanque. Os resultados obtidos indicam que energia em forma de calor latente pode ser armazenada quando a temperatura do FT for inferior à temperatura com 100 % de probabilidade de nucleação. Para baixas temperaturas e altas vazões do FT, também se obtém o mesmo efeito. Na Fig. 20, pode-se observar em (a) que a temperatura da água dentro da cápsula atinge estado de super-resfriamento com diferentes comportamentos, Tw1, Tw3, Tw5, representam as temperaturas para diferentes posições dentro da cápsula e no reservatório. Em (b), temos diferentes posições do FT na direção axial do tanque.

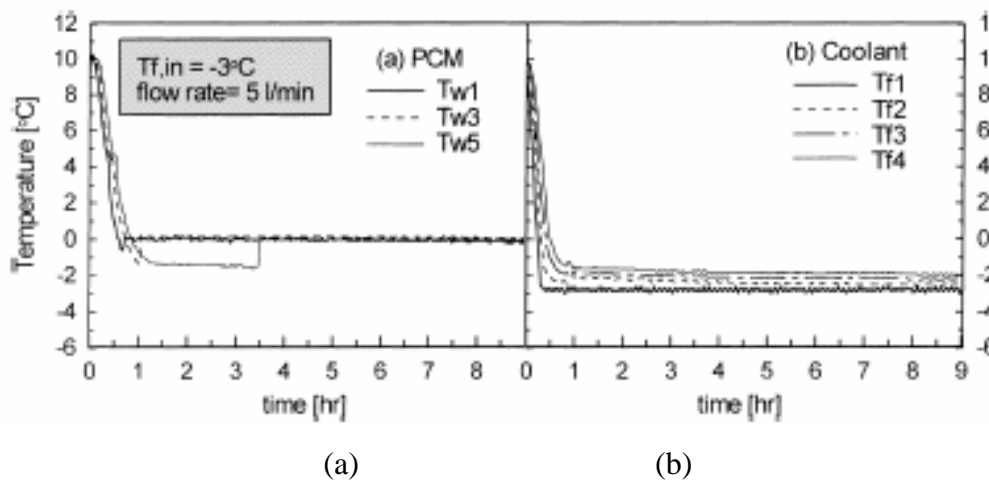


Figura 20. Variação da temperatura na direção axial do tanque para uma vazão do FCE de 5 l/min, (a) no MMF, (b) no FT. Chen (1999).

Chen (1999), estudou o fenômeno de super-resfriamento dentro de cápsulas cilíndricas com e sem adição de agentes nucleadores. Determinou as curvas de probabilidade de nucleação em função da temperatura do FT. Os resultados mostram que para baixas temperaturas do FT, a probabilidade de nucleação aumenta; com o aumento do volume da cápsula, aumenta também a temperatura de nucleação. Também mostra que a adição de agentes nucleadores como microplaquetas de ferro e iodeto de prata, pode melhorar o efeito de nucleação, e que esta adição melhora o coeficiente de desempenho do sistema de termoacumulação. Uma parte dos resultados é mostrada na Fig. 21. Pode-se observar a variação da probabilidade de nucleação da água pura (a) e a água com adição de iodeto de prata (b) em diferentes porcentagens.

