

ISOLAÇÃO TÉRMICA NO ARMAZENAMENTO E USO DE LÍQUIDOS CRIOGÊNICOS

Conceitos de transferência de calor são fundamentais para que se possa entender os princípios envolvidos na construção de recipientes e dispositivos para armazenamento e uso de líquidos criogênicos. Um recipiente perfeitamente adiabático não pode ser construído pela simples razão que o fluxo de energia no espaço entre duas regiões de diferentes temperaturas não pode ser suprimido. Contudo, esse processo pode ser diminuído por diferentes métodos de isolação conforme exijam as circunstâncias.

Nos dewars como os mostrados na Fig. 1, calor é transportado para o líquido de três maneiras: pelos gases residuais existentes na camada de vácuo entre as paredes; por qualquer objeto que toque tanto sua parte interna como externa como, por exemplo, suportes ou objetos mergulhados no líquido para resfriamento; por radiação da parede externa para a interna. De interesse no armazenamento e uso de líquidos criogênicos são considerados dois modos de transferência de calor: por *condução* (exemplificado pelas duas primeiras maneiras) e por *radiação* (exemplificado pelo terceira). Uma breve revisão desses dois modos será feita a seguir.

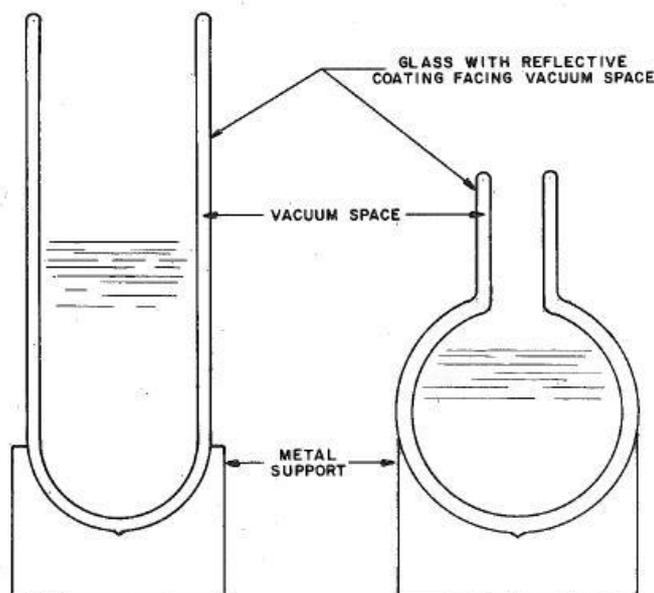


Fig. 1. Dewars usados em criogenia.

Transferência de calor por condução

A Fig. 2 mostra uma substância em contato com dois reservatórios de calor em diferentes temperaturas. Um estado estacionário será eventualmente atingido para o qual um gradiente de temperatura, dT/dx , uniforme irá existir. O fluxo de calor do reservatório de maior temperatura em direção ao mais frio, dQ/dt , será também

uniforme. Pela experimentação observa-se que a dependência entre esse fluxo e dT/dx é dada pela equação

$$dQ/dt = - k A (dT/dx) \quad (1)$$

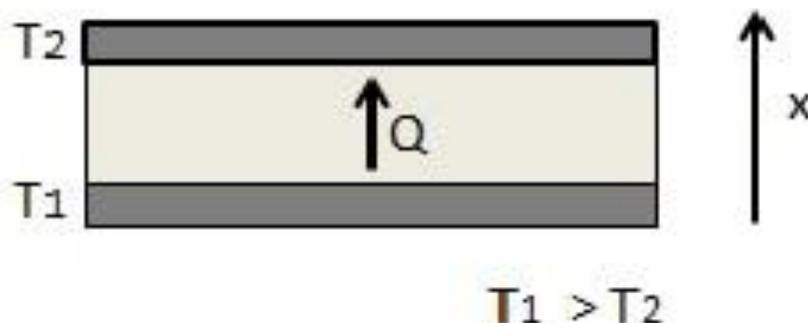


Figura 2. Transferência de calor entre dois reservatórios através de uma substância.

onde k é a *condutividade térmica* da substância, A é a área dos reservatórios; dQ/dt tem a dimensão de energia por unidade de tempo (geralmente W/s). O sinal negativo ocorre porque T decresce com a coordenada x . A Eq. (1) é a *lei de Fourier para condução de calor*. Essa lei vale mesmo quando k varia ao longo de x e implique num gradiente de temperatura não uniforme.

