

REFRIGERAÇÃO CRIOGÊNICA

1. Introdução

Criogenia é o ramo da ciência que se refere a temperaturas muito baixas. Esse termo vem da junção das palavras que em grego significam frio (*cryos*) e geração, ou produção (*genomai*).

O marco histórico dessa ciência é a liquefação do hélio, realizada pelo físico holandês Kamerlingh Onnes em 1907. Denominava-se então de ciência criogênica o trabalho que ele e outros desenvolviam nos laboratórios, na obtenção de líquidos com baixas temperaturas de ebulição. Inicialmente, então, essa ciência se referia a equipamentos, métodos e técnicas empregadas na liquefação de gases.

O trabalho desses pioneiros, entretanto, possibilitou a investigação de bem mais que as técnicas de liquefação de gases e de redução de temperatura, mas a aplicação de baixas temperaturas em pesquisas e processos. O termo “criogenia”, portanto evoluiu de forma que agora se aplica ao campo sempre em desenvolvimento em que baixas temperaturas desempenham um papel importante.

Aqueles que trabalham no campo da criogenia, comumente consideram o limite superior da temperatura dita “criogênica” na vizinhança de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou cerca de 123 K. Mas esse limite é puramente de escolha, uma vez que apenas indica que, no seu entorno, ou abaixo dele, métodos de refrigeração e de isolamento térmica convencionais não são aplicáveis.

Neste texto, as técnicas mais conhecidas de liquefação de gases e de redução de temperatura de gases já liquefeitos são apresentadas. Aplicações de criogenia em ciência e tecnologia são também discutidas.

2. Liquefação de gases

Gases podem ser liquefeitos pela aplicação de altas pressões ou por resfriamento a baixas temperaturas. No resfriamento, a energia cinética das moléculas é diminuída e a energia potencial de interação entre as moléculas se torna significativa, o que caracteriza o estado líquido.

Quando um gás é trazido ao estado líquido, é óbvio que o líquido pode ser usado para refrigerar outros objetos. Isto tem um aspecto conveniente: do momento em que o objeto em estudo é imerso no líquido, sua temperatura passa a ser a mesma do líquido.

A Tabela I mostra as diversas constantes físicas de gases comumente liquefeitos por processos criogênicos.

Tabela I. Dados para diversos gases usados em criogenia.

Substance	Normal Boiling Temp., K	Normal Melting Temp., K	Critical Point		Heat of Vaporization at Normal Boiling Point, cal/cc
			p, atm	T, °K	
Helium 3	3.2	—*	1.2	3.3	0.12
Helium 4	4.2	—*	2.3	5.2	0.61
Hydrogen	20.3	14.0	12.8	33.0	7.6
	(para)				
Deuterium	23.5	18.7	16.3	38.3	12.7
	(98% ortho)				
Tritium	25.0	21.6	20.8	43.7	
Neon	27.2	24.5	26.9	44.5	25.0
Nitrogen	77.3	63.3	33.5	126.3	38.6
Carbon monoxide	81.7	68.0	34.5	133.0	41.5
Fluorine	85.0	53.5	55.0	144.4	59.9
Argon	87.3	83.9	48.0	150.7	53.5
Oxygen	90.2	54.9	50.1	154.8	58.3
Methane	111.7	90.7	45.8	190.5	51.8
Krypton	119.9	116.5	54.5	209.4	62.0
“Freon-14”**	145.1	89.5	37.0	227.5	52.2
Ozone	162.3	80.5	54.6	285.3	11.0
Xenon	165.1	161.3	58.0	290.0	71.2
Carbon dioxide	194.7***	—***	73.0	304.3	213.8***
Ammonia	239.7	195.0	111.5	405.6	223.0
Water	373.2	273.2	217.7	647.2	517.0

* He³ and He⁴ do not solidify at 1 atm. pressure (see Chapter 4).
 ** CF₄ by E. I. du Pont de Nemours & Co.
 *** Sublimes. Data given are sublimation temperature and heat of sublimation, respectively, at 1 atm. pressure.

Num liquefator criogênico, dispositivos chamados de *expansores* e de *trocadores de calor* são básicos no resfriamento de gases. Trataremos aqui de dois tipos de expansores e de alguns trocadores de calor previamente à descrição sobre funcionamento e operação de liquefadores.

2.1. Expansor de Joule-Kelvin

Também chamado de válvula de Joule-Kelvin (J-K) é de uso quase obrigatório nos liquefadores. O processo de resfriamento é conhecido como *throttling* e é fundamentado no experimento de Joule-Kelvin cuja descrição resumida é dada a seguir.

No arranjo experimental esquematizado na Fig. 2.1, gás é forçado a passar do compartimento 1, de pressão p_1 , para o compartimento 2, de pressão p_2 , através de uma parede porosa. As temperaturas T_1 e T_2 nos dois compartimentos são lidas nos termômetros. A pressão p_1 pode ser mantida constante empregando-se um compressor e a pressão p_2 também constante pelo bombeamento do gás no compartimento 2. O isolamento térmico do gás em relação ao ambiente faz com que o fluxo de calor para o gás seja essencialmente nulo e, no regime estacionário, a temperatura em cada compartimento seja constante.

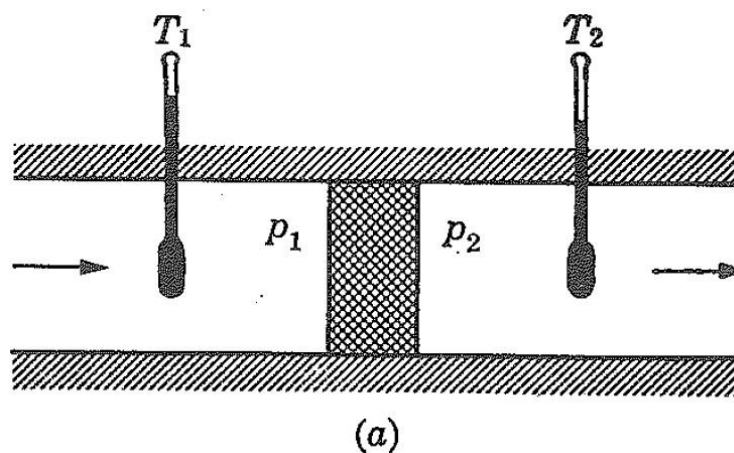


Figura 2.1. Expansor de Joule – Kelvin.

Nessas condições, e por considerações sobre o trabalho realizado pelo gás e pela aplicação da primeira lei da termodinâmica, chega-se à

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2 \quad (1)$$

onde u_1 e u_2 , p_1 e p_2 , v_1 , v_2 , são, respectivamente, as energias internas específicas, as pressões, e os volumes específicos do gás nos compartimentos 1 e 2. Lembrando que a combinação matemática da energia interna, pressão e volume na forma $u + pv$ denomina-se *entalpia*, a Eq. 1 mostra que, no efeito Joule-Kelvin, a entalpia do gás nos compartimentos 1 e 2 é a mesma.

Partindo-se da Eq. 1 e da equação de estado de um gás, poderemos determinar a diferença de temperatura

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

sofrida pelo gás ao passar de um lado para o outro da parede porosa.

Uma curva *isoentálpica* – curva em que a entalpia é constante – é mostrada na Fig. 2.2.a para o efeito Joule-Kelvin. Ela representa o resultado de uma série de experimentos em que a pressão e temperatura, p_i e T_i , são as mesmas em cada experimento mas a pressão no compartimento 2 é variada, assumindo os valores p_1 , p_2 , p_3 , etc. aos quais correspondem as temperaturas T_1 , T_2 , T_3 , etc.

