



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Design e Simulação de um Sistema de
armazenamento térmico de alta temperatura

Frederico Alexandre Coruche Felizardo

Orientador:

Luis Guerreiro

Coorientador: Vitor Vermelhudo

Mestrado em Engenharia da Energia Solar

Dissertação

Évora, 2018



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Design e Simulação de um Sistema de armazenamento térmico de alta temperatura

Frederico Alexandre Coruche Felizardo

Orientador:

Luis Guerreiro

Coorientador: Vitor Vermelhudo

Mestrado em Engenharia da Energia Solar

Dissertação

Évora, 2018

Agradecimentos

Este capítulo é partilhado com todos aqueles que contribuíram para a elaboração desta dissertação.

Inicialmente quero agradecer ao professor Manuel Collares Pereira por me ter dado a oportunidade de fazer parte da sua equipa de trabalho.

Quero destacar o papel desempenhado pelo professor Doutor Luis Guerreiro como meu orientador. Foi com bom agrado que tive o prazer de aprender com todas as experiências passadas, tendo a disponibilidade de me ter passado o seu conhecimento de forma a poder melhor continuamente, por fim, agradeço toda a disponibilidade e apoio incondicional demonstrado ao longo da elaboração desta dissertação.

Agradeço ao Eng.º Vítor Vermelhudo, responsável pela coorientação desta dissertação, pela dedicação prestada e conselhos prestados de forma a enriquecer os meus conhecimentos, quero destacar todo apoio prestado na realização de tarefas de trabalho realizado conjunto.

A todos os colaboradores da Cátedra Energias Renováveis, que permitiram a existência de um bom ambiente de trabalho vivido e pela boa receção que tiveram para comigo desde o início dos trabalhos.

O meu reconhecimento vai, para o conjunto de docentes do Mestrado em Engenharia da Energia Solar da Universidade de Évora pelos conhecimentos transmitidos.

Quero dar o meu agradecimento a todos os meus amigos que participaram de uma forma direta ou indireta neste meu percurso.

Por último, um apreço especial aos meus pais Carlos Felizardo e Maria do Rosário Felizardo, como ao meu avô José Domingos pelo apoio incondicional prestado ao longo desta nova etapa académica e confiança que depositaram em mim ao longo destes anos.

Resumo

O trabalho desenvolvido está inserida num projeto H2020 intitulado Newsol. O principal objetivo é o estudo e desenvolvimento de um sistema de armazenamento de energia térmica.

Todo o trabalho realizado consistiu na investigação e validação experimental de novos materiais que possam ser incorporados em sistemas de armazenamento de energia até 550°C. Foi feita a simulação de um módulo de armazenamento considerando algumas propriedades alcançadas nos materiais estudados, calculando-se a energia armazenada e extraída nos ciclos de carga/descarga em função de determinados parâmetros de operação. Por último, desenvolveram-se designs detalhados de protótipos do sistema real que se pretende construir nas instalações da Universidade de Évora situadas na Herdade da Mitra.

Estes sistemas são projetados para reter energia durante o dia e esta energia será posteriormente utilizada num processo inverso para aquecer o fluido de transferência durante a noite, possibilitando assim o prolongamento da operação de uma central solar.

Palavras-chave: Armazenamento térmico; Material escombreiro; Material Cimentício; Simulação; Design de Protótipo

Design and Simulation of a thermal energy stored system of high temperature

The work developed in this dissertation is part of an H2020 project entitled Newsol. The objective is the study and development of a thermal energy storage system.

The work carried out consisted in the investigation and experimental validation of new materials that can be incorporated in energy storage systems up to 550°C. The simulation of a storage module was performed considering some properties achieved in the materials studied, calculating the energy stored and extracted in the loading / unloading cycles according to certain operating parameters. Finally, detailed designs of prototypes of the real system that were intended to be built in the University of Évora's facilities located in Herdade da Mitra were developed.

These systems are designed to retain energy during the day and this energy will be used in an inverse process to heat the transfer fluid overnight, thus enabling the prolongation of the operation of a solar plant.

Key Words: Thermal Energy Storage; Slag material; Cement material; Simulation; Prototypes Design

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iv
Índice.....	vi
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xii
Nomenclatura e Lista de Acrónimos.....	xiv
Objetivos.....	1
1. Introdução.....	2
2. Estado da arte.....	4
3. Caracterização do material.....	16
3.1. <i>Recolha de material</i>	16
3.2. Caracterização mineralógica, química e térmica das amostras.....	22
3.2.1. <i>Difração de Raio-X (DR-x)</i>	23
3.2.2. <i>Microscopia eletrónica de varrimento (SEM-EDS)</i>	24
3.2.3. <i>Fluorescência de Raio-X (FR-x)</i>	25
3.2.4. <i>Medições das propriedades térmicas</i>	27
3.2.5. <i>Medições das propriedades térmicas a alta temperatura</i>	28
3.3. <i>Resultados da caracterização das amostras</i>	30
4. Desenvolvimento de misturas.....	42
4.1. <i>Seleção do material</i>	42
4.2. <i>Testes de fadiga térmica</i>	44
4.3. <i>Medições das propriedades térmicas</i>	46
4.4. <i>Medições das propriedades térmicas</i>	49
5. Simulação.....	52
6. Design e Construção de Protótipos.....	62
6.1. <i>Protótipo com design básico</i>	62
6.2. <i>Protótipo com Design “chapa metálica”</i>	65
6.3. <i>Protótipo design com grafite</i>	67
6.4. <i>Testes de resistências térmicas</i>	70
7. Conclusão.....	74
8. Desenvolvimentos Futuros.....	76
9. Referências Bibliográficas.....	78
10. Anexos.....	80

Lista de Figuras

Figura 1: <i>Classificação dos sistemas de armazenamento de energia (adaptado de [2]).</i>	5
Figura 2: Módulos de armazenamento de energia e sistema de transferência de calor [16].	10
Figura 3: Corte transversal no módulo de betão a alta temperatura (esquerda) e módulo em cerâmica (direita) com tubagem de transferência de calor [16].	10
Figura 4: Preparação da tubagem para instalação num módulo de teste de armazenamento em betão [17].	11
Figura 5: Módulo de armazenamento de calor latente colocado na vertical.	12
Figura 6: Vistas dos Sistema de armazenamento de energia térmica. a) vista de topo e b) vista lateral (Dim. em mm)	12
Figura 7: Esquema da distribuição da tubagem Segundo Laing et al. (2006) [19].	13
Figura 8: Disposição triangular dos tubos segundo a proposta de Bai et al., 2009 [22].	13
Figura 9: Esquema de tubagem do módulo de teste (esquerda) e Sistema sem isolamento (direita) do módulo desenvolvido no Centro Aeroespacial alemão (DLR) [18].	13
Figura 10: Protótipo do sistema de armazenamento desenvolvido pela empresa energética NEST.	14
Figura 11: Esquema de construção do sistema NEST TES. (Adaptado de [24])	14
Figura 12: Localização e pit de recolha da mina de São Domingos, Mértola.	17
Figura 13: Carta mineira com localização e distribuição dos 5 pontos de recolha, adaptado de [26].	18
Figura 14: Referência fotográfica da área de recolha de material.	19
Figura 15: Registo fotográfico da diferente granulometria existente no local de recolha.	19
Figura 16: Separação do material em diferentes granulometrias para posterior análise.	19
Figura 17: Catalogação do material recolhido com nome, local de recolha e granulometria.	20
Figura 18: Etapas na preparação do material recolhido para análise de difração Raio-X.	23
Figura 19: Preparação das amostras nos suportes para análise de Difração Raio-x.	23
Figura 20: Moldagem e desmoldagem da mistura da resina e material de análise.	24
Figura 21: Polimento com carbonite em pó para desgaste da primeira camada de resina.	24
Figura 22: Polimento com lixas de água e polimento mecânico para acabamento final.	25
Figura 23: Evolução das amostras ao longo dos polimentos até ao estado final.	25
Figura 24: Padrões utilizados na análise Fluorescência Raio x.	26
Figura 25: Preparação das “Pastilhas” de padrões para a análise de Fluorescência Raio x.	26
Figura 26: Preparação das amostras com material para a análise de Fluorescência Raio x.	26
Figura 27: Procedimento de construção das pastilhas e medições das propriedades térmicas nas amostras preparadas.	27
Figura 28: Primeira tentativa de medição das propriedades térmicas.	28
Figura 29: Problemas na construção das pastilhas feitas utilizando o segundo sistema de prensagem.	28
Figura 30: Procedimento realizado na fusão do material em pó fornecido.	29
Figura 31: Resultado da análise da Condutividade Térmica a alta temperatura fornecido pelo SINTEF.	29
Figura 32: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 1.	30
Figura 33: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 2.	30

Figura 34: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 3.	31
Figura 35: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 4.	31
Figura 36: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 5.	31
Figura 37: Regiões de análise SEM em material dos diferentes pontos de recolha.	33
Figura 38: Análises SEM pontuais de material do ponto de Recolha 1.	34
Figura 39: Espectro resultante da análise SEM feita no material extraído do ponto 1.	34
Figura 40: Análises SEM pontuais de material do ponto de Recolha 2.	35
Figura 41: Espectro resultante da análise SEM feita no material extraído do ponto 2.	35
Figura 42: Análises SEM pontuais de material do ponto de recolha 3.	36
Figura 43: Espectro resultante da análise SEM feita no material extraído do ponto 3.	36
Figura 44: Resultado do mapeamento na análise do material do ponto de Recolha 4.	37
Figura 45: Espectro resultante das análises pontuais feita no material extraído do ponto 4.	37
Figura 46: Resultado do mapeamento na análise do material do ponto de Recolha 5.	38
Figura 47: Espectro resultante das medições pontuais feita no material do ponto 5.	38
Figura 48: Provetes preparados tendo em conta uma seleção de materiais.	44
Figura 49: Provetes cortados em cubos no interior da estufa preparados para ciclos de temperatura.	44
Figura 50: Provetes com 142 ciclos fissurados.	45
Figura 51: Provetes de ligantes analisados para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.	46
Figura 52: Resultados da condutividade térmica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura. .	47
Figura 53: Resultados da capacidade térmica mássica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.	47
Figura 54: Resultados da difusividade térmica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.	48
Figura 55: Mistura cimentícia do tipo CAC mais agregados de escórias.	49
Figura 56: Esquema do posicionamento do sensor na medição das propriedades térmicas com equipamento Hotdisk.	50
Figura 57: Esquema do método de análise e posicionamento das medições ao longo do sistema.	52
Figura 58: Ciclos de carga para o 1º caso de estudo para três pontos de medição.	54
Figura 59: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento.	54
Figura 60: Ciclos de carga e descarga para o 2º caso de estudo para três pontos de medição.	55
Figura 61: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento.	55
Figura 62: Ciclos de carga para o 3º caso de estudo para três pontos de medição ao longo do módulo.	56
Figura 63: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 3º caso de estudo.	56
Figura 64: Ciclos de carga para o 4º caso de estudo para três pontos de medição.	57
Figura 65: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 4º caso de estudo.	57
Figura 66: Ciclos de carga para o 5º caso de estudo para três pontos de medição.	58
Figura 67: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 5º caso de estudo.	58
Figura 68: Ciclos de carga para o 6º caso de estudo para três pontos de medição.	59

Figura 69: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 6º caso de estudo.....	59
Figura 70: Ciclos de carga para o 6º caso de estudo para três pontos de medição.	60
Figura 71: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 6º caso de estudo.....	60
Figura 72: Esquemas da construção do primeiro protótipo.....	63
Figura 73: Montagem e ajuste dos topos aos estribos.....	64
Figura 74: Colocação e posicionamento dos termopares no protótipo.	64
Figura 75: Enchimento do primeiro protótipo com betão C20/25.	64
Figura 76: Protótipo de design simples finalizado.....	65
Figura 77: Esquemas de construção do segundo protótipo.	65
Figura 78: Posicionamento dos tubos e ajuste dos topos no segundo protótipo.	66
Figura 79: Nova solução para colocação dos termopares no segundo protótipo.....	66
Figura 80: Posicionamento dos termopares no interior do segundo protótipo.	67
Figura 81: Enchimento do segundo protótipo com betão.....	67
Figura 82: Resultado final do protótipo com chapa metálica.....	67
Figura 83: Material utilizado na construção do terceiro protótipo.....	68
Figura 84: Esquemas em <i>Autocad</i> da construção do 3º protótipo.	69
Figura 85: Posicionamento e Colocação dos termopares no terceiro protótipo.	69
Figura 86: Enchimento com betão do terceiro protótipo.....	70
Figura 87: Resistências térmicas tubulares em estudo.....	71
Figura 88: Teste de resistência térmica tubular.	71
Figura 89: Resultados das sondas de temperatura no teste à resistência térmica tubular.	72
Figura 90: Teste à resistência tubular com formato em “U”.	72
Figura 91: Resultados das medições de temperatura na resistência com formato em “U”.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais características de materiais sólidos para armazenamento de calor sensível. (Adaptado de [9])	5
Tabela 2: Exemplo de proporções de misturas desenvolvidas para análise (adaptado de [7]).	7
Tabela 3: Distribuição do tamanho das partículas de CAC e BFS.	8
Tabela 4: Quantidades de betão CAC e CAC+ em kg/m ³	8
Tabela 5: Lista de frações recolhidas em cada ponto.	20
Tabela 6: Quantificação mineralógica das medições DR-x para cada amostra.	32
Tabela 7: Semi-quantificação da composição química do material.	39
Tabela 8: Seleção de materiais a utilizar no desenvolvimento de misturas cimentícias.	43
Tabela 9: Misturas realizadas utilizando materiais previamente selecionados.	43
Tabela 10: Propriedades térmicas de misturas CAC mais agregados de escórias.	49
Tabela 11: Resultados da medição com o equipamento HotDisk TPS 2500s.	50
Tabela 12: Parâmetros utilizados em cada caso de estudo.	53
Tabela 13: Tabela resumo de resultados obtidos para cada caso de estudo.	61

Nomenclatura e Lista de Acrônimos

BFS – Escórias de alto-forno (*Blast Furnace Slag*)

CAC – Cimento de Aluminato de Cálcio

Cp – Capacidade térmica volumétrica

DLR – Centro Aeroespacial Alemão

DR-x – Difração de Raio x

EDX – Energia Dispersiva de Raio x

FR-x – Fluorescência de Raio x

NS – Projeto Newsol

OPC – Cimento Portland

PCM – Material de mudança de fase (*Phase Change Material*)

SAC – Agregados de Calcário e Sílica

SEM – Microscopia eletrônica de varrimento

TES – Armazenamento de Energia Térmica (*Thermal Energy Storage*)

Letras Gregas

α - Difusidade

λ – Condutividade Térmica

Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo conseguir dar resposta a *três* temas fulcrais:

- a) Desenvolvimento e validação de material
- b) Simulação de um Módulo para armazenamento de energia térmica
- c) Design e construção de protótipos

Face aos temas escolhidos foram definidas questões de investigação a serem respondidas nesta Tese, nomeadamente:

1. Serão as escórias provenientes da Mina de São Domingos adequadas para o armazenamento térmico de energia de uma central Termosolar?
2. Será possível desenvolver misturas cimentícias (argamassas e betões utilizando cimento do tipo *Portland*) que tenham um bom comportamento a ciclos térmicos até 550 °C?
3. Quais as perdas (resistência mecânica e propriedades térmicas) das misturas investigadas após ciclos de carga/descarga entre 290 e 550 °C?
4. Qual será o design mais adequado para um módulo e que protótipos deverão ser testados para validar o conceito?

O objetivo final da Tese é o de propor uma mistura cimentícia que incorpore escórias das minas de São Domingos como constituinte de um Módulo de armazenamento de energia térmica para uma temperatura até 550 °C.