A condutividade térmica varia com a temperatura. A Fig. 3 mostra essa dependência para várias substâncias. Metais são bons condutores de calor devido a sua alta densidade de elétrons livres. A maioria dos não metais tem baixas condutividades. Gases são também maus condutores de calor devido, principalmente, a sua baixa densidade de moléculas.

A condução térmica é devida a colisões moleculares. Moléculas numa região de temperatura mais alta tem uma energia cinética média maior que numa região adjacente de menor temperatura. Nas colisões intermoleculares, a perda de energia das moléculas de maior energia para as de menor energia é muito provável. O resultado é um fluxo de energia da região de maior temperatura para a região de temperatura mais baixa. Nos gases, as moléculas se movem de modo relativamente livre e o fluxo de energia na condução térmica ocorre por uma real transferência de moléculas de uma região para a adjacente onde ocorrem colisões. Em líquidos ou sólidos, as moléculas não se movem livremente e a energia é transferida por colisões sucessivas das moléculas em camadas adjacentes.

Tanto metais quanto não metais obedecem a lei de Fourier para condução de calor que, para o caso de uma dimensão, pode ser escrita como

$$dq/dt = - k (A/L) (T_1 - T_2) \quad (2)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas nas duas extremidades do meio condutor de calor, A é a área da seção reta do meio condutor e L o seu comprimento. Por essa equação fica óbvio que a transferência de calor será tanto menor quanto maior for o comprimento do material e quanto menor for a área da seção reta. O problema de apoiar o recipiente contendo o líquido criogênico no interior dum container se resume numa busca de materiais de baixa condutividade térmica, de suficiente rigidez para permitir pequenas áreas de seção reta, e de um projeto inteligente que

incorpore um caminho de fluxo de calor tão longo quanto possível no espaço disponível.