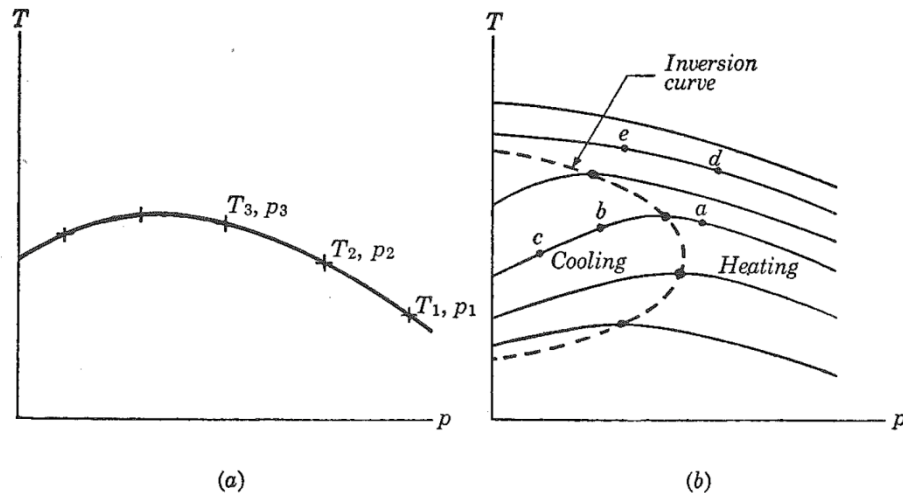


Figura 2.2. (a) Pontos de igual entalpia (compartimento 2). (b) Família de curvas isentálpicas para um mesmo gás, e curva de inversão (compartimento 2).

Uma família de curvas isoentálpicas para um mesmo gás é mostrada na Fig. 2.2.b para o compartimento 2. Cada curva corresponde a um determinado par pressão-temperatura (p_i, T_i) no compartimento 1. Pelo exame da Fig. 2.2.b vemos, por exemplo, que uma queda de temperatura resultaria numa expansão de a para b ou c; um aumento de temperatura ocorreria na expansão de d para e. Um detalhe típico de curvas isoentálpicas é a apresentação de um máximo, desde que as temperaturas não sejam muito elevadas. O lugar geométrico dos máximos é o que chamamos de *curva de inversão*. Quando o efeito Joule-Kelvin é empregado para liquefação de gases, evidentemente a expansão deve resultar em queda de temperatura, o que implica em que a pressão e temperatura iniciais no compartimento 2 devam corresponder a um ponto de uma curva localizado entre a curva de inversão e o eixo de temperatura.

2.2. Expansor recíprocativo

É também de uso generalizado nos liquefadores e opera em conjunto com as válvulas J-K. Conforme mostra a Fig. 2.3, um cilindro realiza um movimento periódico e as variações de pressão e volume específico para o ciclo ideal e real são indicadas no gráfico p-v. O funcionamento se dá em quatro etapas:

- 1ª O gás é admitido à pressão p_1 e o volume é variado de v_a para v_b ;
- 2ª A válvula de admissão fecha e o gás se expande até v_c ;
- 3ª A válvula de exaustão abre e o gás sai até v_d ;
- 4ª A válvula de exaustão fecha e o gás remanescente é comprimido até a pressão inicial p_1 .

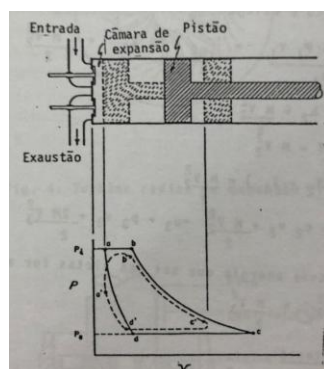


Figura 2.3. Comportamento ideal e real de um expansor recíprocativo

O ciclo real é aquele indicado pela linha tracejada devido às seguintes razões:

- 1ª As válvulas não abrem instantaneamente;
- 2ª Existem perdas de pressão em ambas válvulas;
- 3ª Perda térmica entre o gás, as paredes do cilindro e o pistão;
- 4ª Atrito entre o pistão e as paredes do cilindro.

A despeito da menor eficiência em comparação com o caso ideal, é fácil ver no diagrama p-v que o trabalho efetuado *no gás* é consideravelmente maior que aquele efetuado *pelo gás* do volume máximo alcançado ao volume mínimo ao sair do cilindro. Conseqüentemente, ao sair pela válvula de exaustão, a temperatura do gás é menor do que aquela quando entra.

2.3. Trocadores de calor

Estes dispositivos fazem parte do sistema de circulação do gás a liquefazer e por eles circulam dois fluxos do gás em direções opostas e com bom contato térmico. Um dos fluxos, em pressão mais alta – o *fluxo quente* – vem de um compressor e vai em direção à parte fria do liquefator; o fluxo oposto – o *fluxo frio* – vem de volta da parte fria.

Existem diversos tipos de trocadores de calor, de modo a satisfazer as dimensões do refrigerador, custo de fabricação e aos princípios de funcionamento dos vários processos de liquefação. Na Fig. 2.4 algumas configurações de trocadores de calor de tubos (geralmente de cobre) são mostradas. O trocador do topo da figura é o mais simples. No tubo de menor diâmetro passa o gás em direção à região fria (HP, *high pressure*); no tubo de maior diâmetro passa o gás que retorna da região fria (LP, *low pressure*)

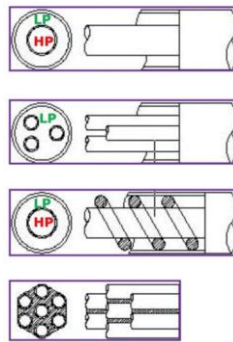


Figura 2.4. Trocadores de calor de tubos em diversas configurações.

Trocadores de tubos de melhor desempenho que o anterior são formados por tubos múltiplos (segundo e quarto desenho de cima para baixo). Num outro desenho de trocador (terceira figura de cima para baixo), um feixe de fios de cobre é enrolado helicoidalmente no tubo de mais alta pressão, e o gás que retorna da região fria é forçado a fazer um fluxo também espiralado orientado pelo feixe de fios, aumentando assim o percurso de troca térmica.

A Fig. 2.5 mostra um desenho em corte de um trocador de dois tubos espiralados de mesmo passo. O tubo de pressão mais alta, ou tubo quente, é interno ao tubo frio. Essa configuração permite o emprego de tubos longos de modo a aumentar a área de troca térmica entre os fluxos, ao mesmo tempo que torna o trocador mais compacto.

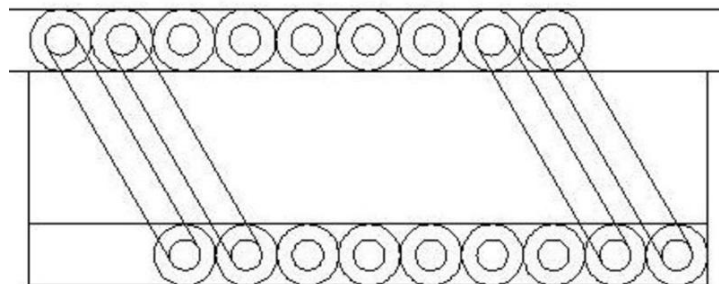


Figura 2.5. Seção reta de um trocador de calor de tubos espiralados de mesmo passo. No tubo interno circula o fluxo de mais alta pressão.

Um trocador térmico com lâminas corrugadas de alumínio é esquematizado na Fig. 2.6. As lâminas “quente” e “fria” são intercaladas e separadas por placas planas também de alumínio soldadas às corrugadas de modo a melhorar o contato térmico. Observe-se que neste tipo trocador de calor os fluxos quente e frio são cruzados.