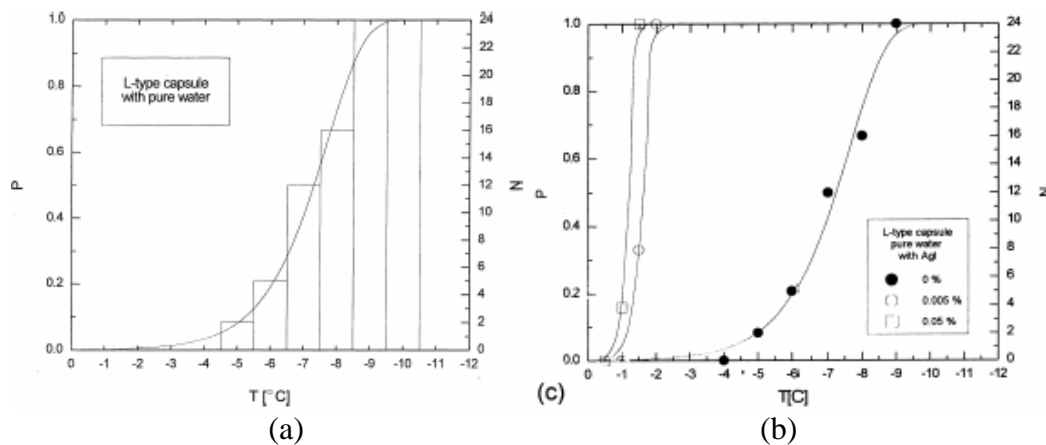


Figura 21. Probabilidade de nucleação da água. (a) água pura. (b) com adição de AgI. Chen (1999)

Okawa et al (2002), estudaram experimentalmente o processo de solidificação da água super resfriada em uma superfície plana metálica de ouro e cobre. Concluíram que a probabilidade de nucleação é independente da taxa de resfriamento, e que o grau médio de super-resfriamento e o logaritmo da taxa de resfriamento são linearmente proporcionais (Fig. 22).

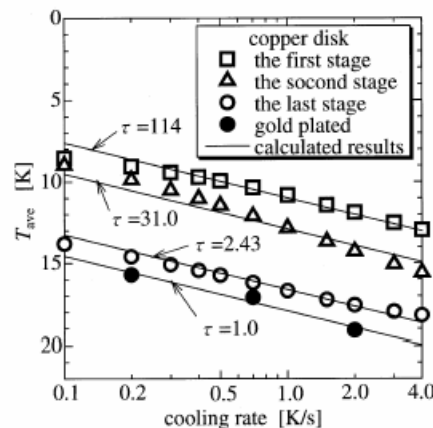


Figura 22. Relação entre o grau médio de super-resfriamento e a taxa de resfriamento. Okawa et al (2002).

Chen (1997) investiga o fenômeno de super-resfriamento e a probabilidade de nucleação da água dentro de cápsulas cilíndricas durante o processo de termoacumulação. Diferentes fatores como taxa de resfriamento, diâmetro interno da cápsula e a adição de diferentes nucleadores foram estudados experimentalmente. A temperatura dentro da cápsula foi monitorada e o processo de nucleação fotografado. O período de super-resfriamento da água e o

crescimento do gelo dendrítico são apresentados. Os resultados mostram que baixas temperaturas do fluido externo, aumentam a probabilidade de nucleação e maiores volumes de água na cápsula correspondem a mais altas temperaturas de nucleação (Fig. 23). Adicionalmente, um incremento da taxa de resfriamento faz que o crescimento do gelo dendrítico na nucleação diminua para um mesmo diâmetro. Menores volumes de cápsula permitem um maior bloqueio pelo crescimento de gelo dendrítico, quando comparado com volumes maiores para as mesmas taxas de resfriamento. A adição de nucleadores pode efetivamente aumentar a probabilidade de nucleação (Fig. 24) e, em consequência, aumentar o coeficiente de desempenho em sistemas de termoacumulação.

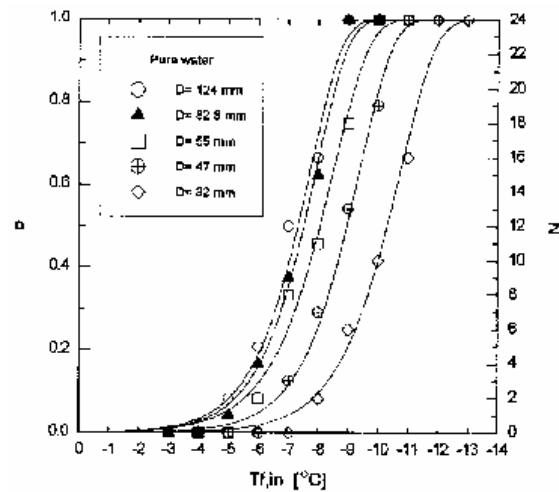


Figura 23. Probabilidade de nucleação para diferentes volumes da cápsula. Chen (1997).