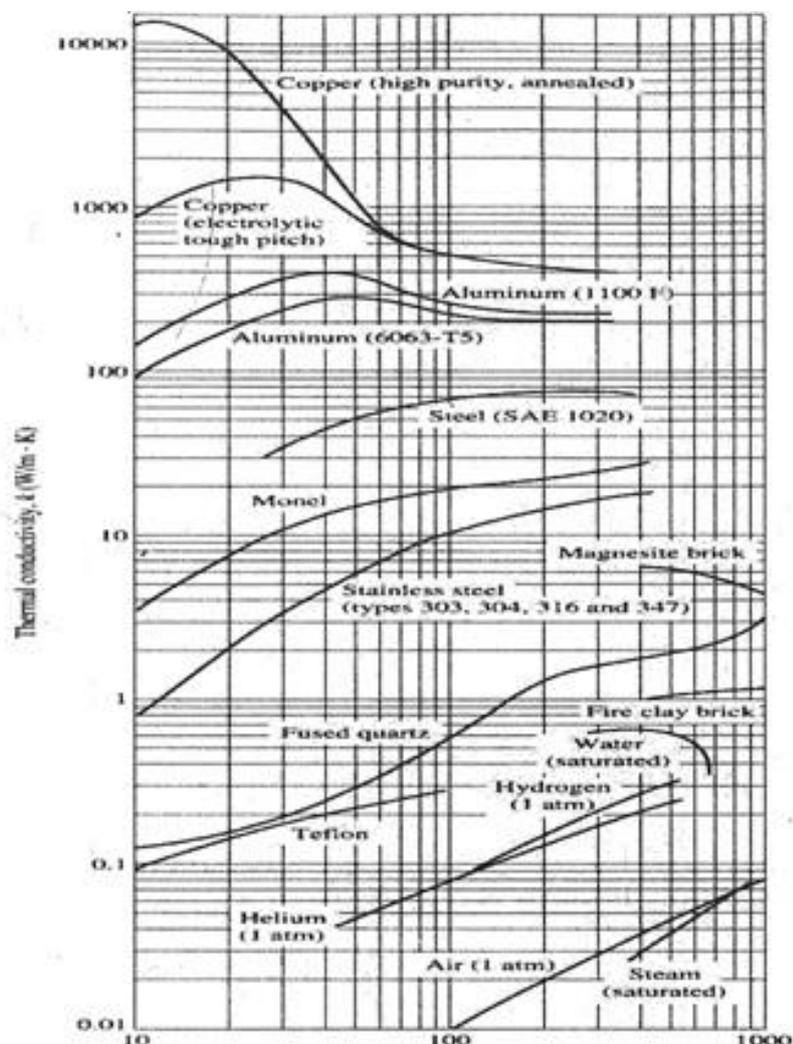


Figura 3. Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) em função da temperatura (K) para algumas substâncias.

É importante notar que o *mecanismo de convecção* (calor transferido por uma corrente de fluido movendo entre regiões de diferentes temperaturas), frequentemente tratado separadamente em outras áreas de transferência de calor, pode ser considerado como condução em gases, quando existir. Normalmente, a densidade de moléculas nos espaços de isolamento a vácuo de containers criogênicos é tão baixa, que convecção pode ser ignorada.

Transferência de calor por radiação

Um mecanismo extremamente importante em criogenia é o da *radiação térmica*. Energia na forma de radiação eletromagnética é continuamente emitida por qualquer substância com temperatura acima do zero absoluto. Energia, portanto, é

trocada entre as paredes externa e interna de um recipiente criogênico com isolamento a vácuo.

As curvas da Fig. 4 representam a *radiância espectral* ($\text{W m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$) em função da frequência para um corpo negro em diferentes temperaturas. Para um corpo negro numa dada temperatura obtém-se, integrando sobre todas as frequências, a potência emitida por unidade de área (w/m^2):

$$dq/dt = \sigma T^4 \quad (3)$$

onde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann e T a temperatura absoluta. A Eq. (3) é denominada *lei de Stefan*. Para um corpo qualquer na temperatura T, essa lei é escrita como

$$dq/dt = \varepsilon \sigma T^4 \quad (4)$$

onde ε é a *emissividade* da superfície. Essa grandeza varia entre zero e a unidade. Para o corpo negro, $\varepsilon = 1$. Logo, para uma dada temperatura, o corpo negro é o que apresenta a maior radiação total. Para um corpo de área A, a potência total irradiada será

$$dQ/dt = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (5)$$

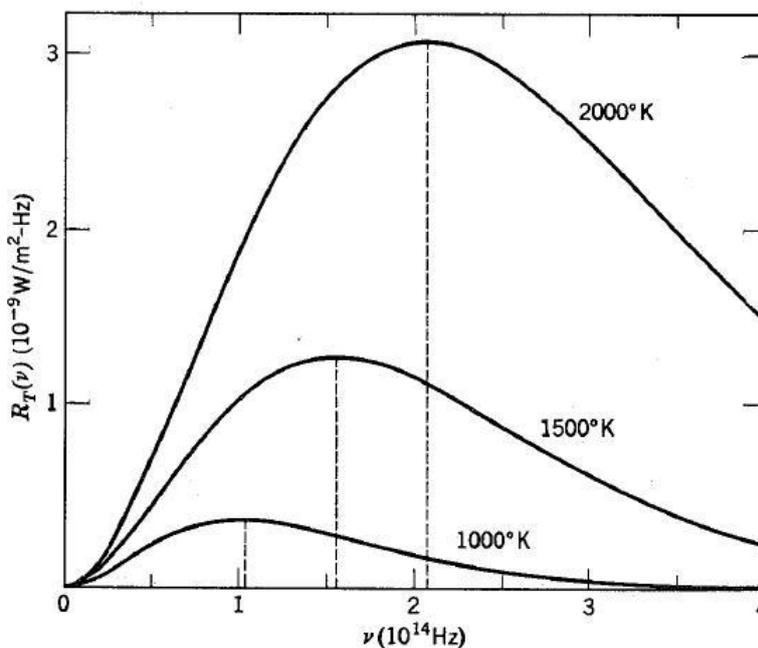


Figura 4. Radiância espectral de um corpo negro em função da frequência para algumas temperaturas.