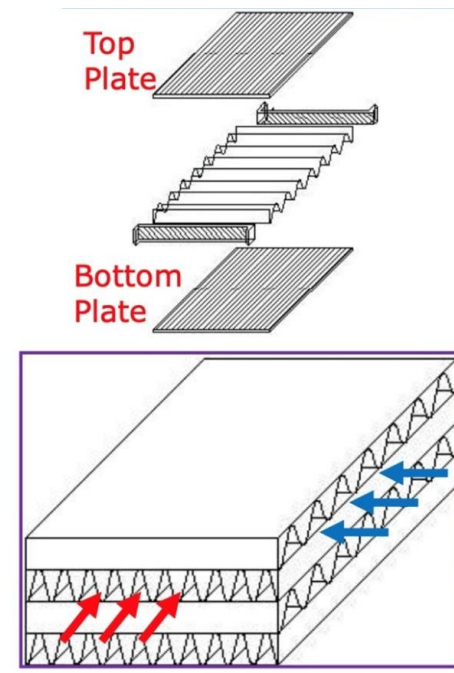


Figura 2.6. Trocador de calor de lâminas corrugadas. Os fluxos quente e frio circulam em direções perpendiculares no trocador.

As fotos da Fig. 2.7 dão uma ideia do tamanho de uma unidade trocadora de calor de lâminas corrugadas. Nos liquefadores criogênicos, diversas unidades como essa são empregadas.

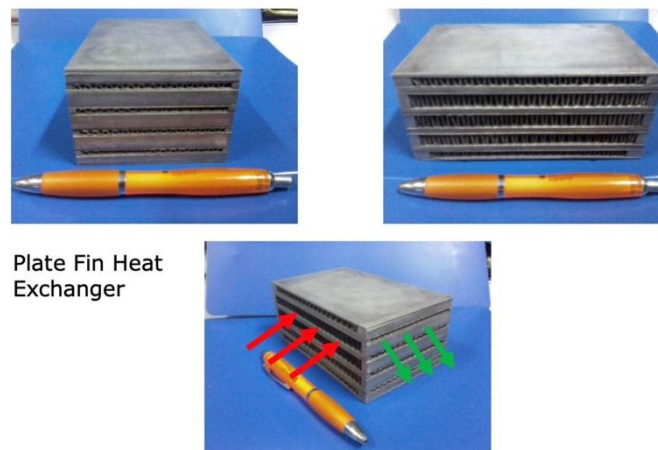


Plate Fin Heat Exchanger

Figura 2.7. Célula trocadora de calor.

2.4. Outros Métodos de liquefação de gases

1. Método de Hampson

Foi inicialmente desenvolvido para liquefação do ar. Conforme mostra a Fig. 2.8, ar é comprimido à 3000 psi (aproximadamente 250 atm) pelo compressor e, após purificação, vai para uma válvula de expansão de Joule-Kelvin (J-K). Mas o resfriamento não é suficiente para causar liquefação. O gás refrigerado volta ao compressor, passando pelo trocador de calor refrigerando assim o gás vindo do

compressor antes de passar pela válvula J-T. O resultado disso é que no próximo ciclo, a temperatura do gás, após passar pela válvula expansora, é menor que a do ciclo anterior. Com a repetição dos ciclos, estabelece-se um fluxo contínuo de ar líquido para o reservatório.

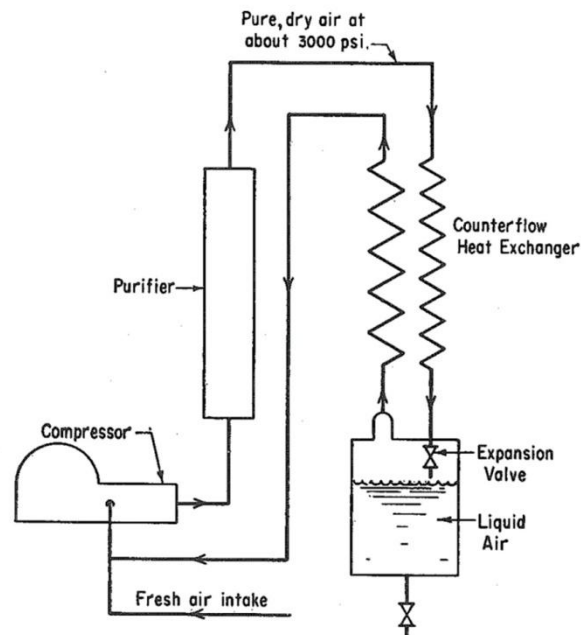


Figura 2.8. O liquefator de ar de Hampson. O par de linhas em zigue-zague representa o trocador de calor.

2. Método de Claude

Este método tem melhor desempenho que o anterior devido à inserção de um estágio de expansão. O refrigerador é mostrado esquematicamente na Fig. 2.9.

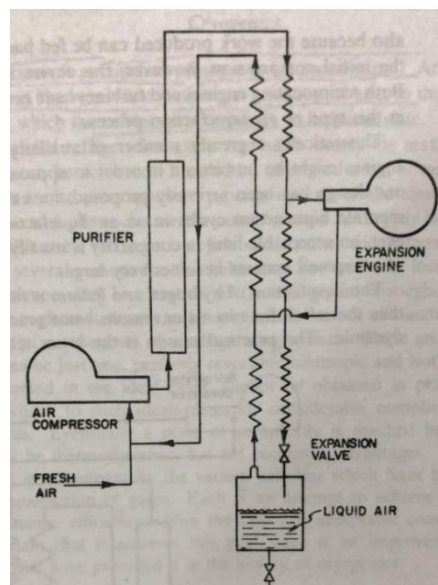


Figura 2.9. Processo de Claude para a liquefação do ar.

No estágio de expansão, o gás é forçado a fazer trabalho, expandindo-se de forma aproximadamente isentrópica, o que é favorável para o resfriamento antes de passar pela válvula de expansão.

3. Liquefação de hidrogênio e hélio

É mais complicada devido às temperaturas de inversão tanto do He como do H_2 estarem abaixo da temperatura ambiente. Acima da temperatura de inversão, a válvula de inversão produz calor. Métodos de Hampson e de Claude, portanto, não se aplicam a esses gases sem modificação. Torna-se necessário seus pré resfriamentos para que a válvula de inversão atue como redutor de temperatura.

Um dos liquefadores mais simples de H_2 emprega um trocador de calor que produz um primeiro resfriamento no H_2 gasoso após a compressão a uma temperatura abaixo daquela de inversão. Como essa temperatura é aproximadamente 204 K (o valor preciso depende da pressão), esse resfriamento inicial pode ser feito empregando-se N_2 líquido no trocador.

A Fig. 2.10 mostra um liquefator de H_2 em que N_2 líquido é usado para o pré resfriamento. Após esse estágio, a temperatura do H_2 é de 64 K. A despeito da temperatura do N_2 líquido à pressão atmosférica ser de 77 K, aproximadamente, isso é conseguido pelo bombeamento do N_2 com uma bomba de vácuo conforme indicado na figura. Após passar pelo trocador de calor de contra-fluxo, o H_2 comprimido entra na válvula de Joule-Kelvin a 43 K, aproximadamente, e entrega o produto no reservatório à pressão atmosférica na temperatura de 20,4 K.