1. Introdução

Uma central de concentração solar faz uso da radiação solar para converter energia em eletricidade apresentando-se como uma tecnologia adequada e com custos competitivos para uma maior disseminação das fontes de energia renováveis.

De forma a ser um substituto dos combustíveis fósseis as centrais solares devem conseguir responder à necessidade de energia do consumidor ao longo do dia. É este requisito que muitas vezes não é cumprido, pois a captação da energia solar está limitada pelas mudanças de radiação diária, sazonal e climática. De forma a mitigar este efeito e melhorar a produção energética, é necessário implementar numa central um sistema de armazenamento de energia térmica (TES). Estes sistemas possibilitam um melhoramento do funcionamento de uma central, bem como aumentar e estabilizar a eficiência de produção, bem como o uso de energia facilitando a sua integração na rede elétrica.

Tendo em consideração os problemas mencionados, é neste sentido que entramos na temática desta dissertação, que tem como objetivo estudar e desenvolver todo o processo necessário para a construção e implementação de um módulo de armazenamento de energia térmica baseado num betão de alta performance térmica nas instalações da Universidade de Évora na Herdade da Mitra. O objetivo desta dissertação é o de realizar um estudo sobre novos materiais, simular ciclos de carga/descarga e testar em protótipos um módulo de armazenamento de energia.

Os materiais em avaliação são escórias e novas misturas de betão. As escórias são provenientes de uma mina desativada (Mina de São Domingos). Para a sua caracterização foram conduzidas uma série de análises aplicando de um conjunto de técnicas que serão explicadas mais detalhe nos próximos capítulos. A mistura de betão a desenvolver deve-se ter em consideração propriedades térmicas, coeficiente de expansão, estabilidade, bem como, avaliação de custos e método de produção [1].

Na componente de simulação, o trabalho foi realizado sobre um modelo em *Matlab* desenvolvido por outro aluno. O objetivo foi estudar o comportamento de um módulo variando-se algumas propriedades térmicas estudados através da caracterização realizada anteriormente, bem como verificar o impacto dos ciclos de carga/descarga quando introduzidas novas variáveis térmicas com alterações nas dimensões dos módulos.

O estudo e desenvolvimento de um design para um módulo de armazenamento de energia que permita alguma versatilidade, de forma a proporcionar uma instalação fácil e eficiente da tecnologia em vários tipos de centrais de concentração comerciais e em centrais que se encontrem em funcionamento ou ainda em fase de projeto.

Pretende-se que a tecnologia seja competitiva em termos de custo face aos sistemas de armazenamento existentes. Como forma de replicar o módulo de armazenamento de energia, desenvolveram-se três tipos de protótipos em que foram feitas algumas modificações de design como forma de estudar qual a melhor solução que pode ser utilizada para o caso real. Apenas uma tecnologia bem desenvolvida irá fazer com que a integração deste tipo de sistemas seja pertinente de forma a prolongar o funcionamento de uma central conseguindo dar resposta às necessidades do mercado.

No capítulo 2 apresenta-se um estado da arte, nos capítulos 3 e 4 é feita uma descrição sobre o trabalho realizado na caracterização do material a integrar no sistema, no capítulo 5 apresentam-se resultados da simulação efetuada, no capítulo 6 o design e construção de protótipos que permitam obter informações importantes antes de construir um Módulo de dimensões 2,5x2,5x12 metros, na Herdade da Mitra em Évora.

2. Estado da arte

A utilização da energia solar surge como uma opção muito atrativa para a redução de consumo de combustíveis fósseis e conseqüentemente redução das emissões de dióxido de carbono. A energia solar fotovoltaica tem apresentado crescimentos exponenciais nos últimos 20 anos, sendo um sucesso como primeira fonte de fornecimento de energia em alguns países em instalações isoladas (“Off-grid”) bem como em instalações ligadas à rede (“On-grid”). No entanto um problema que este tipo de tecnologias enfrentam é a dependência de sistemas de armazenamento como forma de prolongar o seu período de operação e compensar intermitências existentes devido à volatilidade do recurso. É neste sentido que os sistemas de concentração solar pela via térmica encontram-se na vanguarda devido à sua capacidade de armazenamento com grande eficiência, permitindo uma despachabilidade durante um período de tempo alargado (superior a 8 horas), com implicações positivas num sistema energético.

As tecnologias de concentração atualmente existentes para captura de energia solar são: concentradores lineares parabólicos, concentradores do tipo Fresnel, disco parabólico e centrais de torre. O método de conversão de energia pode ser dividido em ciclos de vapor, ciclo de Rankine, motores de Sterling, etc. Os fluidos de transferência de calor podem ser óleo térmico, sais fundidos, vapor, etc. E os sistemas de armazenamento mais usuais são óleo térmico e sais fundidos. Apesar do contínuo crescimento do investimento nos últimos anos a área da concentração solar enfrenta grandes desafios [2], o principal é a redução do preço das tecnologias para que se tornem mais competitivas com os sistemas solares fotovoltaicos.

Um dos pontos de interesse de pesquisa na área do armazenamento está relacionado com armazenamento de energia em sistemas com betão a alta temperatura. São sistemas que têm várias vantagens, devido à grande flexibilidade no uso da energia produzida, bem como a eficiência do processo de transformação de energia. Existem estudos que mostram que um sistema de armazenamento de energia é essencial e isto pode representar uma redução do custo final dos sistema em cerca de 20%, esta redução é essencial para ser conseguir alguns benefícios no preço final da energia [2].

Os processos de armazenamento existentes na atualidade encontram-se resumidos no quadro apresentado na Figura 1. Considerando o processo de armazenamento de energia térmica, os materiais podem ser categorizados como sendo de calor sensível, calor latente ou termoquímicos.

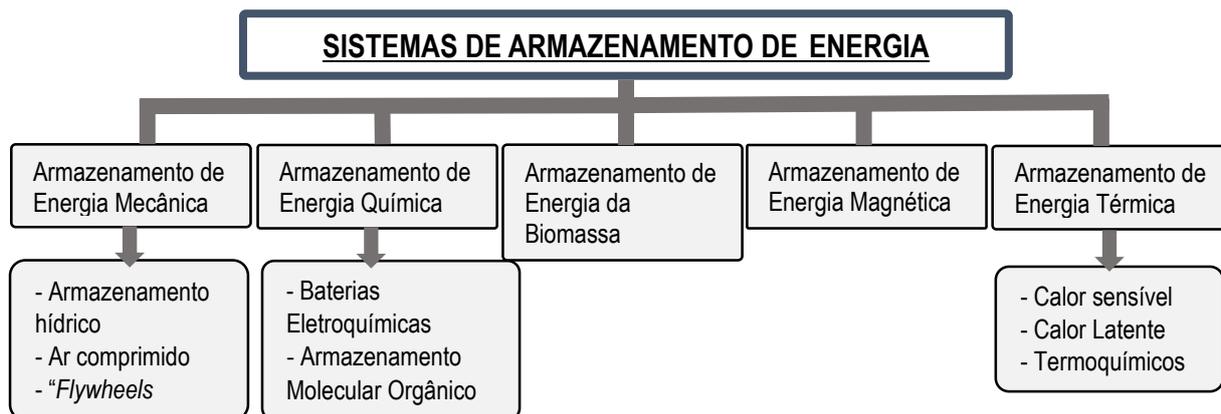


Figura 1: Classificação dos sistemas de armazenamento de energia (adaptado de [2]).

Atualmente os sistemas de armazenamento de energia nas centrais termosolares de concentração comerciais consiste em dois tanques, um tanque frio a 290 °C e um quente a 390 °C e utilizam sais fundidos como fluido de transferência de energia [3] [4]. As desvantagens associadas prendem-se com a possibilidade de solidificação do fluido de transferência térmica e o grande investimento inicial necessário. Segundo dados do relatório 2017, o custo do investimento em termosolares que possuem sistemas com armazenamento de energia com mais de 8 horas foram instalados com um custo estimado entre 7300 e 11300 €/kW [5].

Existem na atualidade diversos tipos de materiais para armazenamento de energia, podendo ser efetuado em meio líquido (sais fundidos ou óleo térmico) ou em meio sólido (cerâmicas, rochas ou betão de alta temperatura) [6]. Sistemas que utilizem betão termicamente otimizado apresentam-se como um candidato promissor devido ao seu baixo custo, fácil preparação e instalação. Apresentando-se como um caso de estudo interessante devido a fatores muito favoráveis como a sua capacidade térmica mássica, propriedades mecânicas e coeficientes de expansão apropriados [7].

Para casos de materiais sólidos para armazenamento, existem estudos feitos em betão e cerâmicas, visto serem materiais com boas propriedades térmicas e preços acessíveis [8]. Na Tabela 1 são apresentadas algumas características de materiais sólidos para armazenamento térmico.

Tabela 1: Principais características de materiais sólidos para armazenamento de calor sensível. (Adaptado de [9])

Meio de armazenamento	Temperatura		Densidade média (kg/m ³)	Condutividade média (W/mK)	Capacidade térmica média (kJ/kgK)	Volume específico médio (kWh/m ³)	Custo médio por kg (€/kg)	Custo médio por kWh _t (€/kWh _t)
	Fria (°C)	Quente (°C)						
Areia – Rochas - Óleo	200	300	1700	1.0	1.30	60	0.15	4.2
Betão armado	200	400	2200	1.5	0.85	100	0.05	1.0
NaCl (sólido)	200	500	2160	7.0	0.85	150	0.15	1.5
Ferro fundido	200	400	7200	37.0	0.56	160	1.00	32.0
Aço fundido	200	700	7800	40.0	0.60	450	5.00	60.0

Tijolos de sílica	200	700	1820	1.5	1.00	150	1.00	7.0
Tijolos refratário de Magnésia	200	1200	3000	5.0	1.15	600	2.00	6.0

a) Misturas de betão para sistemas de armazenamento de energia

O estudo de novas misturas de betão têm vindo a ser feito de forma muito incisiva, com objetivo de desenvolver novos materiais que consigam adaptar-se aos requisitos térmicos necessários e ao mesmo tempo serem competitivos num mercado atual. Tendo em conta que grande maioria dos agregados estão disponíveis a baixo custo e não têm componentes ambientalmente nocivos para o meio ambiente [10].

Um exemplo destas novas direções de investigação é apresentado pela empresa *Heidelberg Cement*, que desenvolveu um betão com elevada capacidade de isolamento [11]. O produto com o nome “*Powercrete*” é um betão especial com elevada condutividade térmica até 6 [W/m.K] medidos à temperatura ambiente. O foco do desenvolvimento deste tipo de betão é principalmente para utilização no enchimento de valas para cabos de transporte de energia.

Um desenvolvimento na caracterização de novos agregados para incorporação em misturas cimentícias de forma a melhorar as propriedades térmicas, é um passo que tem vindo a receber uma atenção por parte de alguns investigadores. Um exemplo disso é um estudo apresentado por H. Agalit et al. [12] que fizeram uma caracterização termofísica e química de escórias de forno de indução para incorporação em sistemas de armazenamento a alta temperatura. O objetivo desta investigação foi de identificar e desenvolver materiais de armazenamento sólido adequados, capazes de suportar um funcionamento a alta temperatura, mais de 650 °C e até 1000°C, permitindo aplicações em novas gerações de centrais de concentração solar.

No desenvolvimento de misturas cimentícias, Emerson et al. prepararam um estudo para uma seleção de misturas nas quais desenvolveram uma série de testes. As misturas estudadas e os resultados obtidos nos testes conduzidos [7] tiveram como principal objetivo investigar a resistência mecânica do betão até temperaturas de 600°C e identificar misturas de betão suscetíveis para uso em sistemas de armazenamento de energia ou sistemas do tipo “*thermocline*”.

O número total de amostras estudadas foram 26, as misturas foram divididas em grupos e testadas em banho de sais fundidos a uma temperatura de 585 °C durante 500h. Amostras equivalentes foram sujeitas a 30 ciclos térmicos com temperaturas entre 300 °C e 585 °C submersas em sais fundidos. Outro tipo de teste desenvolvido foi a introdução de 30 ciclos numa mufla com ar a uma temperatura entre 300 °C e 600°C.

Os materiais base utilizados para as misturas foram cimento, cinzas volantes, fumos de sílica, agregados finos, agregados grossos, água e fibras de polipropileno. As fibras de polipropileno foram adicionadas a todas as misturas de forma a prevenir futuras fissuras ou até mesmo roturas do betão. As fibras foram adicionadas no estado final da mistura para assegurar uma homogeneidade na distribuição das mesmas.

Tabela 2: Exemplo de proporções de misturas desenvolvidas para análise (adaptado de [7]).

Materiais (kg/cm ³)	Misturas						
	1	2	3	4	5	6	7
Cimento	400 ^b	236 ^b	480 ^b	400 ^b	265 ^b	237 ^b	160 ^b
Cinzas Volantes	400	550	320	320	265	237	374
Sílica	80
Agregados finos	1005	1100	1160	1130	771	741	741
Agregados Uniformes	771 ²	741 ²	790 ²
Água	288	236	240	240	192	237	181
Fibras de Polipropileno	2,2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Água / cm	0,36	0,30	0,30	0,30	0,36	0,50	0,34

² - Máxima dimensão do agregado 12.7 mm

^b - CAC- Cimento de aluminato de cálcio, Água/cm – rácio água cimento

Os testes realizados foram medições da condutividade térmica, capacidade térmica mássica, resistência mecânica, custo e pesagens antes e depois de submetidos a ciclos térmicos. Segundo os autores as misturas desenvolvidas não apresentam um preço elevado e os parâmetros térmicos como a condutividade e a capacidade térmica mássica são suficientemente altos de forma a manter o sistema de armazenamento por um período prolongado e capacidade de reduzir o tempo de carga do sistema térmico. Uma sugestão deixada, é no sentido de serem desenvolvidas novas investigações de ciclos térmicos dos betões em sais fundidos por períodos de longa duração, para ter forma de conhecer as reações químicas entre o betão e os sais fundidos.

Alonso et al. [13] também estudaram misturas de betão para sistemas de armazenamento térmico. No artigo desenvolvido são apresentadas misturas cimentícias que podem conduzir e armazenar calor a altas temperaturas nomeadamente com ciclos térmicos entre 290°C e 550°C, mostrando-se como propícias para sistemas de armazenamento de energia térmica para centrais de energia solar térmica. As misturas usadas são Cimento de aluminato de Cálcio (CAC), contendo 40% de alumínio misturado com escórias provenientes de São Domingos de forma a melhorar a performance térmica a alta temperatura. Uma mistura de 70% de CAC + 30% de escórias de alto-forno (BFS) foi selecionada. Na Tabela 3 evidencia-se uma distribuição do tamanho das partículas. De referir que o tamanho médio das partículas de escórias de alto-forno é três vezes menor que as partículas de CAC.

Tabela 3: Distribuição do tamanho das partículas de CAC e BFS.

Distribuição do tamanho de partículas de CAC e BFS						
	Tamanho das partículas [mm]					Tamanho médio das partículas (µm)
	10 %	25 %	50 %	75 %	90 %	
CAC	0.71	3.68	9.89	23.34	36.4	15.1
BFS	1.11	2.2	3.74	7.5	17.59	4.19

Para o design do betão otimizado termicamente foram considerados dois tamanhos de agregados, entre 0 e 12 mm:

- 1) Agregados naturais de cortes de pedras, maioritariamente constituídos por Quartz e Calcite e Agregados Calcário de Sílica (SCA). Este agregado de resíduos de escória mostra uma estrutura parcialmente cristalina. Além disso, a variação de 25-40% no teor de SiO₂ pode ser observada por microanálise de raios-X de energia dispersiva (EDX); Outro componente principal é o Fe₂O₃ (40-60%).
- 2) Agregados de escórias industriais de processamento de minério (SSA). Os tamanhos de partícula distribuídos em areia fina 0-4 mm, tamanho médio 2- 8 mm e tamanho grosso 4-12 mm.