Suponhamos agora duas faces planas e paralelas que troquem radiação. Cada uma das faces tanto emite como recebe radiação. Se T_1 e T_2 forem as temperaturas da face mais quente e mais fria, respectivamente, a potência irradiada pela mais quente para a mais fria será dada pela equação

$$dQ/dt = (1/2) \varepsilon \sigma A (T_1^4 - T_2^4) \quad (6)$$

onde ε é um fator que depende da emissividade das duas superfícies. Portanto, se num container a superfície do núcleo contendo o líquido for circundada por outra superfície, calor por radiação flui para o líquido numa razão proporcional à quantidade $(T_1^4 - T_2^4)$.

Na construção de containers é levado em conta o fato de que os materiais reagem diferentemente à radiação incidente em suas superfícies. Alguns materiais são excelentes absorvedores de radiação enquanto outros são excelentes refletores. A habilidade refletora da superfície de um material é medida pela sua *absortividade*: quanto melhor refletir, menor sua absortividade. Quando há equilíbrio termodinâmico – o que é geralmente considerado nos projetos de containers – a *absortividade é igual à emissividade*.

Materiais de baixa emissividade (baixa absortividade) são de grande interesse em criogenia. Esses são usados nos criostatos para cobrir a superfície externa do volume contendo o líquido criogênico adjacente ao volume em vácuo e assim reduzir o fluxo calor de irradiação através do espaço em vácuo. A superfície mais quente – aquela que envolve o volume com o líquido criogênico – se for também de um material de baixa emissividade, emitirá pouca radiação, contribuindo para minorar o calor absorvido pelo líquido.

A absortividade, a , e refletividade, r , são ligadas pela relação $a = 1 - r$. A maior parte da energia emitida por superfícies abaixo de 500 °C é concentrada na região infravermelha do espectro eletromagnético. Para a construção de criostatos, portanto, os materiais mais interessantes são aqueles de baixa emissividade (alta refletividade) na região infravermelha. De uma maneira geral, superfícies metálicas satisfazem esse requisito melhor que as de outros materiais.

Entre os metais, aqueles de maior condutividade elétrica são também os melhores refletores de infravermelho. Não é surpresa, portanto, encontrar prata, cobre e alumínio como os materiais refletores mais usados em equipamentos criogênicos comerciais.

Para que se tenha uma idéia dos valores de absortividade (emissividade), a Tabela I mostra tais valores para vários materiais à temperatura de 76 K para radiação eletromagnética emitida de superfícies à temperatura ambiente.

Condutividade térmica aparente

É, em geral, é difícil separar as contribuições dos diferentes mecanismos de transporte de calor através de um sistema de isolamento térmico complexo constituído, por exemplo, por diferentes materiais ou meios isolantes não homogêneos tais como pós e espumas. A designação “condutividade térmica aparente” é, portanto usada para indicar o valor de isolamento desses sistemas. Essa quantidade é obtida experimentalmente fixando as temperaturas dos contornos de uma determinada espessura do sistema de isolamento, medindo o calor transmitido através dele, e computando sua “condutividade térmica” pela equação de Fourier como se esse fosse o único modo de transferência de calor em operação.

A consideração de transporte de calor dessa maneira (como se somente condução ocorresse) é uma simplificação, pois o modo de condução por radiação está geralmente presente. A dificuldade vem do fato que a transferência de calor por

condução é diretamente proporcional à diferença de temperatura entre dois contornos limitadores do meio isolante, enquanto o transporte de calor por radiação é proporcional à diferença de duas temperaturas elevadas, cada uma, à quarta potência.