Na temperatura ambiente, H_2 consiste de 75% *orto* H_2 (spins nucleares apontando na mesma direção) e 25% *para* H_2 (spins nucleares

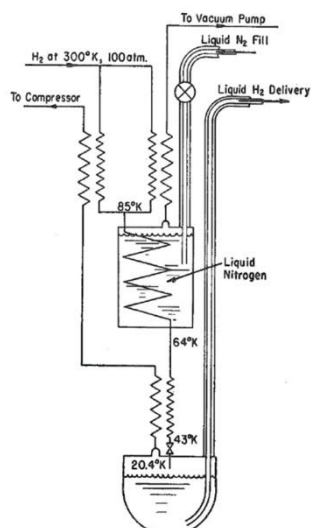


Figura 2.10. Liquefator de hidrogênio auxiliado por refrigeração com nitrogênio líquido.

antiparalelos). Se iniciarmos com H_2 “normal” na pressão atmosférica e o liquefizemos, o H_2 *orto* vai lentamente se convertendo em *para*. Desde que *para* H_2 é a forma de energia mais baixa, calor é liberado no processo de conversão e isso causa a evaporação de cerca de 70% do H_2 originalmente liquefeito. Os ciclos de liquefação presentemente usados incorporam catalisadores através dos quais o recém liquefeito H_2 deve passar. Isso causa a conversão a tomar lugar no liquefator, onde o calor pode ser absorvido de forma conveniente e elimina a evaporação gradual do líquido armazenado devido a essa causa.

Hélio pode ser liquefeito por um refrigerador semelhante ao da Fig. 2.10. A principal diferença é o emprego de H_2 líquido, ao invés de N_2 líquido, para a refrigeração do He previamente à passagem na válvula de expansão. O emprego de H_2 líquido é necessário porque a temperatura de inversão para o He está abaixo daquela obtida com N_2 líquido.

4. Liquefação de hélio – método de Collins

Um ciclo de liquefação de He que não requer H_2 foi projetado por S. C. Collins. A Fig. 2.11 mostra esquematicamente o refrigerador de Collins. O ciclo tem grande semelhança com o método de Claude que usa um dispositivo de expansão.

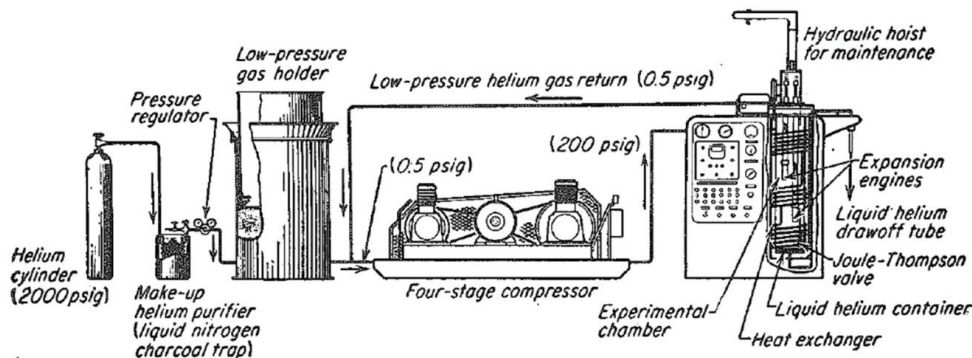


Figura 2.11. Diagrama de um liquefator de He de Collins.

Hélio do cilindro de alta pressão vai para um reservatório de baixa pressão através de um purificador. A partir daí é comprimido a alta pressão em um compressor de quatro estágios e entra no liquefator propriamente dito. No liquefator, He é resfriado por um trocador de calor com N₂ líquido e então dividido em três fluxos: dois desses fluxos são resfriados por expansores recíprocos; o terceiro fluxo vai para uma válvula de expansão de Joule-Kelvin localizada logo acima do *container* de He (ver figura) onde sofre redução de temperatura. Como no processo de Hampson, anteriormente descrito, nos ciclos iniciais de funcionamento do liquefator, tal redução não é suficiente para causar liquefação. O gás refrigerado volta do *container* para o compressor que o manda de volta para o *container* estabelecendo assim sua circulação. Da mesma forma, o compressor estabelece a circulação do gás dos expansores recíprocos que passa por trocadores de calor em contra fluxo com o gás vindo do *container* e resfriando este último a uma temperatura abaixo do ponto de inversão. Após alguns ciclos de funcionamento da máquina, regime contínuo é estabelecido, com uma temperatura que, além de ser menor que a de inversão, é suficientemente baixa para liquefazer o He após passagem pela válvula J-T.

5. Liquefação de hélio – método de Simon

Um outro método para liquefação de He é o processo de Simon, cujo diagrama é visto na Fig. 2.12. O núcleo central, A, é o reservatório de He capaz de suportar pressões de até 150 atmosferas, e B é o reservatório para H₂ líquido em contato com o núcleo central. Tudo é envolvido por um banho envolvente de H₂ ou N₂. Gás hélio em alta pressão é introduzido em A e resfriado por contato térmico com o H₂ líquido em B. Pela redução de pressão sobre o H₂ em B com uma bomba de vácuo, a sua temperatura pode ser trazida a aproximadamente 10 K. Imediatamente, é feito vácuo sobre He no vaso A, reduzindo a sua pressão e causando liquefação. Como a densidade do gás comprimido a 150 atmosferas a 10 K é

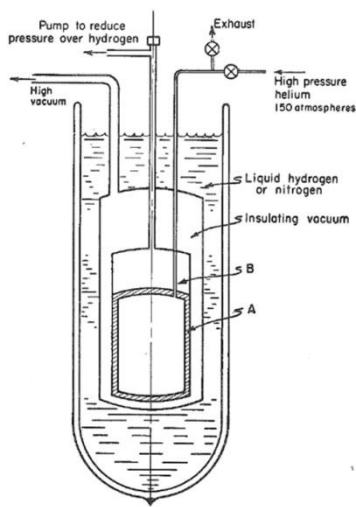


Figura 2.12. Esquema de Simon para liquefação de hélio.

proximadamente 1,6 vezes a densidade do líquido no seu ponto de ebulição, o processo de expansão resulta no reservatório quase cheio de He líquido.

A Fig. 2.13 mostra um liquefator de He. O equipamento é fabricado pela Linde A. G. da Alemanha. Fornece 3,5 litros de He por hora, produção alcançada após 45 minutos do início do funcionamento.



Figura 2.13. Liquefator Meissner manufaturado pela Linde A. G. da Alemanha.

3. Métodos para baixar a temperatura de gases já liquefeitos

Até então tratamos de métodos empregados para liquefação de gases à pressão atmosférica. Frequentemente, entretanto, necessita-se obter temperaturas mais baixas do que aquelas conseguidas com a liquefação. Para tanto, o gás liquefeito à pressão atmosférica é submetido a determinados procedimentos conforme discutimos a seguir.

1. Método do rebaixamento da pressão

Consiste em reduzir a pressão na superfície do líquido no *container* com uma bomba de vácuo. A eficácia do processo se deve ao decréscimo da temperatura do gás com a redução da sua pressão de vapor. Para H_2 , um bombeamento que produza uma queda da pressão atmosférica para, digamos, 1,0 Torr, produz um decaimento de temperatura de 20,4 K (temperatura de ebulição do gás) para 9,5 K.

Para 4He (temperatura de ebulição de 4,2 K), o bombeamento reduz a temperatura a 1,0 K quando a pressão na superfície do líquido for de 0,12 Torr. Entretanto, temperaturas menores que 1 K são difíceis de conseguir com bombeamento, pois à medida em que a pressão cai, a pressão de vapor do 4He vai se tornando muito baixa, e o processo não se torna prático devido às dimensões e complexidade do sistema de vácuo que seria necessário.

Bem menos restritivo é o bombeamento de 3He que, devido à pressão de vapor comparavelmente maior que a do 4He para uma mesma temperatura, possibilita que se chegue à 0,3 K com relativa facilidade.