Foram preparados dois lotes diferentes apenas mantendo o mesmo tipo de conteúdo de CAC e BFS, mas variando o tipo de agregado. A designação de CAC refere-se a betão preparado com 100% de Agregados de Calcário e Sílica (SCA), enquanto CAC+ identifica betão feito com uma mistura de 75% de SCA + 25% de SSA.

Tabela 4: Quantidades de betão CAC e CAC+ em kg/m³.

Distribuição do tamanho de partículas de CAC e BFS										
	Água	A/C	CAC	BFS	SCA	SCA	SSA	SSA	SSA	SP
					0-6	6-12	0-4	4-8	8-12	(%)
CAC	200	0.5	280	120	805	845	---	---	---	0.8
CAC +	228	0.57	277	123	698	698	190	149	111	0.8

As amostras estudadas fizeram uma pré secagem antes da exposição a ciclos de aquecimento para minimizar o risco de fissuração durante o primeiro ciclo de aquecimento. O protocolo de secagem foi de 3 dias de secagem a 105 °C para eliminar a maior parte da água existente nos poros.

Alguns resultados e conclusões extraídas do estudo, numa observação a nível macroscópico revela uma alteração das propriedades mecânicas sob ciclos de calor no betão, as misturas são afetadas por aquecimento até 550 °C. A fadiga térmica do betão é sobreposta com os processos de desidratação durante o primeiro ciclo de calor lento. No entanto, a fadiga térmica é claramente o principal processo

negativo em ciclos de calor adicionais, em análises à resistência mecânica. Esta degradação foi mais pronunciada nas misturas de betão do que em argamassas, isto pode estar relacionado com o tamanho do agregado cerca de 12 mm, que pode afetar a deterioração do betão submetido a ciclos térmicos.

Algumas considerações finais feitas pelos autores para o design de sistemas TES para centrais térmicas é por exemplo a incorporação de misturas minerais parece ser a solução mais fiável para melhorar a performance do betão do tipo “Portland” (OPC), mas para temperaturas abaixo dos 450 °C. Betão do tipo CAC misturado com minerais de sílica é melhor devido ao facto da maior estabilidade depois da desidratação. Betão do tipo CAC comporta-se melhor do que o betão do tipo OPC e para resistir a ciclos de temperatura para uma mistura otimizada. Não é apenas relevante o tipo de agregado mas também o tamanho máximo a ser utilizado. A pasta de agregados os resultados da interface foram afetados devido ao facto do tamanho e forma do agregado, as limitações na distribuição na escala do tamanho máximo do agregado deve ser considerada na mistura final selecionada. O uso de agregados híbridos com diferente estabilidade térmica é uma alternativa de forma a aumentar a mistura global adaptabilidade às tensões térmicas.

De forma a prevenir roturas durante os primeiros ciclos térmicos, fibras de polipropileno foram adicionadas. Outro tipo de fibras mais estáveis a altas temperaturas mostram ser mais apropriadas para minimizar efeitos das fadigas térmicas no betão, como por exemplo, fibras de carbono ou fibras de aço.

Chilaka Ravi et al. [14] Apresentaram um estudo em testes realizados em laboratório de um protótipo de armazenamento de calor sensível feito de betão e tubos em aço fundido. Foram desenvolvidas 5 misturas de betão, ao qual foram submetidas a análises de propriedades térmicas, testes de compressão e temperaturas de carga e descarga. No final foi selecionado um tipo de mistura que apresentasse ao longo dos testes melhor desempenho e melhor relação entre resistência à compressão e custo. Para aumentar a transferência de calor no protótipo foram soldadas chapas metálicas longitudinalmente aos tubos de transferência de calor.

b) Geometrias desenvolvidas

No sentido de encontrar uma solução para armazenamento de baixo custo e elevada fiabilidade, os sistemas de armazenamento constituídos por betão mostram ser um tipo tecnologia alternativa á existente e com muitos pontos de interesse para ser investigada. Atualmente já existem alguns estudos feitos em sistemas com configuração retangular, enquadrando-se no tema de estudo desta dissertação,

que pretende mostrar uma avaliação e estudo de um sistema de armazenamento térmico com design retangular.

O método de funcionamento destes sistemas entende-se por um fluido de transferência de calor quente que passa através de tubos embutidos no betão para aquecê-lo. Para descarregar a energia térmica, o fluido de trabalho mais frio que o meio envolvente passa através pelo betão em direção inversa e aquece [15].

Laing et al. [16] [17] [18] [10] desenvolveram investigação em módulos de armazenamento para vários tipos de capacidade térmica mássica. O objetivo do primeiro estudo foi desenvolver um material para armazenamento de calor sensível que fosse eficiente e baixo custo, otimizando o sistema de tubagem numa demonstração desta tecnologia acoplada a uma unidade de teste de 350 kWh. Para este projeto tiveram em avaliação paralelamente dois tipos de materiais na constituição dos módulos, de um lado uma cerâmica moldável e outro betão com resistência a alta temperatura, como mostram as

Figura 2 e Figura 3.



Figura 2: Módulos de armazenamento de energia e sistema de transferência de calor [16].

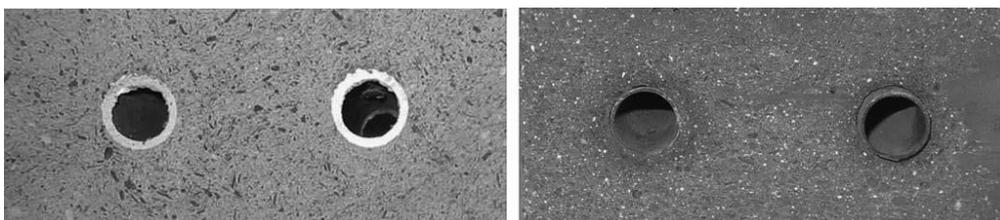


Figura 3: Corte transversal no módulo de betão a alta temperatura (esquerda) e módulo em cerâmica (direita) com tubagem de transferência de calor [16].

Como forma de aumentar o desempenho de sistemas de armazenamento de energia térmica, foram desenvolvidos estudos para conceção de sistemas que combinam materiais que armazenam energia sob a forma de calor sensível e calor latente. Um design deste tipo é apresentado em [17], este módulo foi desenvolvido de forma a conseguir ter uma capacidade de armazenamento de 1MWh apresentando no seu design uma combinação de um módulo constituído por materiais de mudança de fase (PCM) e um módulo de betão.

No sistema descrito o betão irá funcionar para o pré-aquecimento e arrefecimento do condensado e sobreaquecimento / arrefecimento no período de vapor, este é constituído por tubagem e betão para armazenamento. A unidade de armazenamento de calor latente, PCM funciona durante o período de evaporação e condensação e utiliza Nitrato de Sódio (NaNO_3) como material de mudança de fase envolvendo a tubagem distribuída na vertical, com mostra a Figura 5. Esta tecnologia de armazenamento de calor sensível em sólidos utilizando betão como meio de armazenamento pode representar uma opção atraente tendo em conta os custos de manutenção [19] de uma central termosolar. Segundo dados fornecidos por [5] uma central do tipo cilíndrico parabólicos na generalidade apresentam custos de operação e manutenção com um valor estimado entre 0.02 e 0.03 €/kWh.



Figura 4: Preparação da tubagem para instalação num módulo de teste de armazenamento em betão [17].



Figura 5: Módulo de armazenamento de calor latente colocado na vertical.

Além de apresentar uma elevada durabilidade térmica, ser uma solução economicamente viável e trabalhabilidade, a utilização de betão como meio de armazenamento deve atender a outros requisitos, como por exemplo, elevada capacidade térmica mássica e condutividade térmica que irá implicar uma redução dos custos do permutador de calor e do isolamento térmico [18].

Partindo do módulo de calor latente desenvolvido anteriormente Bayón et al. [20] desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de desenvolver um tanque de calor latente para sistemas diretos de geração de vapor de 100 kW_{th}. Este protótipo representado na Figura 6, é composto por um total de 36 tubos distribuídos por seis filas e folhas de grafite distanciadas por 100 cm e colocadas perpendicularmente à tubagem, tendo a mistura 54% KNO₃/46% NaNO₃ no seu interior como material de mudança de fase.

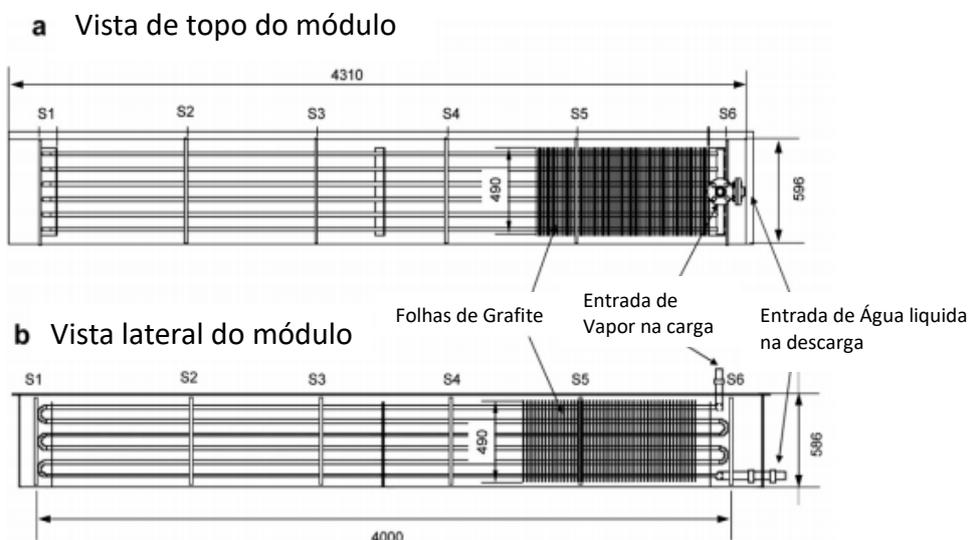


Figura 6: Vistas dos Sistema de armazenamento de energia térmica. a) vista de topo e b) vista lateral (Dim. em mm)

Uma unidade de armazenamento como a considerada acima é composta tubos embebidos em betão. A disposição da tubagem no interior foi proposta DLR Figura 7 [21] a com uma disposição paralela, com uma distancia “*da*” e dispostos de igual forma em todo a secção transversal. Como solução de melhoria à geometria anteriormente apresentada Bai et al. propôs em 2009 [22], uma solução apresentada na

Figura 8 que mostra uma distribuição tubular assumindo uma triangularidade entre centros da tubagem, com esta solução os investigadores pretendiam apresentar uma melhoria ao design geométrico primeiramente desenvolvido.

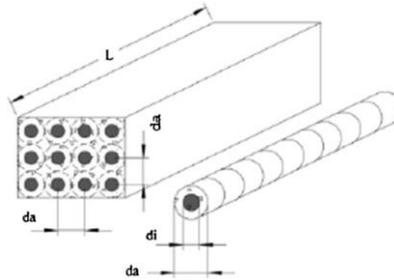


Figura 7: Esquema da distribuição da tubagem Segundo Laing et al. (2006) [19]

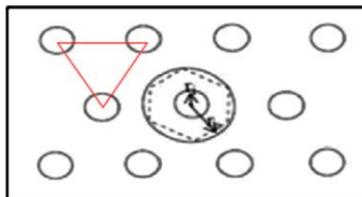


Figura 8: Disposição triangular dos tubos segundo a proposta de Bai et al., 2009 [22]

Na Figura 9 apresenta a segunda geração de um protótipo de um módulo de betão, desenvolvido e integrado nos laboratórios pertencentes ao Centro Aeroespacial Alemão (DLR) [18]. A construção deste novo sistema teve como principal foco a redução de custos e otimização da capacidade de armazenamento e condutividade térmica. Outra ideia de pensamento no desenvolvimento deste módulo é de conseguir controlar a pressão de vapor, que originou a destruição do primeiro sistema desenvolvido [16]. Este novo sistema também serviu para testar o novo design e configuração para um betão que pretende armazenar energia até aos 400 °C.

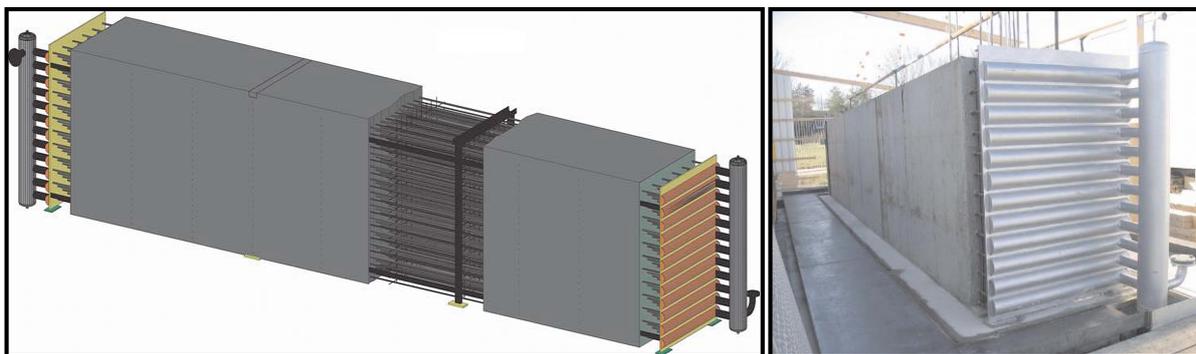


Figura 9: Esquema de tubagem do módulo de teste (esquerda) e Sistema sem isolamento (direita) do módulo desenvolvido no Centro Aeroespacial alemão (DLR) [18].

Nos seguimentos dos protótipos anteriormente descritos, um novo sistema de armazenamento de energia térmica foi proposto pela empresa energética NEST [23]. O sistema utiliza betão como meio de armazenamento e tubos no seu interior para transferência de calor. O modelo apelidado de NEST TES,

Figura 10, é capaz de funcionar a altas temperaturas até 550 °C, o grande avanço fornecido pelo sistema é que permite ser escalável no número de elementos de armazenamento completamente compactos num edifício com isolamento, como mostra a Figura 11. O desenvolvimento do sistema foi feito nas instalações do “Masdar Institute” em Abu Dhabi, EAU.



Figura 10: Protótipo do sistema de armazenamento desenvolvido pela empresa energética NEST.

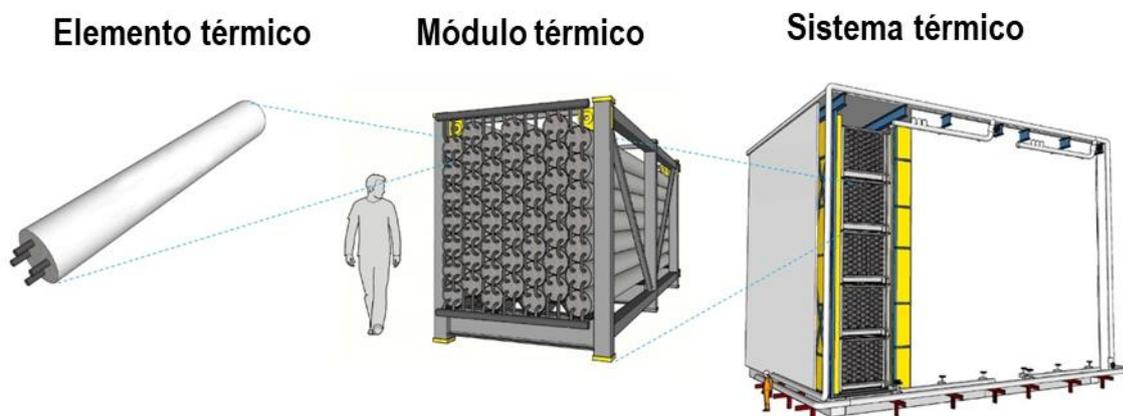


Figura 11: Esquema de construção do sistema NEST TES. (Adaptado de [24])

3. Caracterização do material

Este capítulo pretende fazer uma apresentação de todo processo realizado na caracterização de material escombreiro recolhido na mina de São Domingos. Estes materiais a que se chama de escórias, segundo fontes bibliográficas [25], revelam boas características para serem incorporados em sistemas de armazenamento de energia, como por exemplo conteúdo de metais pesados (cobre e ferro). Este material é resultado de extração mineira ligada a metais pesados.