Tabela I. Absortividade de metais à 76 K para radiação à 300 K.

Prata	0,008
Ouro	0,010
1% prata em ouro	0,025
Cobre (recozido)	0,015
Cobre (mecanicamente polido)	0,023
Estanho	0,013
Alumínio	0.018
Zinco	0.02
Níquel	0.022
Latão	0,029
Cádmio	0.03
50% chumbo, 50% estanho	0.03
Chumbo	0,036
Aço inoxidável	0.048
Cromo	0.08
Maioria dos não metais	Maior que 0,8

Para facilitar os cálculos de engenharia, contudo, a isolação é tratada como se obedecesse a lei de condução de calor de Fourier. A condutividade térmica aparente de isolações pode então ser usada como um parâmetro conveniente para comparar diferentes meios de isolação de mesma espessura.

Isolação térmica por reflexão e vácuo

No espaço entre as paredes do dewar da Fig. 1, calor é conduzido da parede externa para a interna pelos gases da atmosfera residual entre ambas. Mas há, evidentemente, interesse que a energia transmitida nesse espaço seja a menor possível. Conforme mostra a curva da Fig. 5, a condutividade térmica de um gás pode ser muito diminuída com a redução de pressão. Tipicamente, pressões abaixo de 10^{-4} Torr já são aceitáveis. Entretanto, pressões na faixa de 10^{-6} Torr não são difíceis de obter com sistemas de bombeamento sem grande sofisticação. Com tal nível de vácuo tem-se uma margem de segurança contra a gradual evolução de gás das paredes do volume evacuado.

Além do vácuo, recobrimento das superfícies do volume de vácuo com filmes metálicos contribui para minimizar a transferência de calor por radiação. Em dewars de vidro, essa cobertura é comumente de prata, depositada por processos químicos.

Um outro tipo de dewar, mostrado na Fig.6, emprega aço inoxidável na parede externa e no volume que contém o líquido. No volume em vácuo existe uma parede extra, de cobre, e também um recipiente perfurado contendo carvão ativado. A maior durabilidade e resistência a impactos, em comparação com um dewar de

vidro, é favorecida, mas o isolamento térmico é um tanto prejudicado devido a maior condutividade térmica do aço inoxidável.

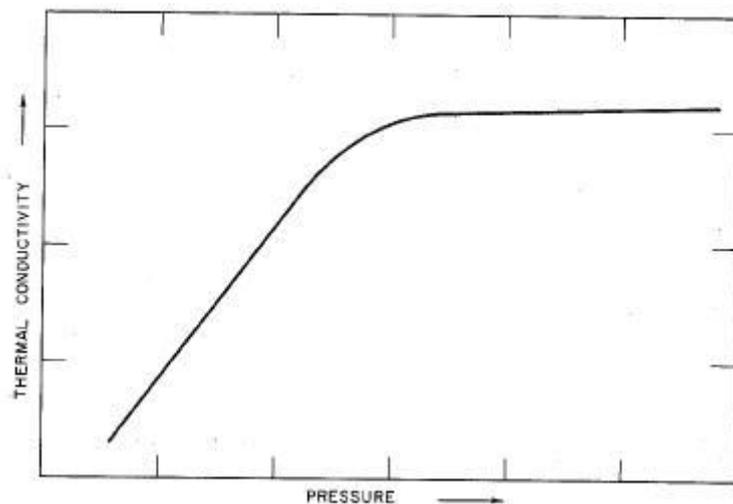


Figura 5. Curva típica da condutividade térmica de um gás em função da pressão.

O uso de carvão ativado que, ficando situado no espaço adjacente ao volume de líquido, é resfriado e com isso realiza o bombeamento criogênico dos gases que gradualmente evoluem das paredes, aumentando o tempo de vida do dewar.