2. Método de refrigeração por diluição

A despeito de ser possível empregar 3He normalmente usado. Isso se deve à reduzida abundância de 3He na atmosfera terrestre (pressão parcial aproximadamente 10^6 vezes menor que a do 4He) e, consequentemente, ao seu alto custo. Felizmente, com misturas 3He - 4He consegue-se temperaturas muito mais baixas do que aquelas que se alcançaria se somente 3He fosse empregado. Refrigeradores que funcionam com essas misturas são denominados de *refrigeradores de diluição* e com estes, temperaturas de centésimos de grau Kelvin são alcançadas. Um refrigerador de diluição é descrito abaixo. Antes, porém, discute-se o diagrama de fases das misturas 3He - 4He , fundamental para o entendimento do funcionamento desse aparelho.

Suponhamos uma mistura 3He - 4He numa câmara hermética numa temperatura suficientemente baixa para que estejam liquefeitos e cada um deles em equilíbrio com sua pressão de vapor. Dependendo da temperatura e da proporção dos dois isótopos na mistura, diferentes fases são observadas, conforme ilustra a Fig. 3.1. As três linhas que definem o domínio de cada fase convergem para um ponto – o *ponto*

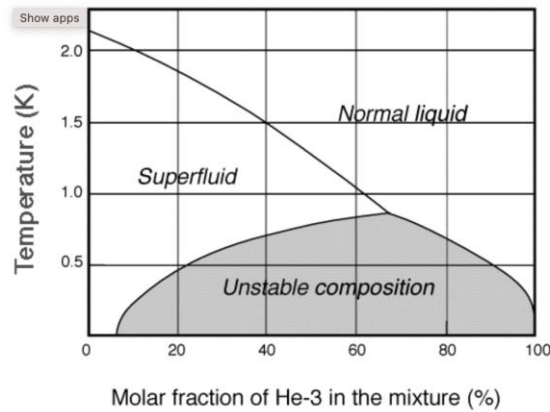


Figura 3.1. Diagrama de fases da mistura ^3He - ^4He .

triplo, situado à temperatura de 85 mK e fração molar de ^3He de 65%, aproximadamente. A fase dita *normal* e é constituída por uma mistura homogênea dos dois isótopos. A fase mais à esquerda é também uma mistura de ^3He e ^4He , porém o ^4He está no estado de *superfluidez* (²). Importante notar que a temperatura de transição do estado normal do ^4He para o superfluido (transição lambda) diminui com o aumento da fração molar de ^3He .

Outro comportamento notável ocorre para temperaturas menores que a do ponto triplo e no intervalo de fração molar entre 6.6 e 100%, que é a separação dos líquidos em duas fases: uma fase rica em ^3He (*fase concentrada*), contendo aproximadamente 100% deste isótopo; e uma fase pobre em ^3He (*fase diluída*, contendo aproximadamente 6% de ^3He em 94% de ^4He). Num recipiente em baixa temperatura, este efeito é prontamente constatado, uma vez que a fase concentrada, mais leve, flutua sobre a diluída. O princípio de separação de fases é fundamental na operação de um refrigerador de diluição.

Um refrigerador de diluição está representado esquematicamente na Fig. 3.2. Fazem parte do aparelho, um circuito fechado no qual circula a

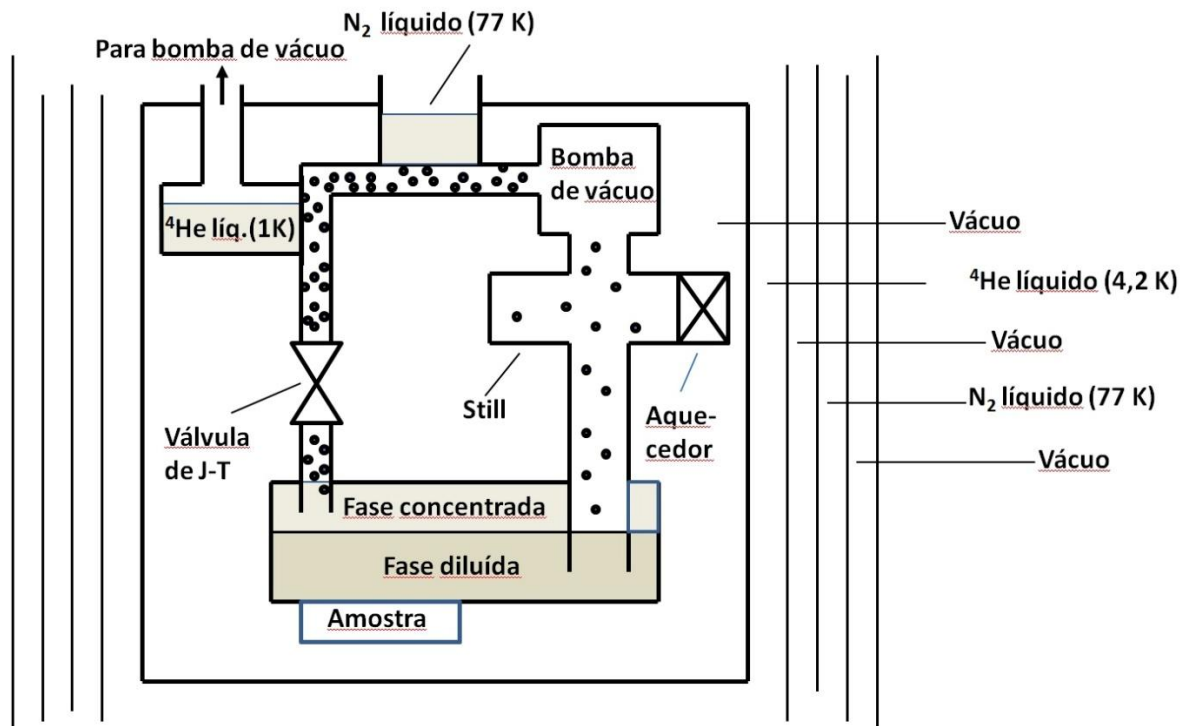


Figura 3.2. Esquema de um refrigerador de diluição.

mistura ^3He - ^4He , e reservatórios de ^4He e N_2 líquidos que trocam calor com o circuito. O conjunto está em vácuo e o fluxo de calor proveniente do meio externo é fortemente reduzido por camadas de

^4He , vácuo e N_2 líquido delimitadas por paredes metálicas finas. A circulação da mistura é feita por uma bomba de vácuo enquanto outra bomba reduz a pressão no reservatório de ^4He e baixa sua temperatura para cerca de 1K.

O refrigerador não entra em regime nos primeiros ciclos de operação antes que a mistura ^3He - ^4He seja resfriada a temperaturas próximas de 870 mK por pré resfriamentos em sucessivos de banhos de N_2 líquido (77K) e ^4He líquido a 1 K e posterior redução de temperatura por válvulas de J-K.

Ao chegar a temperaturas mais baixas do que aproximadamente 870 mK, ocorre, na câmara de separação (ver desenho), separação espontânea de fases, com a fase concentrada (cerca de 100% ^3He) flutuando sobre a diluída (93,4 de ^4He), conforme explicado acima. Pela ação da bomba de vácuo do circuito fechado, que bombeia *diretamente* a fase diluída, essa mistura, *ainda na forma líquida*, sobe, e vai para o que se chama de *still* (recipiente de repouso). No *still*, a mistura é aquecida por um trocador de calor a uma temperatura suficientemente alta para que ^3He evapore significativamente, mas suficientemente baixa para que a evaporação de ^4He seja muito reduzida. No *still*, a a fase diluída permanece, porém em desequilíbrio, ficando com uma concentração de ^3He abaixo de 6% devido à predominância da taxa de evaporação desse isótopo sobre a do ^4He .