Para o processo de validação, são apresentadas várias metodologias aplicadas no processo de recolha, caracterização mineralógica e química e medições das propriedades térmicas a alta temperatura.

Todas as tarefas de caracterização foram desempenhadas instalações da Universidade de Évora, envolvendo o departamento de geologia, juntamente com colaboração do laboratório Hercules.

3.1. Recolha de material

A possibilidade de reutilização de material com pouco ou nenhuma utilidade atual, mas que apresentam certas características que possibilitam a sua integração em sistemas de armazenamento de energia térmica a alta temperatura revela ser um ponto interessante de estudo. Em Março 2017 foi efetuada uma recolha de material mineiro proveniente da antiga Mina de São Domingos, próxima da fronteira entre Portugal e Espanha localizada no concelho de Mértola, coordenadas GPS: 37.669680, -7.496051.

Face ao tipo de atividade extrativa desenvolvida, numa primeira fase a céu aberto e mais tarde em extrações subterrâneas, existem na atualidade grandes quantidades de vários tipos de resíduos metalúrgicos depositados em escombreira a céu aberto. Como é um material que tem na sua composição uma elevada percentagem de material de alta densidade, levou a que este local surgisse como uma das escolhas preferenciais para estudo e análise. A Figura 12 mostra a localização e imagem do pit de extração da mina.



Figura 12: Localização e pit de recolha da mina de São Domingos, Mértola.

De forma a fazer uma avaliação global do material presente na mina, definiram-se possíveis pontos para recolha, tendo por base alguns estudos prévios desenvolvidos [26]. A recolha foi realizada em 5 pontos distribuídos pela mina. Na Figura 13 é feita uma descrição dos pontos de recolha e são fornecidas coordenadas geográficas e GPS para cada ponto. Segundo a carta mineira apresentada na figura, os pontos de recolha foram focaram-se nas zonas legendadas por E1. O material característico destas zonas é designado por escórias modernas.

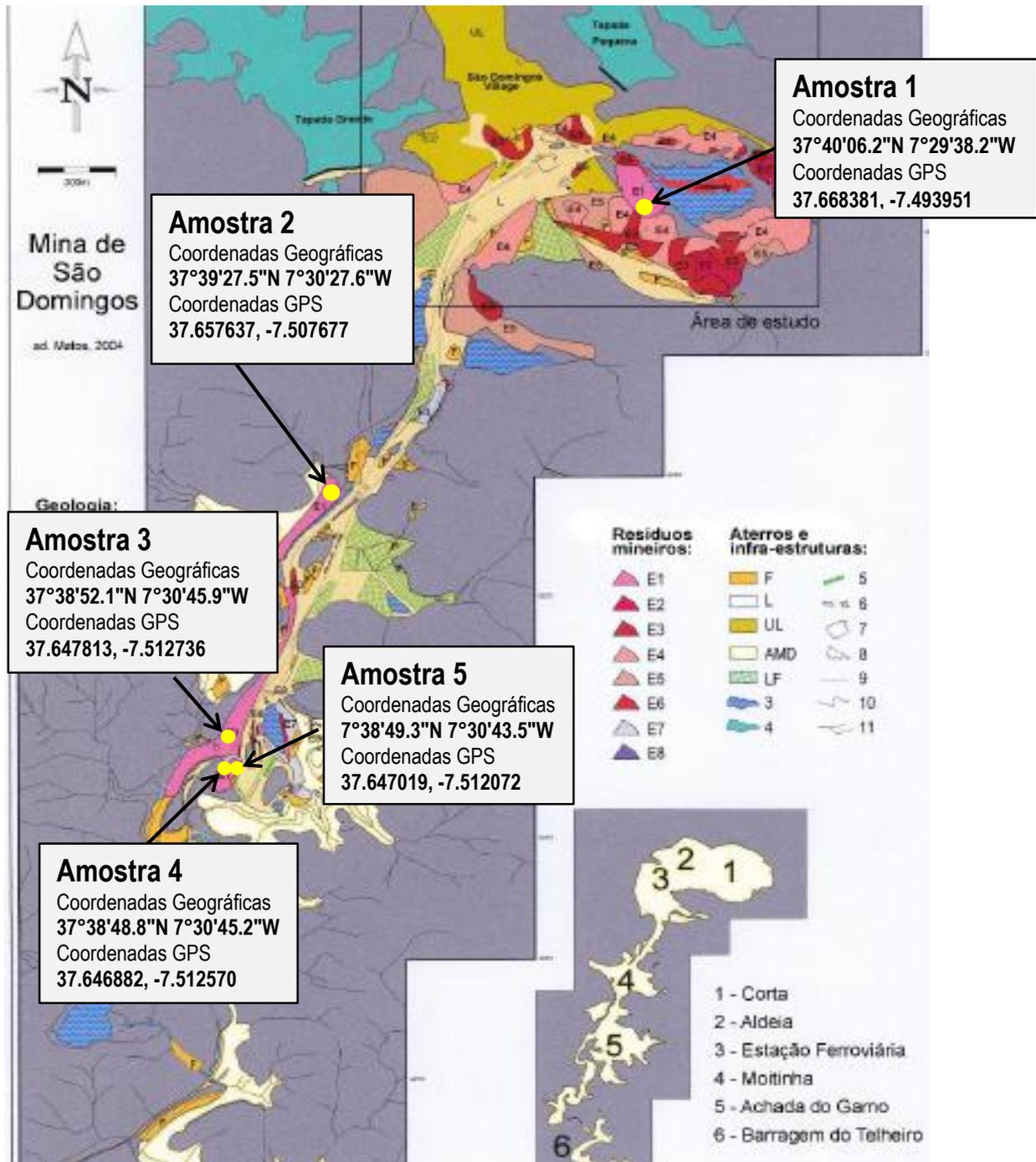


Figura 13: Carta mineira com localização e distribuição dos 5 pontos de recolha, adaptado de [26].

A metodologia utilizada na recolha do material escombreiro encontra-se resumido da Figura 14 à Figura 17, juntamente é feita uma explicação do conjunto de tarefas desempenhadas por ordem de acontecimentos.

Considerando que o pretendido é estudar material com dimensões similares às utilizadas em agregados em misturas cimentícias, foram utilizados peneiros ASTM para obter três granulometrias diferentes, a

Capítulo 3 – Caracterização do material

dimensão 1 é composta por grãos entre 2,5 e 6,3mm, a dimensão 2 são grãos entre 6,3 e 12,5mm e a dimensão 3 são grãos com tamanho superior a 12,5mm.

O primeiro passo foi registrar a área de recolha através de uma referência fotográfica, como assinalado nos círculos em amarelo da Figura 14, seguido de um registo com pormenor da diferença de granulometria do local, como registado na Figura 15.



Figura 14: Referência fotográfica da área de recolha de material.



Figura 15: Registo fotográfico da diferente granulometria existente no local de recolha.

Na caracterização do material, um princípio utilizado é uma caracterização das amostras para diferentes tamanhos, ao mesmo tempo que se prepara material com dimensão adequada para agregados cimentícios em misturas futuras. O peneiramento do material foi feito no local na altura da recolha para facilitar uma organização de espaço de carga.



Figura 16: Separação do material em diferentes granulometrias para posterior análise.

Capítulo 3 – Caracterização do material

Por último, catalogou-se os recipientes seguindo a seguinte metodologia, primeiramente atribuiu-se um nome, neste caso NS de “*Newsol project*”, seguido do local de recolha numerados de 1 a 5 e o tipo de granulometria pequena, média ou grande, no caso de dimensão 1, dimensão 2 e dimensão 3 respetivamente. Ou em alguns casos utilizou-se terminologia Inglesa como “*Small*”, “*Medium*” e “*Big*”.



Figura 17: Catalogação do material recolhido com nome, local de recolha e granulometria.

Na Tabela 5 faz-se um resumo das frações de materiais recolhidos em cada ponto. Pode-se verificar que em algumas zonas as granulometrias apenas existe frações de granulometria mais pequena. Os pontos de extração 1 e 3 apresentam uma maior diferenciação de grãos e maiores quantidades disponíveis.

Tabela 5: Lista de frações recolhidas em cada ponto.

FRACÇÕES RECOLHIDAS					
Dimensão Peneiros [mm]	Amostra NEWSOL-1 (kg)	Amostra NEWSOL-2 (kg)	Amostra NEWSOL-3 (kg)	Amostra NEWSOL-4 (kg)	Amostra NEWSOL-5 (kg)
2,8 > Dimensão < 6,3	56,2	0,2	69,2	20,2	34,2
6,3 > Dimensão < 12,5	38,2	0,2	60,2	65	0,2
Dimensão < 12,5	45	----	42,2	----	----

3.2. Caracterização mineralógica, química e térmica das amostras

Foi desenvolvido na Universidade de Évora num trabalho conjunto entre a cátedra energias renováveis e o laboratório Hercules um conjunto de análises que permita fazer uma caracterização do material recolhido da mina de São Domingos. Com os resultados pretende-se fazer um estudo para validação da incorporação deste material em sistemas de armazenamento de energia térmica a alta temperatura.

A caracterização foi feita de modo a determinar a composição mineralógica, química e avaliar as propriedades térmicas do material recolhido, para tal foram realizadas as seguintes análises:

- Difração Raio-X (*DR-x*)
- Microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*)
- Fluorescência Raio-X (*FR-x*)
- Medições das propriedades térmicas

As três primeiras análises são necessárias para o estudo e avaliação do material, pois permitem determinar a composição mineralógica, para estudar a distribuição dos minerais pelos diferentes tamanhos de grãos analisados, seguidamente determinou-se a composição química, para perceber a organização química na amostra, por último fez-se uma análise *FR-x* de forma a ter uma semi-quantificação dos elementos presentes nas amostras em estudo.

3.2.1. Difração de Raio-X (DR-x)

O estudo das propriedades mineralógicas das amostras é essencial para uma caracterização eficaz, através das observações pode-se fazer uma analogia sobre a composição e assumir um possível comportamento do material quando submetido do seu estado inicial, principalmente quando submetidos a uma subida de temperatura. Segundo referências bibliográficas é esperada uma composição mineralógica em que “*Faialite*” é o mineral em maior abundância na fase de cristalização [25].

Para se realizar a análise DR-x é fundamental que a amostra seja reduzida a pó, ou seja, granulometria menor que $1\mu\text{m}$. A preparação das amostras encontra-se sintetizada na Figura 18, as etapas de preparação dividem-se da seguinte forma, primeiramente fez-se uma identificação e pesagem das amostras (A), depois dividiu-se a amostra inicial em porções mais pequenas e agruparam-se em pequenos volumes (B e C), uma vez que é um material com dureza elevada tem de se utilizar uma marreta de forma a partir fragmentos mais pequenos (D e E), como preparação para a etapa seguinte em que se utiliza um moinho de ágata para transformação final em pó (F,G e H).

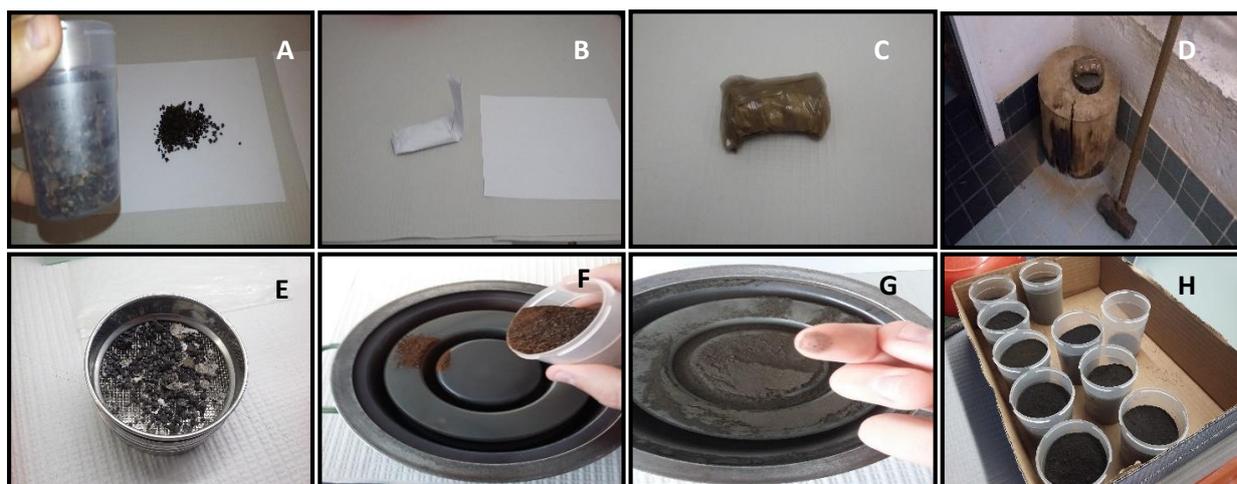


Figura 18: Etapas na preparação do material recolhido para análise de difração Raio-X.

Depois de preparadas todas as amostras em pó passa-se à identificação e colocação deste nos suportes de medição para análise no equipamento, como resumido na Figura 19.



Figura 19: Preparação das amostras nos suportes para análise de Difração Raio-x.

Para a análise mineralógica foi usando um equipamento *Bruker™ D8 Discover*, numa gama de radiação de Cu e Ka, operação a 2θ angular e um range de $3-75^\circ$, e um step de 0.05° em intervalos de 1s num detetor linear *LYNXEYE*. A identificação dos picos da difração foi feita utilizando o *software DIFFRAC.SUITE EVA*.

Os valores medidos irão ser utilizados para se criar um espectro resultante da análise de DR-x, ao fazer-se uma análise dos picos, que quantificam a parte cristalina da amostra, compara-se com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo obter a composição mineralógica existente no material em estudo.

3.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM-EDS)

Um estudo da composição química do material recolhido na mina de São Domingos foi realizado através de uma metodologia denominada *SEM-EDS*, este tipo de análise vai permitir compreender a distribuição química ao longo da amostra. Apenas foram consideradas para análise material com tamanho pequeno, ou seja, com granulometria entre 2,5 e 6,3 mm.

Uma particularidade deste tipo de análise é que precisamos ter a amostra com o melhor polimento possível, o processo demorado. No conjunto de figuras seguintes é feita uma explicação das várias etapas para a preparação das amostras. Primeiramente fez-se um preparado de resina e uma parte de material em moldes e foi deixado a secar durante 24 horas, Figura 20 (A e B).

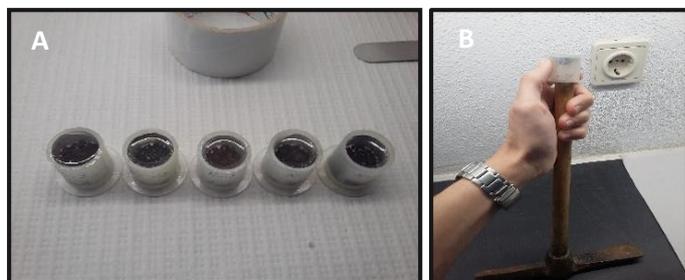


Figura 20: Moldagem e desmoldagem da mistura da resina e material de análise.