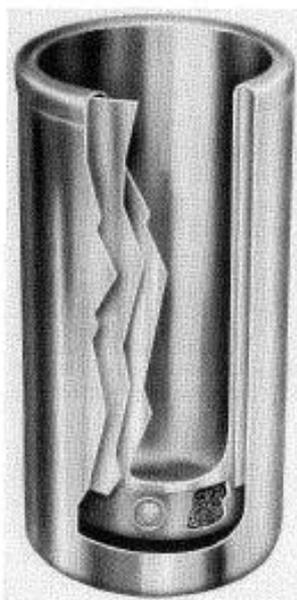


Figura 6. Dewar de metal mostrando o anteparo de radiação de cobre no espaço em vácuo e o reservatório de carvão ativado (em baixo).

A parede de cobre acima mencionada atua como um anteparo, ou blindagem, reduzindo significativamente a radiação que seria transmitida diretamente ao volume contendo o líquido pela parede externa. Esse anteparo, sendo de cobre, que tem alta condutividade térmica sofre, devido à proximidade do líquido criogênico, um certo resfriamento, ficando numa temperatura intermediária entre o líquido

criogênico e a parede externa. Em consequência, a parede de cobre irradia para a parede do líquido com menos potência do que a parede externa irradiaria na ausência da primeira.

Isolação térmica por múltiplas paredes

Consideremos um dewar com um anteparo de radiação no espaço em vácuo semelhante ao da Fig. 6. Se a emissividade do anteparo for a mesma que a das paredes do espaço em vácuo, a transferência de calor por radiação entre paredes será reduzida à metade daquela que seria sem a blindagem. Isso sugere que aumentar o número de anteparos de radiação aumentaria ainda mais a capacidade de isolação térmica de um dewar. De fato, se N anteparos de radiação, todos no volume em vácuo, forem interpostos entre a parede do núcleo contendo o líquido criogênico e a parede externa do dewar, a potência de radiação (em W/cm^2) emitida pela parede externa será

$$dq/dt = (1/2) (N + 1)^{-1} \epsilon \sigma (T_E^4 - T_0^4) \quad (7)$$

onde T_E e T_0 são as temperaturas da face externa e da face do núcleo contendo o líquido, respectivamente.

Empregando esse princípio, alguns criostatos são construídos com muitas camadas de folhas finas de alumínio no espaço em vácuo separadas por lâ de vidro. Devido à baixa condutividade térmica da lâ de vidro, a condutividade térmica aparente total é extremamente baixa. Lembre-se também que as fibras auxiliam na isolação por atuarem como adsorvedores para os gases presentes no espaço em vácuo mantendo assim o vácuo necessário para um bom isolamento térmico.

Em certos tipos de dewars criogênicos, de 75 a 150 camadas de alumínio interpostas por fibras de vidro, condutividades térmicas aparentes tão baixas quanto $0,17$ microwatt/(cm K) entre superfícies a 20 e 295 K foram relatadas. Uma camada de 1 cm deverá, portanto permitir o transporte de calor na taxa de 47 microwatt/cm² entre essas superfícies. A taxa de calor transportada por radiação através de um espaço tendo superfícies com emissividade $0,01$ é de aproximadamente 215 microwatt/cm² nessas condições de temperatura. Portanto, 1 cm da isolação múltipla acima ultrapassa a performance de um bom dewar.

Isolação térmica por anteparos refrigerados

Uma vez que a transferência de calor por radiação depende da diferença entre temperaturas elevadas à quarta potência, é em princípio vantajoso resfriar os anteparos de radiação que circundam o volume do líquido criogênico de modo a se ter uma boa isolação.