Ao se deslocar no circuito fechado após a passagem pelo *still*, o vapor – quase que exclusivamente de ^3He – é comprimido a algumas dezenas de Torr na saída da bomba de vácuo e se resfria por troca de calor com os reservatórios de N_2 líquido e de ^4He a 1 K, e pela ação da válvula J-K, voltando a se liquefazer, e de volta à câmara de separação.

Para restaurar o equilíbrio da fase diluída, átomos de ^3He atravessam a interface de separação entre as duas fases na câmara de separação, passando da fase concentrada para a diluída. Tal passagem é a causa do resfriamento, pois é um processo endotérmico que resulta na remoção de calor das paredes da câmara que estão em contato térmico com o que se deseja resfriar (uma amostra, no esquema da figura). Os átomos perdidos pela fase rica em ^3He são constantemente repostos pela circulação constante de ^3He produzida pela bomba de vácuo.

Nos refrigeradores de diluição modernos, temperaturas de 0,02 – 0,04 K são prontamente alcançáveis.

3. Método da desmagnetização adiabática

Este método tem por base o *efeito magnetocalórico* que consiste na variação de entropia de certas substâncias paramagnéticas e magnéticas pela aplicação de um campo magnético.

A Fig. 3.3 ilustra a entropia de um sal paramagnético em função da temperatura. Como mostra a curva S_0 , na ausência de um campo magnético, a entropia permanece em valores relativamente altos num largo intervalo de temperatura e tende para zero à medida que a temperatura decresce. Um campo magnético aplicado ao sal, entretanto, induz ordem, isto é, reduz a entropia, e a nova curva para um campo magnético constante é a curva S_H da figura. Essa indução de ordem consiste num alinhamento parcial dos momentos magnéticos de certos átomos na estrutura cristalina do sal.

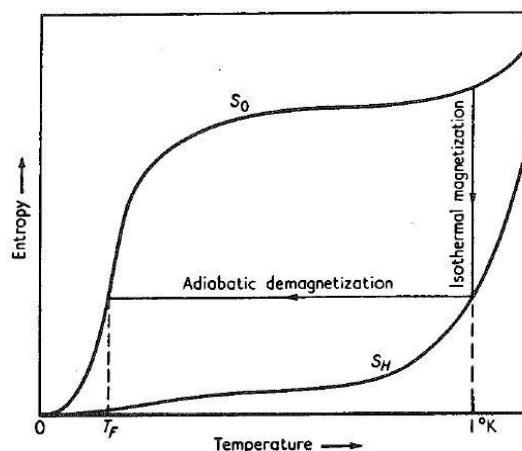


Figura 3.3. Entropia de um sal paramagnético sem campo magnético aplicado (curva S_0) e com campo aplicado (curva S_H).

As curvas da figura, portanto, sugerem um meio de baixar a temperatura de uma substância. A Fig. 3.4 ilustra um criostato em cujo interior existe uma câmara com uma certa quantidade de sal paramagnético em bom contato térmico com a amostra a ser refrigerada. O conjunto é preso a um suporte de baixa condutividade térmica. O espaço no entorno do sal pode ser preenchido com hélio gasoso em baixa temperatura ou então evacuado. A câmara que contém a amostra encontra-se num banho de hélio líquido mantido a cerca de 1 K pelo método da redução de pressão na sua superfície. O criostato é colocado entre os polos de um eletroímã e a sequência das seguintes operações produz a refrigeração:

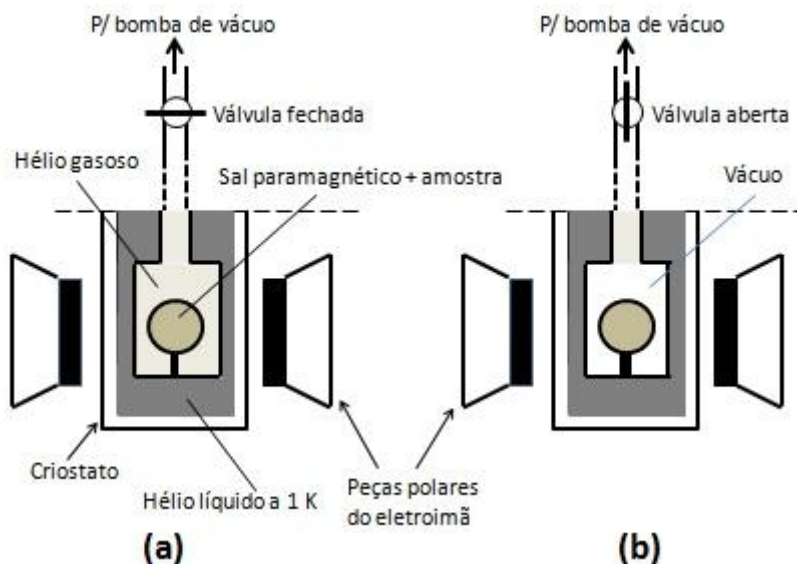


Figura 3.4. Dois estágios do processo de demagnetização adiabática. (a) Campo é aplicado, o conjunto sal + amostra aquece mas volta à temperatura de 1 K pela troca térmica com o hélio líquido possibilitada pelo hélio gasoso. (b) O campo é removido, a câmara central é evacuada e temperatura do conjunto cai para valores bem menores que 1 K.

1. Com gás hélio na câmara central para produzir bom contato térmico entre o sal paramagnético e o banho de hélio líquido circundante, o campo magnético é acionado, magnetizando o sal. Como isso sua entropia é reduzida pelo alinhamento parcial dos íons na rede; calor é liberado no processo. Mas como o gás hélio na câmara central age como um meio de troca térmica, esse calor é absorvido pelo hélio líquido e a magnetização ocorre essencialmente em temperatura constante.

2. Vácuo é então feito na célula de modo a isolar termicamente o sal do banho de hélio líquido. Finalmente, o eletroímã é desligado, e o conseqüente retorno da desorientação dos momentos magnéticos se faz às expensas da energia da rede cristalina do sal que, juntamente com amostra, perde calor, baixando a temperatura do conjunto.

No gráfico entropia-temperatura da Fig. 3.3, o processo é representado como um decréscimo isotérmico da entropia pela magnetização a 1 K, seguido da demagnetização adiabática, resultando na temperatura T_F .

O sucesso do método depende, obviamente, da magnitude do decaimento da entropia do sal paramagnético no intervalo de temperatura desejado e para os campos normalmente aplicados. *Chromium potassium alum* e *iron ammonium alum* são dois compostos paramagnéticos para os quais um campo magnético produz um significativo decréscimo de entropia perto de 1 K. Os íons cromo e potássio são os íons magnéticos responsáveis pelo efeito. A estrutura cristalina em cada um desses sais é tal que os íons magnéticos são afastados uns dos outros de forma tal que, acima de 0,1 K, aproximadamente, a interação magnética entre eles é suficientemente fraca para impedir alinhamento espontâneo. Um campo de poucos milhares de gauss, é em geral suficiente para produzir alinhamento e uma redução de entropia significativa. Com um arranjo experimental como o acima descrito, e campos de vários milhares de gauss, é possível alcançar temperaturas mais baixas que 0,01 K.

As equações abaixo^(*) (sistema SI) possibilitam determinar a queda de temperatura da substância no processo de demagnetização adiabática.

$$T_f^2 = T_i^2 - 2T_i q/c$$

com q definido por

$$q = - n_0 C v H^2 / 2T_i$$

onde T_i e T_f são as temperaturas inicial e final da substância (graus Kelvin), H o campo magnético, C a constante de Curie da substância, v o volume por unidade de massa, c o calor específico e n_0 a constante de permeabilidade do vácuo.