Depois de seco inicia-se o polimento, em primeiro lugar utilizando-se carbonite em pó, para o desgaste da primeira camada de resina até chegar à superfície da amostra, neste polimento utilizou-se granulagem de 400, 800 e 1000, Figura 21 (A, B e C).



Figura 21: Polimento com carbonite em pó para desgaste da primeira camada de resina.

Capítulo 3 – Caracterização do material

Para o polimento na superfície da amostra utilizou-se lixas de papel. Nesta etapa foram utilizados grits de 1000, 1600, 4000 e por último de 6000, como evidenciado na Figura 22 (A, B e C). No acabamento final realizou-se um polimento mecânico utilizando pasta de diamante de 15 e 6 μm , processo explicado pela na Figura 22 (D).

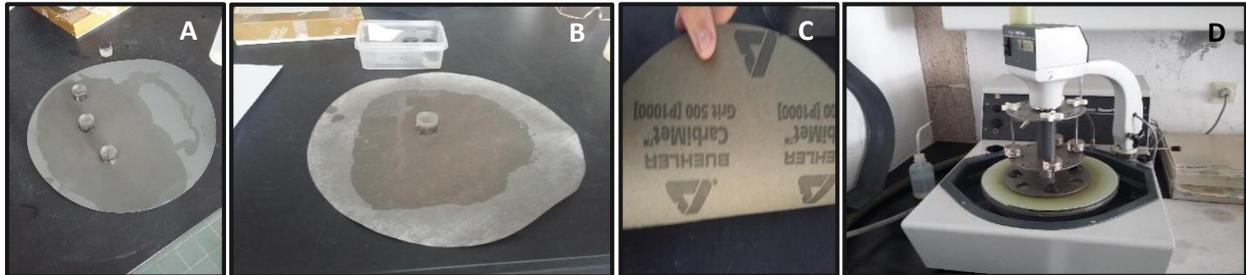


Figura 22: Polimento com lixas de água e polimento mecânico para acabamento final.

Na Figura 23 são visíveis os vários estágios de polimento até ao resultado final pronto para análise.



Figura 23: Evolução das amostras ao longo dos polimentos até ao estado final.

A análise SEM-EDS foi feita utilizando um o equipamento *Hitachi™ S3700N SEM* juntamente com um detetor *Bruker™ XFlash 5010 SDD*. A análise foi feita numa câmara de vácuo a 40 Pa e uma voltagem de aceleração entre 10-20 kV.

É esperado que os resultados obtidos validem os resultados da análise de DR-x porque na constituição química dos minerais “*Faialite*”, “*Petedunnite*” e “*Maghemite*” é maioritariamente Ferro e Sílica.

3.2.3. Fluorescência de Raio-X (FR-x)

Esta análise tem como objetivo fazer uma semi-quantificação dos elementos químicos estudados na análise anterior, com estes resultados poderemos compreender e antever reações futuras entre as escórias recolhidas e a mistura cimentícia desenvolvida para incorporar no sistema de armazenamento de energia térmica.

Para este tipo de análise é essencial usar padrões de material já conhecido, para este caso foram utilizados os seguintes padrões 802-1 [27], 803-1 [27], SH1/2 [28], SX32-24 [29] e SX29-02 [29], Figura 24 e assim fazer uma comparação entre os resultados obtidos das amostras com os dos padrões.

Capítulo 3 – Caracterização do material

Inicialmente foram preparadas pastilhas com os padrões. Como se trata de material com um custo elevado e pode ser necessário fazer novas medições, preparou-se uma solução de resina “*Elvacite 2046*” [30] juntamente com os padrões. O preparado de resina é adequado para se obter uma maior resistência à humidade. Depois de solidificado e seco, como mostra a Figura 25 (A), moeu-se o preparado para precaver a existência de grãos aquando prensado (B e C).



Figura 24: Padrões utilizados na análise Fluorescência Raio x.

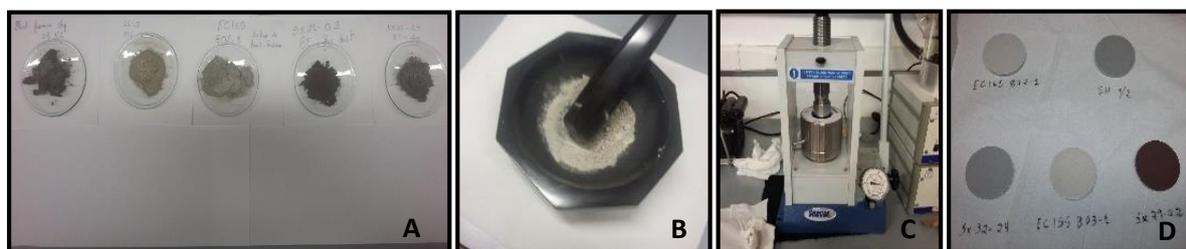


Figura 25: Preparação das “Pastilhas” de padrões para a análise de Fluorescência Raio x.

A preparação das pastilhas de amostras encontra-se resumida na

Figura 26, neste processo fez-se um preparado de 10 gramas de material com 1 grama de resina, a mistura foi moída e o material resultante foi prensado. O resultado da análise deste preparado, irá fornecer um espectro equivalente ao das pastilhas preparadas com “*Elvacite 2046*”.

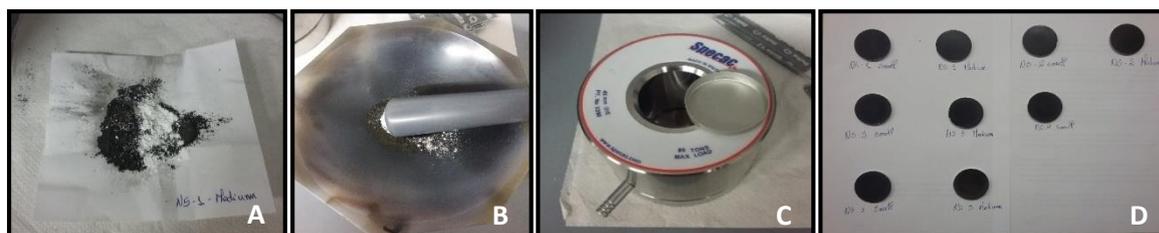


Figura 26: Preparação das amostras com material para a análise de Fluorescência Raio x.

A energia dispersiva da análise de Fluorescência de Raio X foi determinada utilizando um espectrómetro *Bruker S2 Puma*. As análises foram conduzidas a 40 kV e 35 μ A, em vácuo, utilizando uma contagem de 120 segundos em cada amostra.

3.2.4. Medições das propriedades térmicas

Um conhecimento das propriedades térmicas são um parâmetro essencial quando estamos a investigar sistemas de armazenamento térmico a alta temperatura. É neste sentido que se fez um estudo das propriedades térmicas do material recolhido nos 5 pontos, para tal utilizou-se o equipamento “ISOMET” modelo 2104 que permite uma medição direta da condutividade térmica num tempo de 10 min utilizando uma sonda de superfície equipada com um sensor de temperatura. Nas medições foram utilizadas duas sondas com uma gama de operação entre 0.30-2.00 W/m.K e 2.00-6.00 W/m.K respetivamente.

As propriedades térmicas analisadas foram a condutividade térmica (λ), a capacidade térmica mássica (C_p) e difusidade (α). A preparação das amostras encontra-se resumida na Figura 27, para esta análise foi utilizado pó prensado já preparado para análises anteriores. O objetivo foi o de criar uma pastilha com uma área igual ou superior à área da sonda, durante o processo foi prensado material com 15 e 25g de forma a perceber qual o impacto da espessura nos resultados das análises.



Figura 27: Procedimento de construção das pastilhas e medições das propriedades térmicas nas amostras preparadas.

Os resultados das medições realizadas não se mostraram muito conclusivos, isto porque, durante o procedimento de construção das pastilhas ocorreram alguns problemas podem ter influência sobre os resultados obtidos, como está sumariado na Figura 28 e Figura 29.

Na primeira tentativa as pastilhas prensadas eram muito pequenas em comparação com a dimensão da sonda, criando uma descontinuidade no contacto entre a amostra e a sonda, como mostra a Figura 28 (A e B). Para aumentar a área de contacto na análise prepararam-se três amostras do mesmo material e colocaram-se juntas (C), mas esta alternativa revelou-se ineficaz, isto porque possivelmente existia zonas com ar entre as amostras, obtendo-se resultados entre uma combinação de material e ar (D).

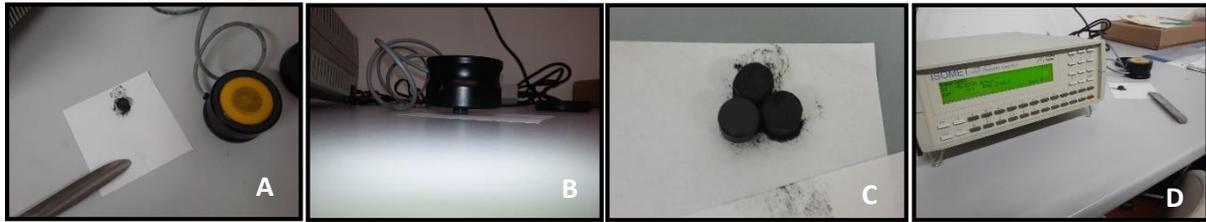


Figura 28: Primeira tentativa de medição das propriedades térmicas.

Tendo em conta os problemas anteriores, utilizou-se uma nova prensa com a possibilidade de fazer pastilhas de maiores dimensões e diâmetro igual à área de análise da sonda. No entanto, quando se retirava a pastilha do interior da cúpula da prensa, muitas vezes estas acabavam por se partir, este fator foi importante para relativizar os valores de condutividade e capacidade térmica mássica obtidos. A Figura 29 mostra o estado de fragmentação das pastilhas após serem retiradas da prensa. Assim sendo procurou-se efetuar uma outra medição com uma metodologia distinta (fundir uma amostras de escórias).

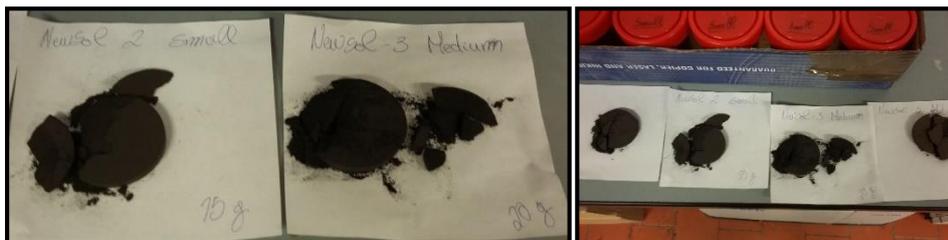


Figura 29: Problemas na construção das pastilhas feitas utilizando o segundo sistema de prensagem.

3.2.5. Medições das propriedades térmicas a alta temperatura

Devido aos problemas com as medições das propriedades térmicas descritos anteriormente, a solução encontrada para fazer uma análise termofísica das amostras de escórias, contou com a colaboração de um laboratório Europeu, SINTEF [31].

A preparação das amostras para análise foi efetuada na Universidade de Évora, obtendo-se um volume de material em pó (ca. 10gr.), seguidamente no SINTEF fez-se fundir o material em pó a 1550°C numa atmosfera de nitrogénio para evitar a oxidação no Ferro. Na Figura 30 é apresentado o material fundido no processo de arrefecimento dentro de um cadinho (A) e resultado final depois de desmoldado (B).

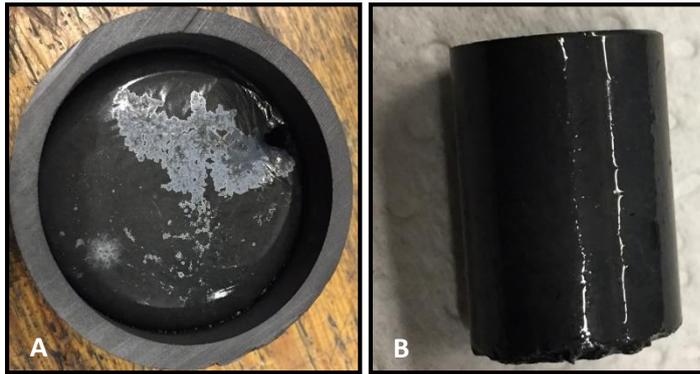


Figura 30: Procedimento realizado na fusão do material em pó fornecido.

Depois de fundida e arrefecida a amostra, fez-se um corte de uma fatia no cilindro resultante e foi neste cilindro que se fez a medição da condutividade térmica (λ) e capacidade térmica mássica (C_p) através de um laser incidente na amostra.

O resultado da análise a alta temperatura pode ser visto na Figura 31. Observações aos resultados mostram que existe um decréscimo da condutividade térmica perto dos 300 °C e a partir desta temperatura os valores de " λ " tornam-se constantes (A), isto porque a resistência adicional à energia cinética dos eletrões é menor. Tendo em conta a gama de temperaturas que pretendemos operar no modelo real (290 até 550 °C) verifica-se a condutividade térmica toma valores na ordem dos ≈ 1.70 [W/m.K], apresentando-se como um resultado que fica um pouco abaixo do esperado. Da análise aos resultados obtidos para a capacidade térmica mássica (B) para uma densidade de referência de 3.33 [g/cm³] verifica-se que existe um aumento da temperatura e a densidade é corrigida pela expansão térmica, os valores de C_p entre a gama de temperaturas de 290 a 550 °C assumem valores de 0.88 até 0.99 [J/g.K].

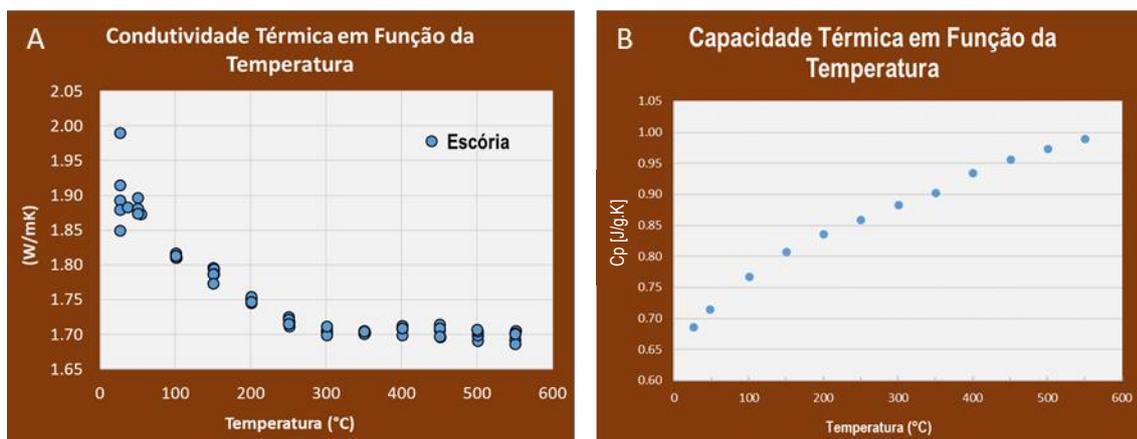


Figura 31: Resultado da análise da Condutividade Térmica a alta temperatura fornecido pelo SINTEF.

3.3. Resultados da caracterização das amostras

A escolha de se realizar uma difração raio-x em primeiro lugar, deve-se ao facto de se tratar de uma análise barata e que permite retirar conclusões rápidas e precisas sobre o material em análise. Dessa forma esta análise é importante pois permite uma definição rápida se o material que estamos a caracterizar apresenta boas condições para ser utilizado como elemento favorável para aumentar as propriedades térmicas em sistemas de armazenamento de energia.