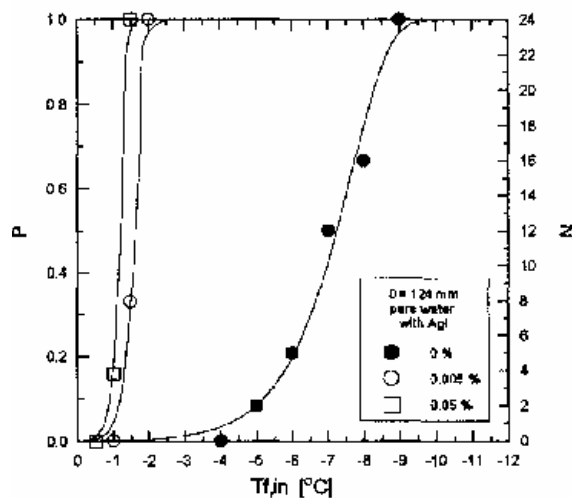


Figura 24. Probabilidade de nucleação com adição de nucleadores. Chen (1997)

Okawa et al (2001), implementaram um modelo experimental e um modelo analítico para o processo de solidificação da água super resfriada com adição de iodeto de prata como nucleador. O tamanho e a área de contato das partículas foram estudados. Concluíram que a temperatura de nucleação não depende do tamanho da partícula sólida nem sua quantidade, mas sim da área total exposta à água. A temperatura de nucleação da água sob várias condições com partículas sólidas pode ser predita e controlada ajustando fatores como a área de superfície de partículas sólidas e as condições do FT. Na Fig. 25, são mostrados alguns resultados do trabalho. Em (a) é observado o comportamento da frequência de nucleação para diferentes graus de super-resfriamento. Em (b) tem-se a comparação do modelo estatístico com os resultados experimentais, apresentando boa concordância.

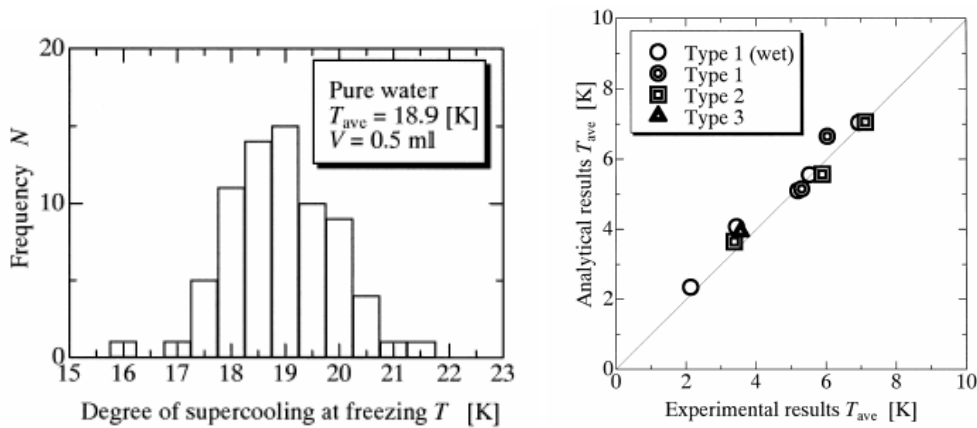


Figura 25. Probabilidade de nucleação da água. (a) sem adição de agentes. (b) comparação do modelo analítico e o experimental para diferentes cápsulas

Tombari et al (1998) estudaram a variação do calor específico da água super resfriada em uma faixa desde -30 até $+10^{\circ}\text{C}$, a água foi mantida em uma ampola de vidro. Obtiveram como resultado uma aproximação exponencial para os dados experimentais obtidos. Este trabalho pode estabelecer mais um parâmetro que influencia na aparição do super-resfriamento na água. Pode-se observar, na Fig. 26, a variação abrupta no valor do calor específico com respeito à temperatura da água super resfriada.