4. Método da demagnetização nuclear

Núcleos atômicos de muitos elementos são suficientemente assimétricos para apresentar momentos magnéticos não desprezíveis. Esse fato sugere que demagnetização nuclear possa ser útil em refrigeração magnética adotando-se a mesma sequência de procedimentos usados na refrigeração magnética de substâncias paramagnéticas.

A importância de se considerar demagnetização nuclear como uma técnica de refrigeração reside no fato de que, na maioria dos materiais cristalinos, os momentos nucleares não se alinham uns com os outros antes que temperaturas da ordem de micrograus Kelvin sejam alcançadas. Isso é equivalente a afirmar que, num gráfico semelhante ao da Fig. 3.3, a entropia do sistema nuclear começa a cair em direção a zero abaixo de aproximadamente 10^{-5} K. Isso é o grande diferencial em relação ao uso de substâncias paramagnéticas cujo impecilho no alcance de temperaturas dessa ordem é imposto pelo significativo auto alinhamento dos momentos magnéticos eletrônicos que, já na faixa de centésimos de graus Kelvin, impede variações significativas de entropia.

Entretanto, uma dificuldade em demagnetização nuclear é o baixo momento do spin nuclear, que é da ordem de um milésimo daqueles dos spins dos sais paramagnéticos. Para alinhar núcleos a 1 K, campos de cerca de 10 milhões de Gauss seriam necessários – longe do que até hoje se consegue. Campos de valores mais razoáveis, entretanto, podem ser empregados se a magnetização for realizada a 0,01 K.

A despeito disso, é com o auxílio da demagnetização nuclear que se consegue grande aproximação do zero absoluto. Trata-se de uma operação de dois estágios. O primeiro consiste no resfriamento de uma substância adequada por um sal paramagnético conforme anteriormente descrito. Nesse estágio, o conjunto das duas substâncias é levado a cerca de 0,01 K. Enquanto ainda em contato com o sal, a substância é sujeita a um alto campo magnético para alinhar seus núcleos e o calor de magnetização é então absorvido pelo sal que atua como um absorvedor de calor a 0,01 K. Por último o campo é retirado e a demagnetização adiabática causa uma queda adicional na temperatura devido ao retorno da desorientação dos spins nucleares.

Usando um feixe de fios de cobre finos como o material de demagnetização nuclear, e campos magnéticos próximos de 6×10^4 gauss, um grupo do Claredon Laboratory, em Oxford, alcançou a temperatura de aproximadamente um milionésimo de grau Kelvin.

4. Aplicações de criogenia

São extremamente variadas e se estendem nas áreas da física, química, engenharia, biologia e medicina. Frequentemente envolvem a liquefação de um gás. Alguns exemplos são dados a seguir.

1. Estudos sobre o efeito da temperatura nas propriedades dos materiais

Um método de uso generalizado para investigar o efeito da temperatura nas propriedades físicas dos materiais é, não se levando em conta a sofisticação do equipamento para a produção de baixas temperaturas, simples. As amostras ficam em vácuo dentro de um criostato e em contato com um suporte de alta condutividade térmica diretamente em contato com o líquido criogênico, ou então ficam mergulhadas no próprio líquido.

(*) – As equações são deduzidas nas páginas 174 – 177 e 181 do livro de F. W. Sears, “An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics”, second edition, fifth printing, (Addison-Wesley, 1969).

2. Separação de isótopos

As diferentes temperaturas de ebulição de H_2 , HD e D_2 permitem a destilação fracionada de H_2 líquido possibilitando sua separação isotópica. Quando D_2 suficientemente rico é obtido, ele pode ser oxidado para formar água pesada. Misturas de outros gases também podem ser separadas da mesma forma se houver diferença nos seus pontos de ebulição. É o caso, por exemplo, da separação de oxigênio e nitrogênio a partir de ar líquido.

3. Criobombeamento

Ultra alto vácuo numa câmara pode ser produzido pelo método de *criobombeamento*, que significa o bombeamento de gases por adsorção em superfícies em baixas temperaturas (normalmente nas temperaturas de ebulição de N_2 ou He). Bombas de vácuo funcionando por esse método são discutidas no texto *Bombas de Vácuo*, no site da disciplina F-640. Em alguns casos, painéis resfriados por esses gases também podem ser usados possibilitando altas velocidades de bombeamento.

4. Refrigeração de alimentos

Nitrogênio líquido é usado na indústria de alimentos para congelar comidas. Com a refrigeração por spray com N_2 por cerca de 7 minutos, o aroma e sabor dos alimentos é melhor conservado do que pelo método tradicional (temperaturas de 15 – 20 °C) que, além disso leva mais tempo (entre 3 e 48 horas).

5. Moderação de feixes de nêutrons

No campo da física nuclear, para realizar certos experimentos, é necessário que se tenha um feixe de alta densidade de neutrons de baixa energia. Isso é conseguido pela moderação do feixe de neutrons do reator nuclear. O feixe passa por um bloco cúbico com cerca de 33 cm de lado com bolotas de água pesada a 20 K. Ao feixe passar pelo bloco, os neutrons ficam em equilíbrio térmico com o “gelo” devido a uma série de colisões com a D_2O . Os nêutrons emergentes terão portanto uma energia cinética que é característica de uma substância a 20 K, isto é, eles constituirão um feixe de “nêutrons frios”.

6. Estudos de/com nitrogênio atômico

Outro exemplo de aplicação interessante vem do campo da físico-química. Um feixe de N_2 é dissociado em átomos do gás por uma descarga elétrica. Os átomos adsorvem num substrato que está na temperatura de 4,2 K. Como a reação de dissociação não tem eficiência de 100%, parte do nitrogênio molecular adsorve no substrato juntamente com o atômico. A energia térmica do material adsorvido não é suficiente para que haja reação química e as propriedades do nitrogênio atômico podem ser tranquilamente estudadas. Um pequeno aumento da temperatura do substrato para 20 K permite a recombinação desses radicais livres, permitindo agora que se estude os detalhes da reação.

7. Supercondutores

Mais um benefício da criogenia se refere aos supercondutores, uma vez que para que façam a transição do estado normal para o supercondutor, temperaturas criogênicas sejam necessárias. Ao lado da grande atividade de pesquisa que os materiais supercondutores, desde sua descoberta, tem provocado, aplicações tecnológicas notáveis foram alcançadas e propostas. Uma das mais importantes se refere aos eletroímãs. Quando equipados com bobinas de fios supercondutores, devido à resistência nula destes últimos, o aquecimento devido ao efeito Joule é também nulo. Não havendo, portanto, quase que nenhuma preocupação quanto à dissipação térmica do dispositivo, ímãs de volume reduzido em comparação com aqueles convencionais que produziram o mesmo campo magnético, são empregados.

8. Aplicações médicas

Em algumas dessas aplicações, a destruição controlada do tecido humano é necessária, o que pode ser feito por métodos criogênicos. A origem dos tremores musculares característicos do Mal de Parkinson se origina numa pequena região do tálamo do cérebro. Destruição de uma pequena porção de tecido cerebral pode trazer alívio aos espasmos causados pela doença. A Fig. 4.1 mostra como isso pode ser feito. Uma cânula de aproximadamente 2 mm de diâmetro com uma ponta metálica é introduzida no cérebro. Nitrogênio líquido circula na cânula de modo a refrigerar a

ponta. Técnicas de imagem orientam o posicionamento da cânula que penetra no tálamo e a destruição do tecido cerebral na pequena região no entorno da ponta tem lugar. Durante a operação, o paciente permanece consciente de modo que seja determinada a quantidade de tecido destruída para que os tremores sejam eliminados.