Como explicado anteriormente esta análise consiste na emissão de elétrões, que ao incidirem sobre a área de amostragem esta vai emitir uma determinada energia, resultando num espectro no qual será interpretado o pico de emissão, à qual vai corresponder elementos mineralógicos já estudados e conhecidos.

Da Figura 32 à Figura 36 são apresentados os espectros resultantes das análises realizadas às amostras com diferentes granulometrias dos vários pontos de recolha.

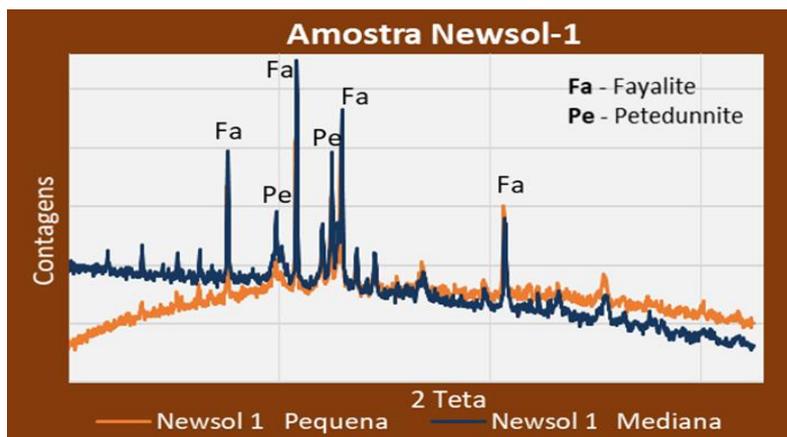


Figura 32: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 1.

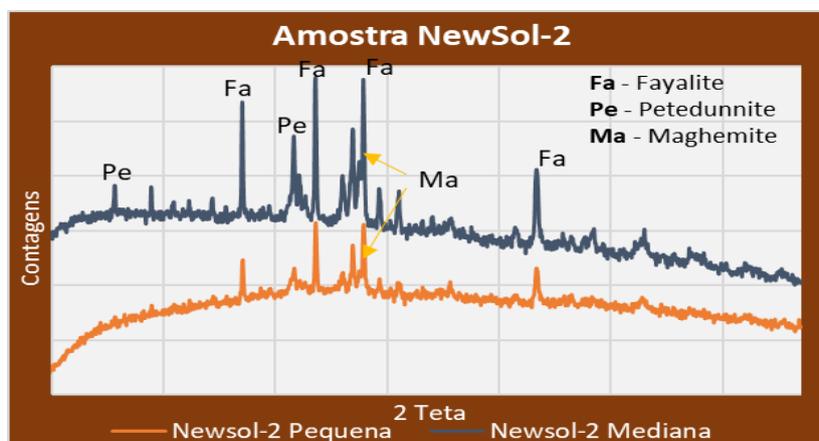


Figura 33: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 2.

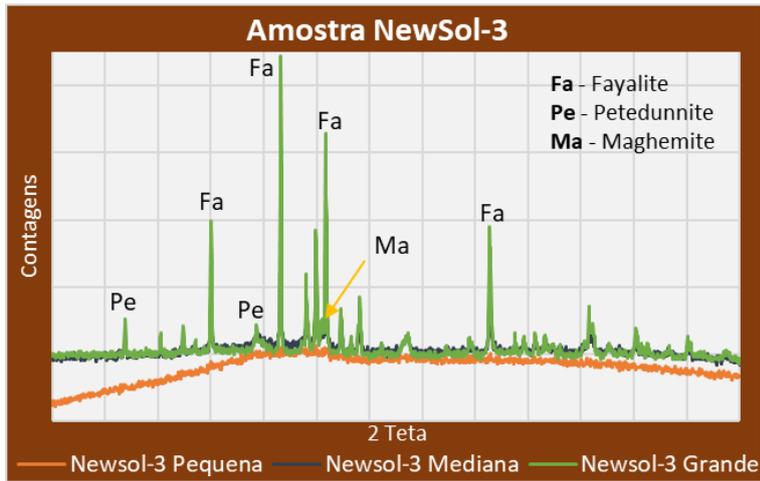


Figura 34: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 3.

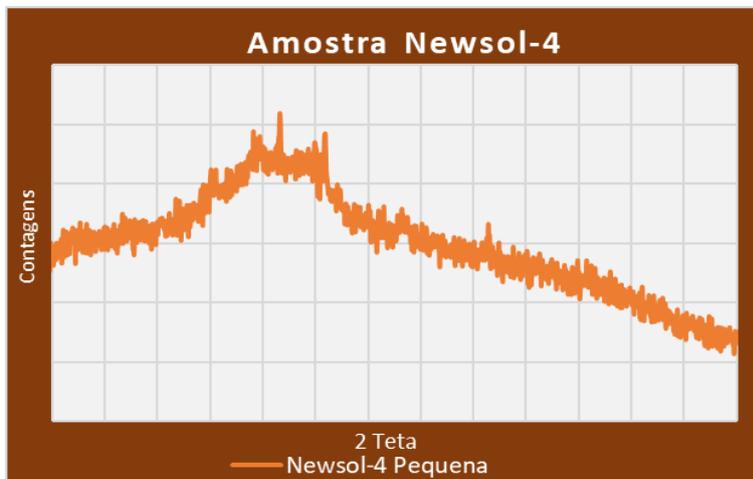


Figura 35: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 4.

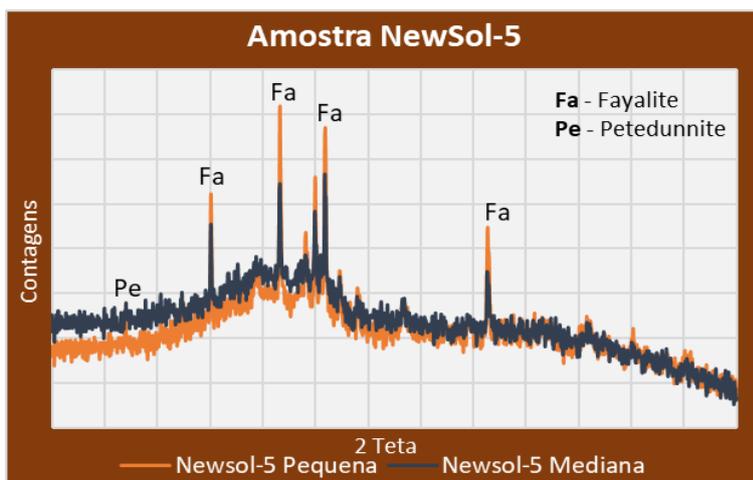


Figura 36: Resultado da análise DR-x em amostras do ponto de recolha 5.

Capítulo 3 – Caracterização do material

Na Tabela 6 está compilada uma quantificação mineralógica de amostras dos 5 pontos de recolha para diferentes granulometrias. Esta quantificação corresponde apenas a uma análise da parte cristalina da amostra. As amostras com resultado amorfo foram designadas pela expressão vestígios.

Tabela 6: Quantificação mineralógica das medições DR-x para cada amostra.

Amostra	Dimensão (mm)	Fayalite (%)	Maghemite & Magnetite (%)	Petedunnite (%)	Outros (%)
1	2.5<Dimensão 1>6.3	73.04	4.97	20.77	1.22
	6.3<Dimensão 2>12.5	61.08	14.16	23.22	1.54
2	2.5< Dimensão 1>6.3	61.01	4.28	33.12	1.59
	6.3< Dimensão2>12.5	47.13	16.14	35.01	1.72
3	2.5< Dimensão 1>6.3	Vgt	Vgt	Vgt	Vgt
	6.3< Dimensão 2>12.5	92.74	3.07	3.04	1.15
	Dimensão 3 >12.5	94.66	1.06	4.34	0.94
4	2.5< Dimensão 1>6.3	Vgt	Vgt	Vgt	Vgt
5	2.5< Dimensão 1>6.3	81.06	3.48	14.52	1.04
	6.3< Dimensão2>12.5	76.57	5.26	17.17	1.00

Vgt - Vestígios

Uma primeira conclusão que pode ser feita, é que Fayalite (Fe_2SiO_4) é o mineral mais predominante em todas as amostras. É de destacar as amostras do ponto de extração 1 e 2 que têm na sua composição maior percentagem de outros minerais como a Maghemite (Fe_2O_3)/Magnetite (minerais com propriedades similares aparecem muitas vezes associados [32]) e Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) e estes começam a ter mais presença em amostras com granulometrias maiores.

Verifica-se que as amostras dos pontos de recolha 3 e 4 com menor granulometria não foi possível retirar conclusões sobre a sua composição, isto porque, ambas são amostras amorfas e não apresentam estruturas cristalinas que é a parte em análise. Uma possível explicação para este facto pode ter a ver com o tempo de arrefecimento muito rápido. Ou seja, em amostras com maior tamanho este tempo foi mais gradual o que permitindo condições favoráveis à formação de cristais.

Desta primeira análise conclui-se que a concentração mineralogia aumenta com o aumento da granulometria e em alguns pontos de recolha para a mesma dimensão de amostra já existe cristalização (NS 1, 2 e 5) enquanto em outras áreas não ocorreu formação (NS 3 e 4).

Os resultados fornecidos pela análise microscópica eletrónica por varrimento pretende mostrar a composição química do material recolhido através de análises de mapeamento da área de análise e medições pontuais. Observações mostram que a composição química existem elementos como Alumínio, Cálcio, Cobre, Ferro, Enxofre e Sílica em maior quantidade.

Capítulo 3 – Caracterização do material

De uma primeira inspeção visual verifica-se que é possível identificar duas cores distintas na região de análise, como mostra a Figura 37. As zonas com tonalidade mais escura são relacionadas a zonas cristalinas e regiões mais claras são normalmente interpretadas como correspondentes a zonas amorfas, ou seja não possuem uma estrutura atômica bem definida.

Consoante a coloração destas zonas a sua composição química revela presença diferente de elementos, ou seja, as superfícies cristalinas encontram-se associadas a elementos como Enxofre, Cobre e Ferro e nas superfícies amorfas têm mais presença de elementos com o Alumínio, Cálcio Ferro e Sílica, estas observações podem ser verificadas na análise detalhada, explicada mais à frente, feita ao material recolhido nos diferentes pontos.

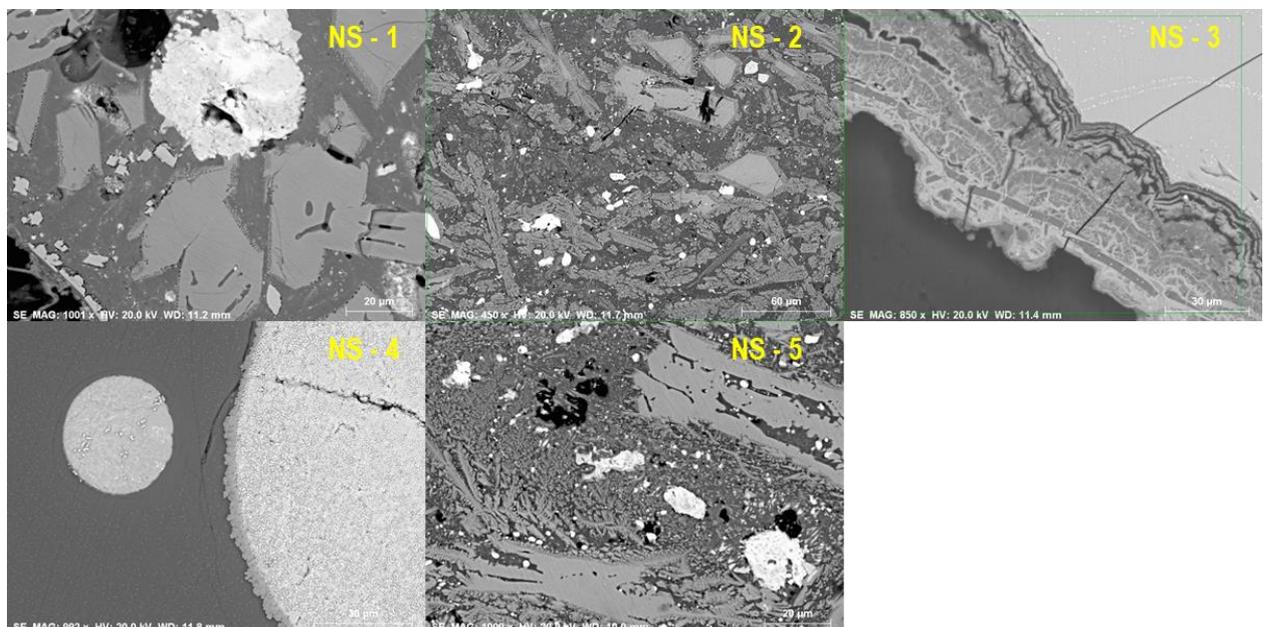


Figura 37: Regiões de análise SEM em material dos diferentes pontos de recolha.

Ponto de Recolha 1 – NS 1

Para caracterizar o material do ponto de recolha 1 fez-se um mapeamento da região de análise e medições em três pontos distribuídos pela região, como mostra a Figura 38. Do mapeamento é possível observar a uma distribuição dos elementos pela amostra em três fases, ou seja, Faialite (Sílica e Ferro), Vidro (Alumínio, Cálcio e Sílica) associado a zonas amorfas e Sulfuretos (Enxofre e Cobre). Da medição pontual identifica-se uma composição de composição óxidos de ferro em 1 e presença de presença de óxidos de enxofre na medição 2.

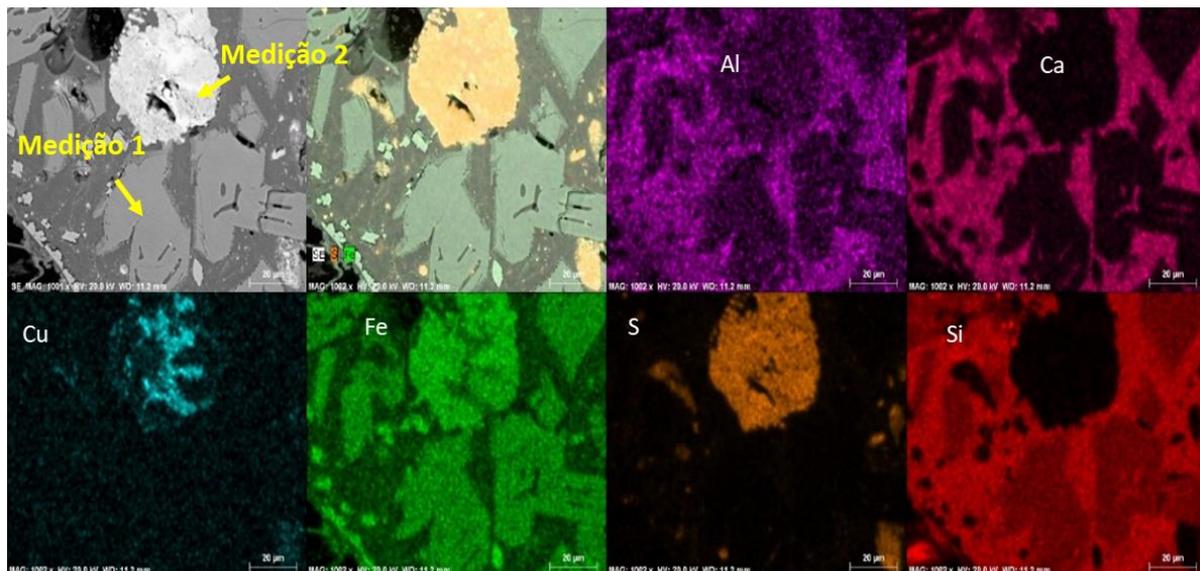


Figura 38: Análises SEM pontuais de material do ponto de Recolha 1.