Isso é mostrado por um cálculo simples empregando a Eq. (6) para comparar as transferências de energia entre dois pares de placas paralelas às temperaturas T_1 e T_2 . No primeiro par, $T_1 = 4,2$ K (temperatura de ebulição de hélio à pressão atmosférica) e $T_2 = 295$ K (temperatura ambiente); no segundo par, $T_1 = 4,2$ K e $T_2 = 77$ K (temperatura do nitrogênio líquido). Considerando, para simplificar, as duas placas com emissividade $\epsilon = 0,2$, a aplicação da Eq. (6) com $\sigma = 5,67 \times 10^{-12} W cm^{-2} K^{-4}$ resulta em

$$dq/dt = 46 \times 10^{-4} W/cm^2 \text{ (primeiro par)}$$

$$dq/dt = 0,2 \times 10^{-4} W/cm^2 \text{ (segundo par).}$$

Fica, portanto, evidente as vantagens do uso de um anteparo com refrigeração para diminuir a transferência de calor do ambiente para o núcleo com o líquido criogênico. dewars e criostatos com anteparos refrigerados por nitrogênio líquido são de uso corrente em laboratórios de pesquisa.

Isolação térmica por pós

Materiais de emissividade relativamente alta também podem ser usados para reduzir transporte de calor. Isso é exemplificado pelo uso de pós em containers criogênicos. Pequenas partículas ocas e esféricas tais como aerogel de sílica, perlite, alumina e silicato de cálcio são alguns dos materiais usados. Mesmo a emissividade destas partículas sendo alta, a interposição de uma grande quantidade delas entre as paredes do espaço de isolamento pode reduzir consideravelmente o transporte de calor radiativo.

Mesmo havendo transporte térmico por condução nessas partículas, há ganho em seu uso, uma vez que interceptam o transporte por radiação. As partículas contatam umas às outras em pequenas áreas. A isso soma-se o fato de que os caminhos pelo qual calor é conduzido é extremamente longo, limitando, efetivamente, o modo de transmissão de calor por condução.

Além disso, a transmissão de calor por moléculas de gás é limitada. Essas terão que percorrer um longo caminho da parede mais quente a mais fria do espaço de isolação, sofrendo um grande número de colisões com as moléculas do pó e diminuindo assim sua energia. A dimensão das partículas de pó, sua densidade e condutividade térmica aparente são dadas na Tabela II.

Tabela II. Condutividade térmica aparente, k, de vários pós em vácuo (2,54 cm de espessura entre paredes a 76 e 300 K, pressão residual menor que 0,1 Torr).

Pó	Tamanho	Densidade (g/cm³)	k[microwatt/(cm K)]
Silica aerogel	0,025 µm	0,10	21
Silica	0,015-0,02 µm	0,06	21
Perlite expandida	-80 mesh	0,14	10
Alumina	-50-100mesh	2,0	18
Esferas fenólicas	25-100 µm	0,2	13
Silicato de cálcio	0,02-0,07 µm	0,36	5,5

Uma vez que muitos pós são bons adsorvedores do gás, eles agem como *getters*, fazendo o bombeamento criogênico do gás residual no espaço de isolação. Como resultado disso, a pressão num dewar criogênico com isolamento por pó evacuado à pressão de cerca de 10^{-4} Torr na temperatura ambiente descerá até duas ordens de grandeza quando preenchido com nitrogênio líquido.

Adição de metal aos pós

A adição de pós metálicos aos pós de isolação térmica pode resultar numa mistura com poder de isolação ainda maior que a do pó sem essa adição. Muitos dos pós isolantes usados em criogenia não são totalmente opacos à radiação

infravermelha. Adiciona-se, portanto, pós, ou mesmo aparas de metais de alta refletividade no infravermelho, tais como alumínio e cobre, de modo a reduzir a transparência a essa radiação. Mas é importante lembrar que todos os metais tem alta condutividade térmica. Muito metal incorporado à mistura pode resultar numa condutividade muito maior do que aquela sem o metal.

A Fig. 7 mostra a condutividade térmica aparente de duas misturas de pós de sílica aerogel com pó e com aparas de alumínio. Pelos gráficos fica evidente a vantagem da adição do metal para o aumento da isolação térmica da mistura. Na mistura com o pó de alumínio em que tal aumento é mais acentuado, a condutividade térmica para misturas ente 25 e 60 % de alumínio cai para um quarto do valor sem o metal.