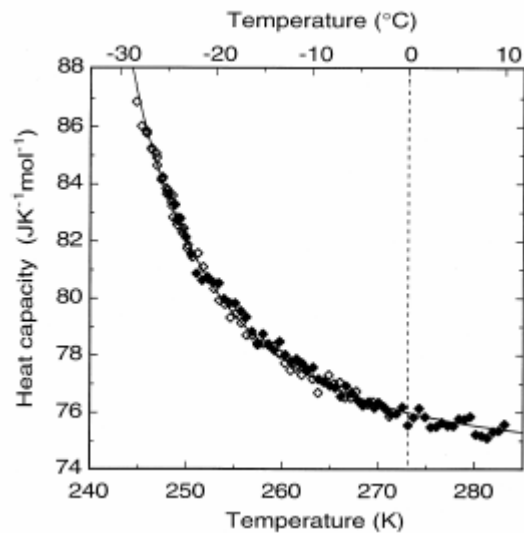


Figura 26. Variação calor específico com a temperatura para a água super resfriada. Tombari et al (1998).

Yoon (2001) estudou o fenômeno de solidificação da água com a presença de super-resfriamento em uma região cilíndrica circular e horizontal. A água foi resfriada desde a temperatura ambiente até a temperatura de teste que passa através do ponto da inversão da massa específica. Os resultados apresentam três modelos de solidificação. O primeiro é uma camada anular de gelo que cresce da superfície do cilindro em uma taxa de resfriamento elevada. A seguinte é a camada assimétrica do gelo em uma taxa de resfriamento intermediária, e o último é a camada instantânea do gelo que cresce sobre a região inteira em uma taxa de resfriamento baixa. O resfriamento era influenciado pela inversão da massa específica, que afeta significativamente a convecção livre. Quando a taxa de resfriamento é elevada, a energia do super-resfriamento é liberada antes que a água esteja misturada suficientemente pela convecção livre. Quando a taxa refrigerando é baixa, há muito tempo para que a água seja misturada pela convecção livre. Esta parece ser a razão pela qual são diferentes os crescimentos da camada do gelo. O resultado deste trabalho é apresentado na Fig. 27. Pode-se aí observar a variação do grau do super-resfriamento com a taxa de resfriamento.

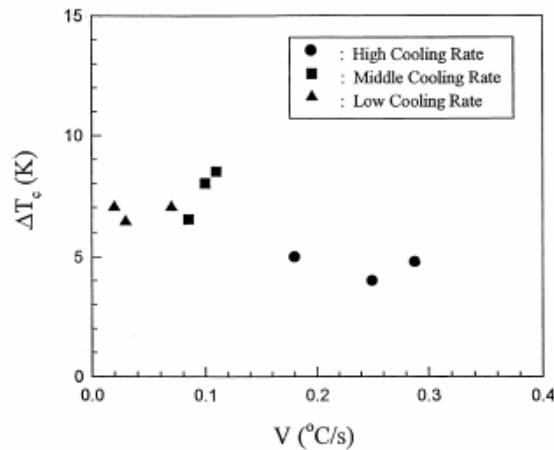


Figura 27. Variação do grau de super-resfriamento e a taxa de refrigeração

Braslavsky (1999), estudou a estrutura “dupla-pirâmide” do gelo dendrítico crescendo em água super resfriada. É conhecido que gelo que cresce livremente de água super-resfriada tem uma transição morfológica em -2.7°C , de uma estrutura dendrítica plana para uma estrutura de dupla-pirâmide a mais baixas temperaturas. São discutidas explicações deste fenômeno à luz de recentes avanços em teoria de crescimento dendrítico, em particular, o conceito de “*microscopic solvability*”, combinado com o comportamento da tensão superficial e o efeito cinético, como uma função de orientação cristalográfica. Os resultados podem ser vistos na Fig. 28.