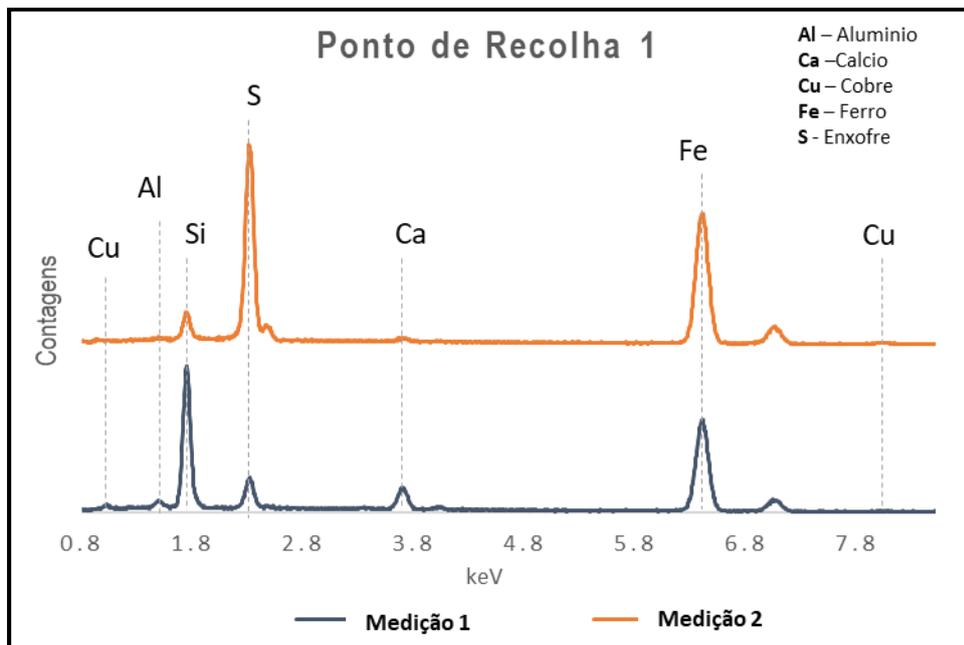


Figura 39: Espectro resultante da análise SEM feita no material extraído do ponto 1.

Ponto de Recolha 2 – NS 2

A área de análise mostra que o material não existe uma homogeneidade do material. As análises do ponto 1a e 1b representam dois estágios de cristalização em que o ponto 1a é o primeiro e o ponto 1b é o segundo nível de cristalização.

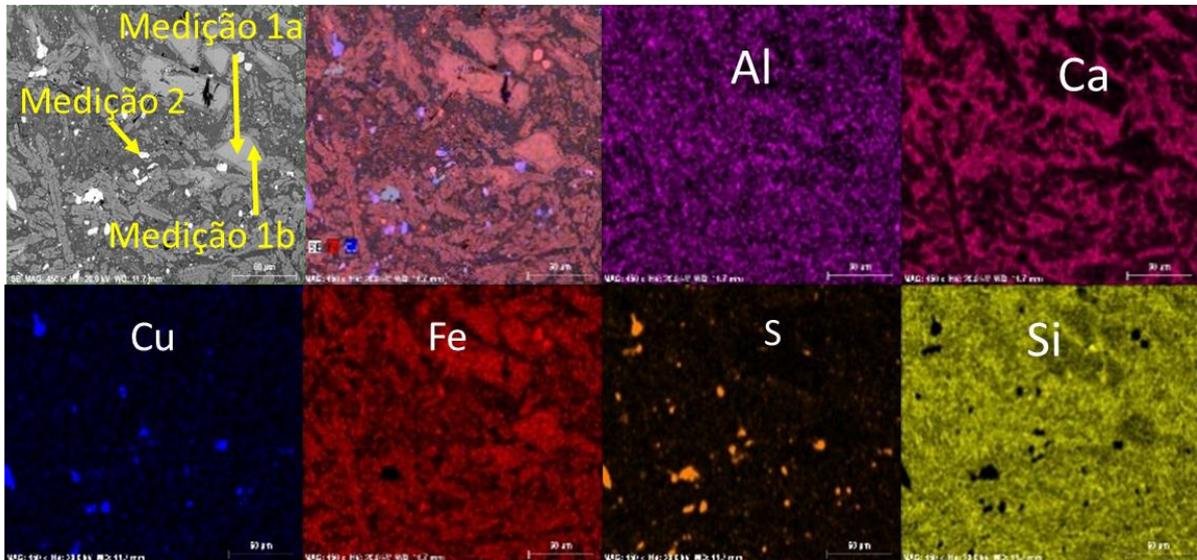


Figura 40: Análises SEM pontuais de material do ponto de Recolha 2.

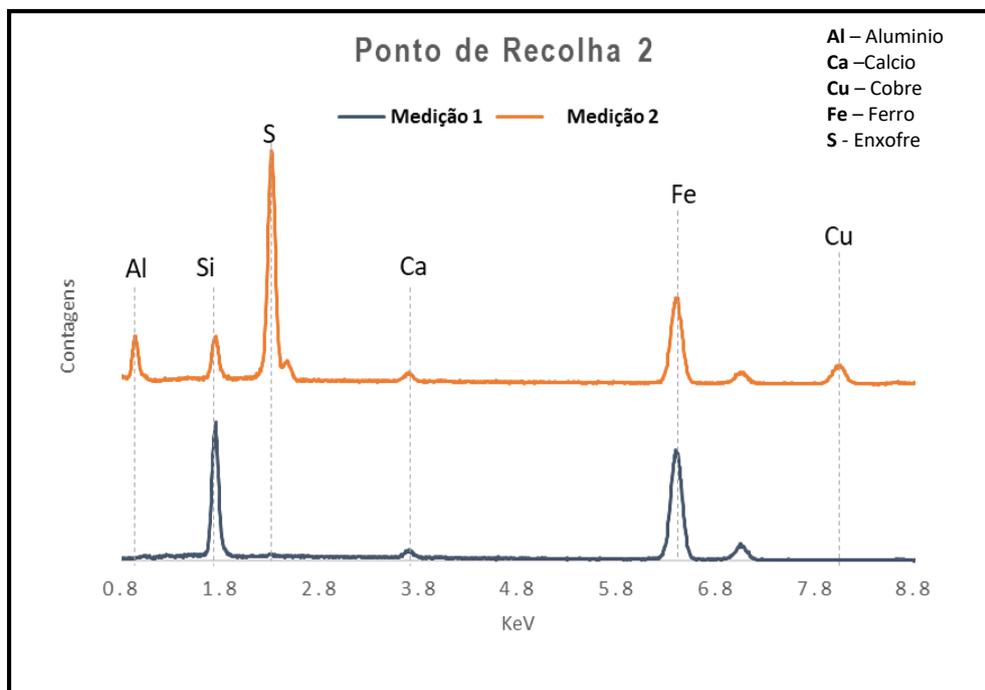


Figura 41: Espectro resultante da análise SEM feita no material extraído do ponto 2.

Ponto de Recolha 3 – NS 3

Considerando a região de análise verifica-se que a amostra é muito amorfa, referenciando a região das análises pontuais 1 e 2, isto indica que a amostra teve um arrefecimento muito rápido o que não deixou tempo para a formação de cristais. Observando as medições pontuais verifica-se que nos pontos 3 e 4 corresponde a zona de argilas, nas zonas mais escuras correspondentes ao ponto 3b e 4 são constituídas na sua maioria por Alumínio e Sílica, enquanto as análises realizadas nos pontos 2 e 3a apresentam na sua composição óxidos de ferro.

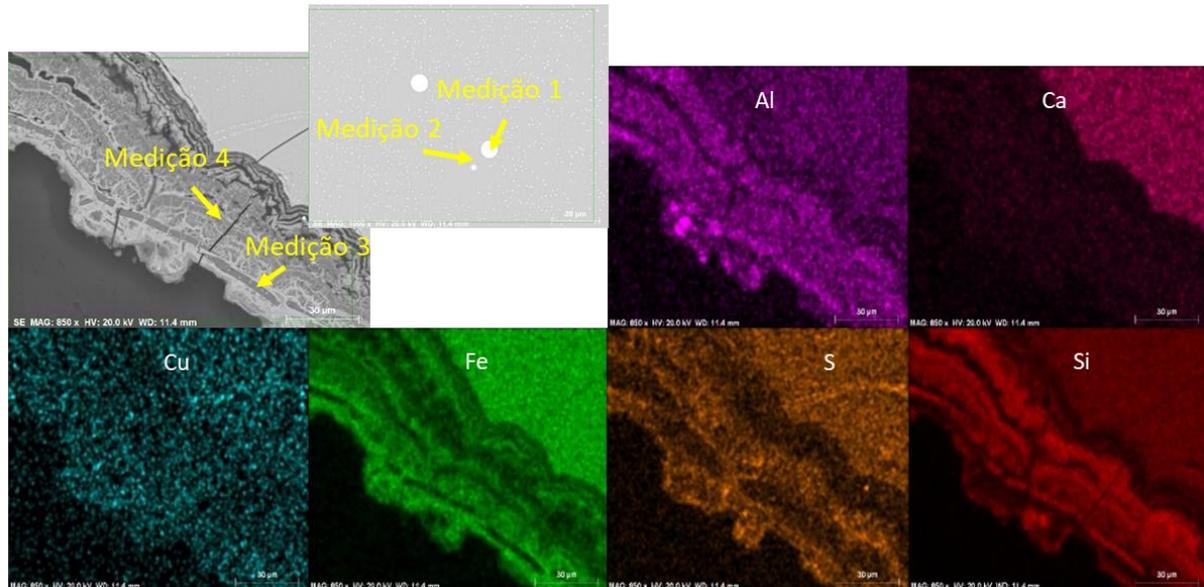


Figura 42: Análises SEM pontuais de material do ponto de recolha 3.

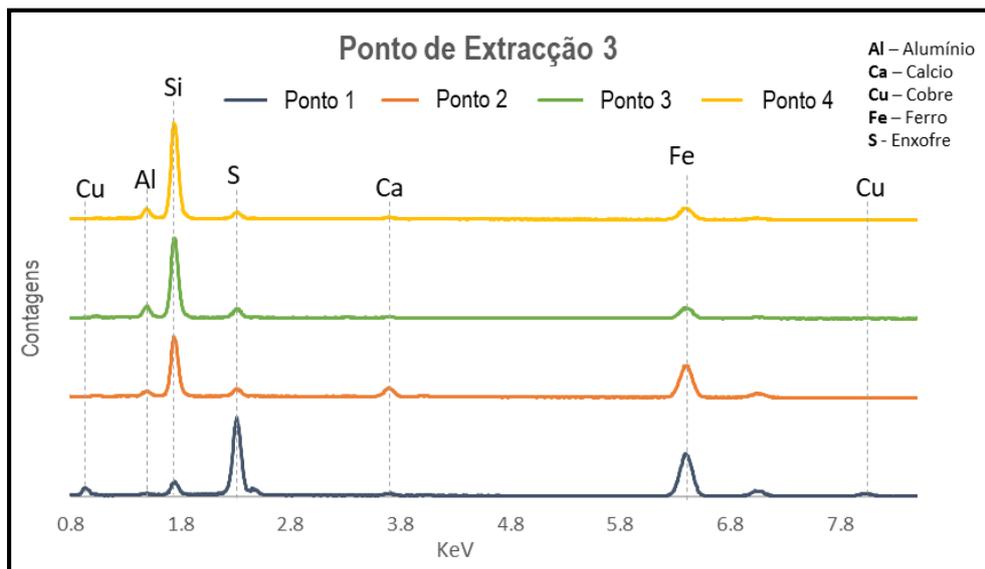


Figura 43: Espectro resultante da análise SEM feita no material extraído do ponto 3.

Ponto de Recolha 4 – NS 4

Os resultados da análise realizada ao material do ponto de recolha 4 mostram uma grande presença de uma fase amorfa, isto está relacionado com a temperatura de arrefecimento muito rápida, o que não permitiu a formação de cristais. Da análise pontual verifica-se que a amostra é composta por sulfuretos no ponto 2 e no ponto 1 estamos na presença de um vidro.

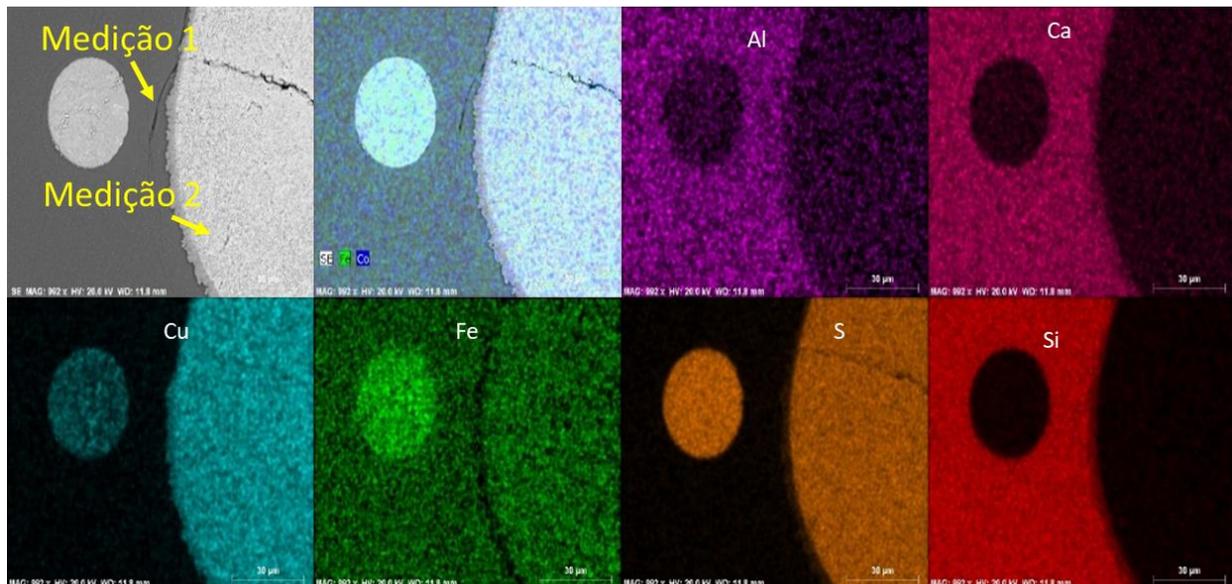


Figura 44: Resultado do mapeamento na análise do material do ponto de Recolha 4.