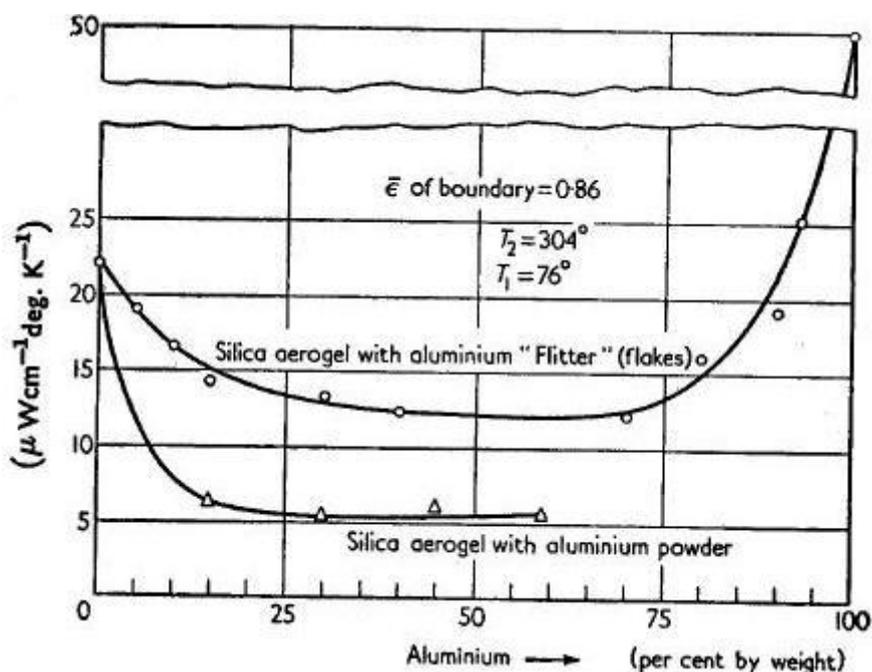


Figura 7. Condutividade térmica aparente de sílica aerogel com adição de pó e de aparas de alumínio.

Mas é importante lembrar que todos os metais tem alta condutividade térmica. Muito metal incorporado à mistura pode resultar numa condutividade muito maior do que aquela sem o metal. Isso pode ser visto na Fig. 7 para percentagens de aparas de alumínio em sílica aerogel maiores que 90%, aproximadamente.

Isolação com espumas

Um grupo de materiais isolantes que difere, em muitos aspectos dos até então discutidos é aquele composto por espumas não metálicas. A maioria dos materiais desse grupo é constituída por sólidos orgânicos expandidos. Espumas de poliestireno, resina epóxi, poliisocianato, borracha, são exemplos desses isolantes.

Esses materiais tem diversos níveis de rigidez estrutural dependendo da substância a partir da qual foram expandidos. A rigidez estrutural é uma das vantagens desses isoladores uma vez que em muitos casos eles podem ser usados como suportes do volume contendo o líquido criogênico ao invés de outros materiais

de maior condutividade térmica. Essas espumas simplesmente preenchem o espaço a ser isolado e permanecem à pressão atmosférica.

Valores da condutividade térmica aparente de várias espumas são dados na Tabela III. Como se pode ver, esses valores não são muito baixos. Quando comparada com pós de sílica de 0,015 a 0,02 micra, por exemplo, a condutividade térmica da espuma de poliestireno é cerca de 16 vezes maior. Mas apesar de não serem os melhores isolantes térmicos, as espumas são frequentemente o melhor compromisso entre peso e qualidade de isolamento térmica requeridas para certas aplicações.

Tabela III. Condutividade térmica aparente, k , de várias espumas isolantes. (Espessura de 2 polegadas entre paredes a 76 e 300 K à pressão de 1 atmosfera).

Tipo de espuma	Densidade (g/cm³)	k [microwatt/(cm K)]
Poliestireno	0,038	330
Resina epoxi	0,08	330
Poliisocianato	0,08 – 0,14	330
Borracha	0,08	360
Vidro	0,14	350