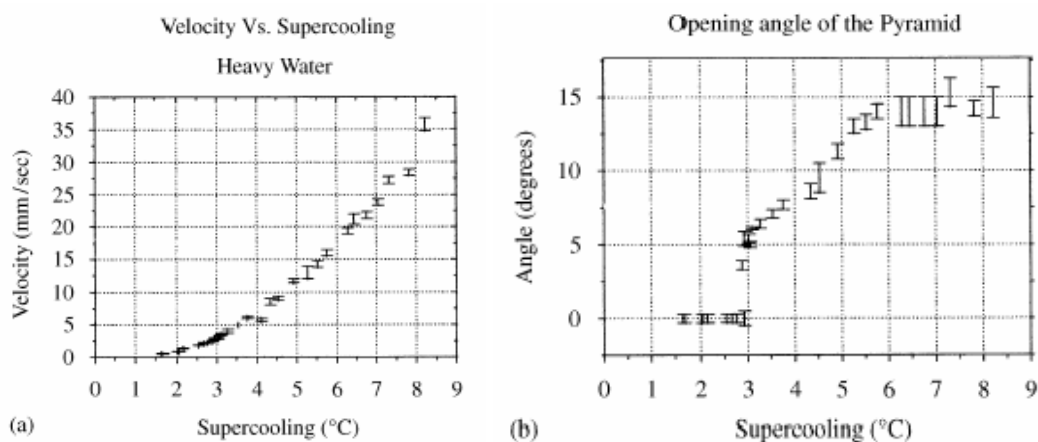


Figura 28. (a) A velocidade de crescimento da dendrita da água em função do super-resfriamento; (b) O ângulo entre a fase da pirâmide em função do super-resfriamento. Braslavsky (1999).

1.6. Posicionamento do trabalho e objetivos

Como já foi apresentado, os sistemas de refrigeração utilizando termoacumulação encapsulada são cada vez mais utilizados. A água, quando usada como MMF nestes processos, apresenta um excelente desempenho. Porém, o fenômeno de super-resfriamento ainda não é controlado e pode trazer prejuízos sobre a eficiência do sistema de termoacumulação.

O comportamento da água metaestável a baixas temperaturas é incomum. A compressibilidade isotérmica, o calor específico à pressão constante e o coeficiente de expansão térmica aumentam abruptamente no super-resfriamento. O relaxamento estrutural¹ fica extremamente lento para temperaturas muito acima da transição cristalina. A água tem duas fases cristalinas distintas, ou seja, de baixa e alta densidade amorfa (ADA, BDA). A transição entre estas fases é acompanhada com uma abrupta mudança de volume específico e entalpia e é, aparentemente, de primeira ordem.

Teorias microscópicas e simulações em computador sugerem alguns cenários que podem reproduzir as observações experimentais. Este fenômeno pode estar relacionado com o gradiente de temperatura e vazão do FT, como o máximo de massa específica, à presença e característica de agentes nucleadores, além de ser aparentemente um fenômeno estatístico.

Nos trabalhos apresentados, não se tem referência da utilização de cilindros de geometria exata. Os dispositivos usados para absorver as variações do volume são ondulações na superfície da cápsula, fazendo com que a geometria seja aproximadamente cilíndrica. Em todos os trabalhos pesquisados são analisados casos com cápsulas cilíndricas de cobre, não havendo comparação entre diferentes materiais. Até agora, não foi achada alguma referência à influência da rugosidade da cápsula em diâmetros iguais ou diferentes, este parâmetro aparentemente influencia na presença e aparição do fenômeno de super resfriamento.

¹ Tempo de nucleação, e dizer, desde a formação da primeira dendrítica no líquido super-resfriado, até o início da mudança de fase

Muitos trabalhos analisam o efeito do fluido de transferência. Os procedimentos para se atingir essa temperatura de teste não são, via de regra, bem controlados (convergência progressiva). Então não se tem uma condição de contorno definida desde o início do teste.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o fenômeno do super-resfriamento apresentado em processo de solidificação da água em cápsulas cilíndricas horizontais. Diversos parâmetros que influenciam no processo são analisados, tais como: material da cápsula, rugosidade, temperatura do fluido de transporte e taxa de resfriamento.