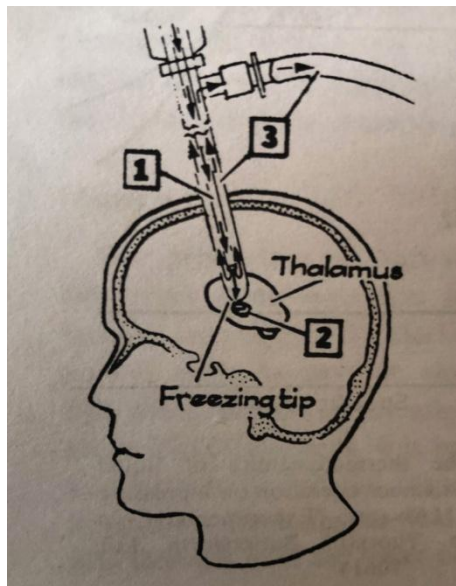


Figura 4.1. Diagrama que mostra a técnica de cirurgia criogênica para tratamento do mal de Parkinson.

9. Armazenamento de gases

Gases no estado líquido podem ser armazenados em volumes muito menores daqueles que ocupariam se estivessem na temperatura ambiente. Exemplos disso são os tanques de oxigênio e nitrogênio líquido para uso desses elementos na forma gasosa empregados em hospitais, indústrias e laboratórios.

10. Aplicações em foguetes

Outra importante aplicação de criogenia vem da atividade espacial, onde gases liquefeitos em baixas temperaturas são usados na propulsão de foguetes. O princípio de operação é simples. Quantidades controladas de um combustível e de um agente oxidante reagem numa câmara de combustão e a energia resultante da reação eleva os produtos de reação a altas temperaturas e pressões. O escape desses produtos da câmara resulta na força que impulsiona o foguete.

A Fig. 4.2 é um exemplo típico de um foguete que funciona por esse princípio. Um processo

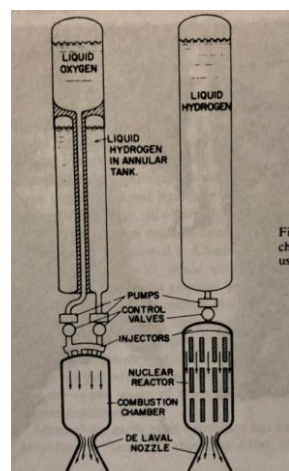


Figura 4.2. Esquema de um foguete que funciona com oxigênio e hidrogênio como propelentes. (Considerar apenas o foguete da esquerda).

altamente exotérmico ocorre na câmara de reação pela combinação de oxigênio e hidrogênio, resultando em produtos de reação que escapam pelo *nozzle* (ver desenho) em alta velocidade. Oxigênio e hidrogênio não são a única combinação de propelentes usados em foguetes. Outras substâncias são também empregadas, conforme mostra a Tabela II.

Tabela II. Algumas combinações de reagentes usados como propelentes.

Agente oxidante	Combustível
oxigênio líquido	álcool isopropílico gasolina UDMH ^(*) hidrogênio líquido
peróxido de hidrogênio 99%	álcool etílico gasolina UDMH ^(*)
flúor líquido	gasolina amônia UDMH ^(*)

(*) hidrazina assimétrica

Vale lembrar, entretanto, que quando gases são empregados como reagentes, eles terão que estar liquefeitos; o contrário acarretaria um peso intolerável para um veículo espacial. Para hidrogênio, por exemplo, cálculos mostram que o peso de um *container* para esse gás na forma comprimida em temperatura ambiente é de cerca de 2000 vezes maior do que aquele de um *container* para armazenar o mesmo peso de hidrogênio a 20 K.

11. Câmara de bolhas

No estudo de física de altas energias, o sistema denominado de *câmara de bolhas* tem um papel relevante. Gases liquefeitos – principalmente H₂ e HD – são o meio em que as reações e decaimentos envolvendo partículas elementares ocorrem e são examinados. Uma representação esquemática de uma dessas câmaras é mostrada na Fig. 4.3. Um efeito fundamental no funcionamento da câmara é o *sobreaquecimento* do líquido, que significa que se a temperatura de um líquido for cuidadosamente elevada, ela pode passar do ponto de ebulição sem o líquido ferver.

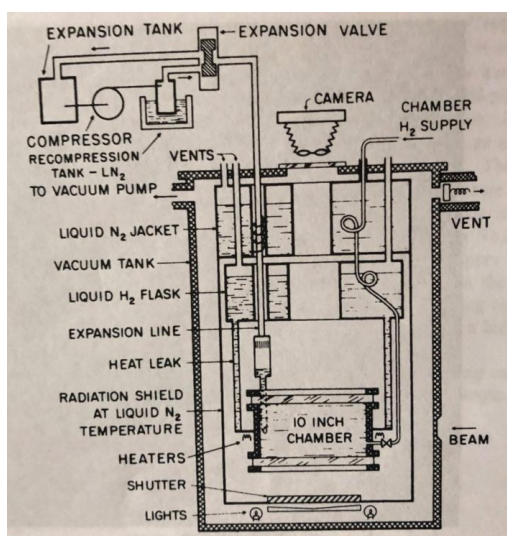


Figura 4.3. Esquema da câmara ede bolhas de 10 polegadas do Lawrence Radiation Laboratory.

Consideremos então H_2 líquido como o meio em que os eventos ocorrem. Numa descrição muito simplificada do funcionamento da câmara, este elemento está superaquecido a uns 27 K (20,3 K é a temperatura de ebulição à pressão atmosférica). Se uma partícula de alta energia *carregada* atravessar o líquido, haverá a formação de bolhas ao longo da trajetória que poderá ser registrada por câmaras estereoscópicas. As câmaras de bolhas são equipadas com eletroímãs que aplicam campos intensos na região do líquido. Assim, os traços das partículas serão curvilíneos.

Mas como essas trajetórias podem ser usadas para estudar decaimentos e reações de e entre partículas elementares? Um exemplo ilustrativo pode ser dado pela reação pion-próton. Quando o pion penetra no líquido superaquecido e reage com um próton do hidrogênio forma-se a partícula K^0 , que não tem carga e não produz traço de bolhas no líquido. Entretanto, ela é identificada porque decai em dois pions, ambos com cargas opostas que deixam traços em trajetórias curvilíneas devido ao campo magnético. Tais traços são mostrados na foto da Fig. 4.4. Com este exemplo, vê-se que com o conhecimento da intensidade do campo magnético, do raio da trajetória e da sua concavidade, muito pode ser determinado sobre as partículas: massa, carga, spin e detalhes sobre a interação.

Câmaras de bolhas podem operar, além de H_2 e HD, com outros gases, tais como C_2H_6 e Xe. Hidrogênio, tendo um único próton é o alvo mais simples e as reações resultantes são menos ambíguas quando líquidos de estrutura atômica mais complicada são usados. Já existem suficientes dificuldades na interpretação de reações com alvos de pequeno número atômico, então alvos mais simples são desejados para muitos propósitos. Deutério é um pouco mais complicado que hidrogênio, mas oferece a inclusão de um nêutron como alvo da reação. O uso de líquidos, mesmo os mais pesados, é muitas vezes considerado por oferecer uma probabilidade de colisão maior com as partículas incidentes numa câmara de bolhas.



Figura 4.4. Traços numa câmara de bolhas de hidrogênio de 72 polegadas do Lawrence Radiation Laboratory. O evento de interesse é a colisão de um pion incidente com um próton do hidrogênio para formar a partícula K^0 que não tem carga e não deixa traço mas decai em dois pions de cargas opostas (reação $K^0 \rightarrow \pi^- + \pi^+$) identificados pelos seus traços com curvaturas opostas.