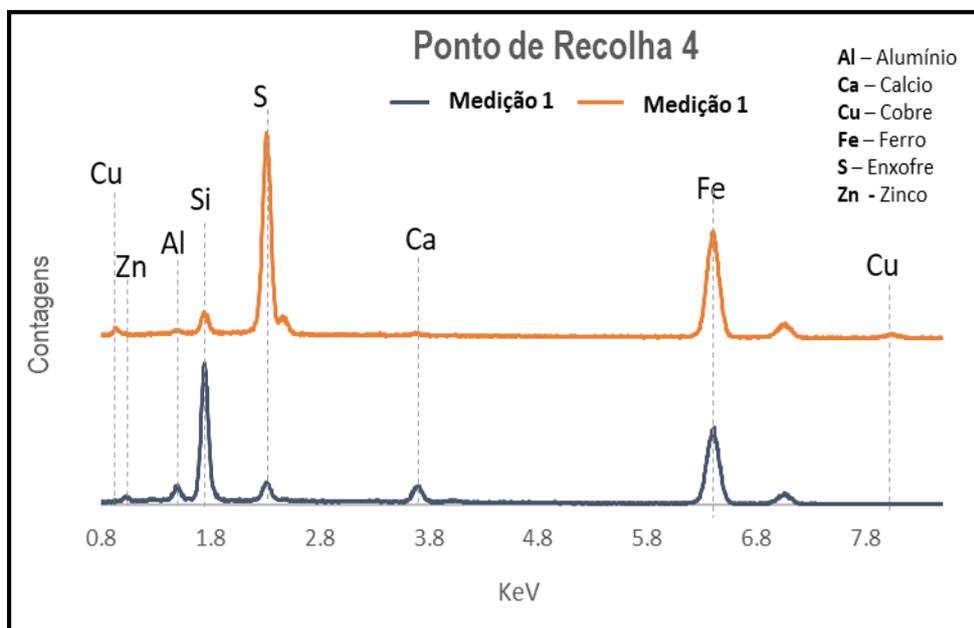


Figura 45: Espectro resultante das análises pontuais feita no material extraído do ponto 4.

Capítulo 3 – Caracterização do material

Ponto de Recolha 5 – NS 5

Do mapeamento feito é possível observar que os elementos estão distribuídos em três fases principais, Faialite (Sílica e Ferro), vidro (Alumínio, Cálcio e Sílica) e Sulfuretos (Enxofre e Cobre),

Figura 46. Das análises pontuais é possível concluir a presença de Óxidos de Ferro no ponto 1 e nos pontos 2 e 3 indicam forte presença de óxidos de enxofre, como mostra a Figura 47.

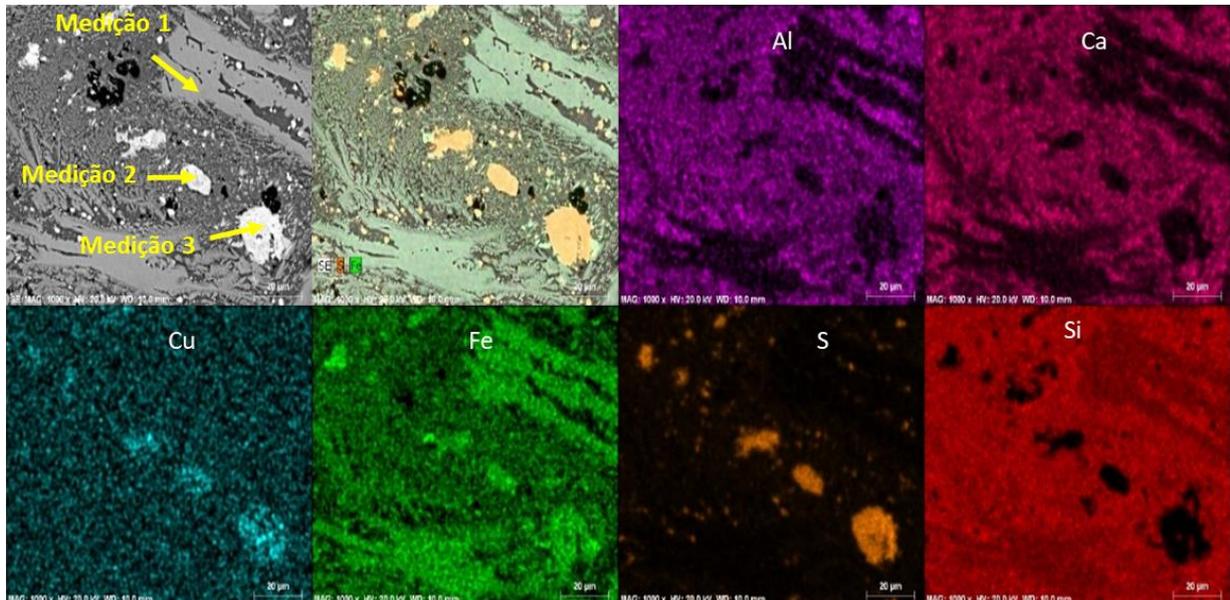


Figura 46: Resultado do mapeamento na análise do material do ponto de Recolha 5.

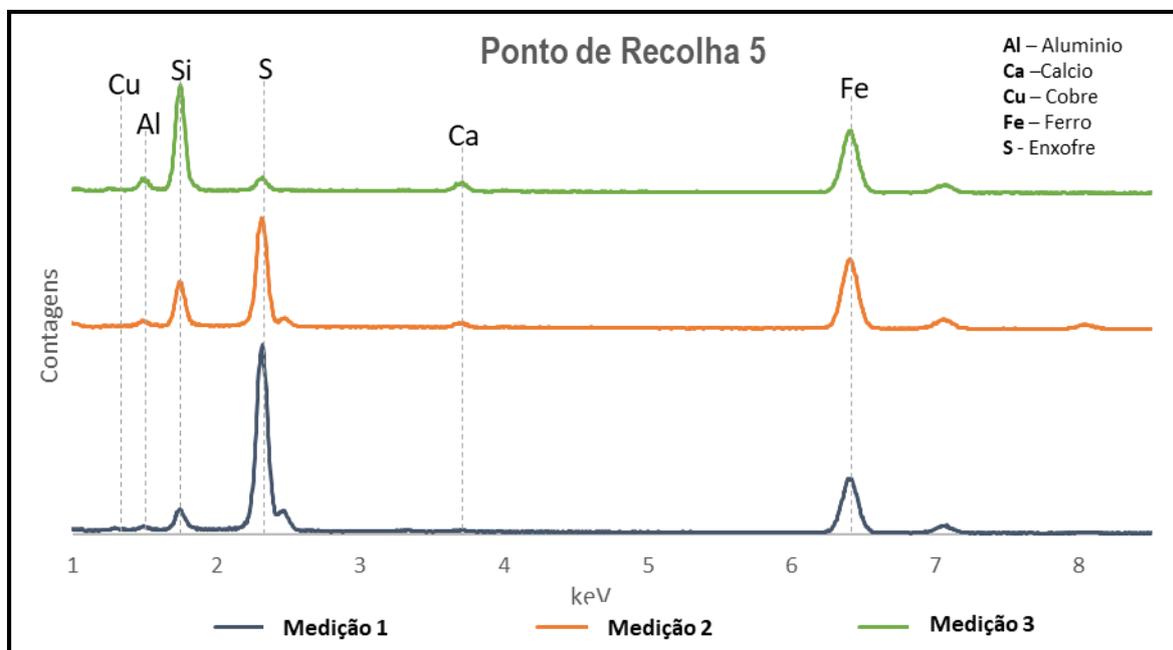


Figura 47: Espectro resultante das medições pontuais feita no material do ponto 5.

Capítulo 3 – Caracterização do material

Após terminadas as análises SEM nas várias amostras recolhidas pode-se concluir que dependente da zona a cristalização aconteceu dependendo muito do fator temperatura de arrefecimento que aconteceu naquela área de despejo. Isto pode estar relacionado com as várias fases de extração ou pode estar relacionado como eram retiradas do alto-forno se permitia um arrefecimento lento.

Verifica-se que as amostras do ponto de recolha 1 considerando o mesmo tamanho de grão mostram uma formação de cristais em tamanhos mais pequenos assim como comprovado na análise de difração raio-x realizada anteriormente. Este resultado pode ser muito positivo na escolha de um ponto para utilização de material pois indica que pode ser utilizado em aglomerados mais pequenos.

Como forma de quantificar os elementos que constituem o material realizou-se uma análise de fluorescência de raio-x, os resultados desta medição encontram-se expostos na Tabela 7. É possível identificar que a concentração dos elementos é estável entre amostras do mesmo ponto de recolha mas para tamanhos diferentes. Uma variação entre os elementos apenas é observada tendo em conta o local onde foi realizada a recolha, o que pode ser dependente do momento de extração, ou seja, a adição de fundente e a temperatura do processo.

Tabela 7. Semi-quantificação da composição química do material.

Formula	NS1 Pequena %	NS1 Média %	NS2 Pequena %	NS2 Média %	NS3 Pequena %	NS3 Média %	NS4 Pequena %	NS5 Pequena %	NS5 Média %
Na ₂ O	0.19	0.21	0.19	0.20	0.17	0.20	0.19	0.20	0.16
MgO	3.63	3.32	3.20	3.19	2.71	3.25	2.96	2.70	2.80
Al ₂ O ₃	1.37	1.39	1.24	1.19	3.19	2.67	3.56	3.83	3.48
SiO ₂	28.4	28.40	31.70	31.00	31.40	31.00	30.80	32.60	31.10
SO ₃	0.01	1.04	a	a	0.30	a	a	a	a
K ₂ O	0.94	0.95	1.08	0.98	0.93	0.96	0.94	1.09	1.17
CaO	4.57	4.68	5.99	5.81	4.57	4.98	3.91	4.06	4.45
TiO ₂	a	A	a	a	0.11	0.80	0.21	0.13	a
Fe ₂ O ₃	55.7	55.80	54.90	54.80	53.40	54.00	53.60	53.10	53.50
ZnO	1.92	1.89	1.81	1.84	1.49	1.82	1.66	1.59	1.47
PbO	0.21	0.20	0.28	0.28	0.15	0.20	0.21	0.17	0.17
Total	96.9	97.9	100.4	99.3	98.4	99.9	98.0	99.5	98.3

a- Abaixo do limite de deteção.

Considerando o presente caso de estudo, em que o pretendido é estudar materiais que possam ser utilizados em sistemas de armazenamento de energia, o estudo realizado nas amostras de escórias recolhidas na mina de São Domingos, mostra que os elementos químicos com mais importância são o Alumínio, Ferro e Chumbo, pois podem favorecer um aumento das propriedades térmicas do sistema de

Capítulo 3 – Caracterização do material

armazenamento de calor sensível. É importante ter em consideração as percentagens de Enxofre na constituição das amostras, isto porque podem ocorrer reações químicas com o cimento e será um ponto importante para melhoria do estudo. Relativamente aos pontos de recolha as amostras do ponto 1 apresentam na sua composição maior percentagem dos elementos ferro e zinco em relação às outras, isto pode ser um aspeto importante devido ao facto de serem amostras que para granulometrias mais pequenas mostram formação de cristais, como tal, aprofundou-se a análise das amostras do ponto 1.

4. Desenvolvimento de misturas

Este capítulo pretende explicar o trabalho realizado no desenvolvimento de novas misturas cimentícias que irão ser utilizadas no módulo de armazenamento de energia que irá ser implementado nas instalações pertencentes à Universidade de Évora, localizadas na Herdade da Mitra.

Esta tarefa foi um trabalho realizado em paralelo com a empresa SECIL. O apoio prestado focou-se na seleção, realização de testes de desempenho e caracterização termofísica das misturas.

Segundo dados bibliográficos já existe trabalho desenvolvido na validação de misturas que utilizam cimento de aluminato de cálcio como betão de alta temperatura, tendo em conta que este tipo de cimento tem custos mais elevados. Aqui o objetivo da parceria foi desenvolver misturas tendo por base o uso de cimento convencional “Portland” com custo mais baixo em relação ao cimento CAC.

A abordagem adotada, para o desenvolvimento para o design do betão a incorporar no módulo encontra-se dividida em três etapas fundamentais, a primeira etapa é composta pela otimização de argamassas de areia utilizando areia standardizada para este processo. Na segunda etapa selecionaram-se os ligantes e seus aditivos para serem utilizados na terceira etapa constituída pelo desenvolvimento da mistura de betão. Foram criados provetes de argamassa e de betão e submetidos a testes de fadiga térmica.

4.1. Seleção do material

Por forma a apoiar a seleção de materiais, primeiramente foram definidos alguns indicadores chave de desempenho para certos aspetos técnicos importantes como a força de compressão, coeficiente de expansão térmica, densidade, condutividade térmica, capacidade térmica mássica e trabalhabilidade. É assentando neste parâmetros de desempenho que foi feita a escolha dos agregados para as misturas que se pretendem desenvolver e estudar.

No sentido de encontrar uma mistura cimentícia ideal, o primeiro passo consistiu no estudo de ligantes. Seguindo a norma existente EN 196-1, utilizou-se uma areia de referência para comparação de resultados, a norma anterior também fornece informação sobre os tipos de testes que devem ser realizados às amostras.

Os materiais selecionados têm na sua base a seguinte constituição Cimento, Aditivos, Agregados, Fibras e Misturas. Consoante o tipo de mistura pretendida, assim foi adicionado o tipo de material específico a utilizar na mistura. Na Tabela 8 é apresentado uma lista de materiais utilizados.

Capítulo 4 – Desenvolvimento de misturas

Tabela 8: Seleção de materiais a utilizar no desenvolvimento de misturas cimentícias.

Material utilizado	Classificação
Cimento	CAC
Cimento	Cimento "Portland"
Aditivos	Cinzas
Aditivos	Gesso
Agregados	Sílica
Agregados	Basalto
Agregados	Calcário
Agregados	Dolomite
Agregados	Escórias
Fibras	Aço
Fibras	PVA
Fibras	Polipropileno
Fibras	Carbono
Misturas	Nitrato de Cálcio
Misturas	Superplastificante

Após definidos os materiais com maior interesse em serem estudados, o passo seguinte consistiu na elaboração dos ligantes a utilizar na mistura. Na Tabela 9 é apresentada uma versão resumida das misturas desenvolvidas.

Tabela 9: Misturas realizadas utilizando materiais previamente selecionados.

AMOSTRA	31	40	41	37	49	53	47
Cimento <i>Portland</i>		70			52.5	56	
Cinzas	50	30		40	22.5	24	
Cimento CAC	49.8		100	40	25		80
Gesso				20		20	20
Superplastificante 1	0.2						
Superplastificante 2		1	1	1			
Aditivos					0.8	0.8	0.8

Preparadas as misturas com os materiais escolhidos, tendo em conta a norma EN 196-1, foram preparados 16 provetes com dimensões de 160x40x40 mm, como mostra a Figura 48. Depois de respeitados os tempos de cura necessários, os provetes retangulares foram cortados em cubos de forma iniciarem os testes.



Figura 48: Provetes preparados tendo em conta uma seleção de materiais.

4.2. Testes de fadiga térmica

Os testes de desempenho realizados foram feitos seguindo a norma EN 196-1. Foi feita uma avaliação da resistência mecânica e módulo de elasticidade para 2, 7 e 28 dias após a preparação das amostras e realizadas novas medições após estas serem submetidas a ciclos de temperatura.

Como forma de fazer uma avaliação do potencial das misturas desenvolvidas, relacionando-as com o caso real, é necessário fazer uma simulação dos processos de carga e descarga de um módulo. Depois de concluídos os 28 dias de cura, iniciaram-se os ciclos de temperatura nos provetes na estufa, como mostra a Figura 49.



Figura 49: Provetes cortados em cubos no interior da estufa preparados para ciclos de temperatura.

Para evitar a fissuração dos provetes nas primeiras rampas de aquecimento, estes foram primeiramente submetidos a aquecimentos gradualmente. A taxa de aquecimento utilizado foi a seguinte, primeiramente aqueceram durante 24 horas da temperatura ambiente até aos 80 °C, registando-se um

Capítulo 4 – Desenvolvimento de misturas

aquecimento de 3.3 °C por hora, seguidamente utilizou-se o mesmo tempo para aquecer dos 80 °C até aos 110 °C. Por último, aqueceram-se durante 4 horas desde os 110 °C até aos 290 °C.

Tendo em conta que num modelo real o ciclo é entre os 290 °C e 550 °C, foi definido um ciclo de temperatura do seguinte modo, começa com 2 horas a 290 °C, seguidamente existe um aquecimento dos 290 °C até aos 550°C em 2 horas e depois fica constante nos 550 °C por 2 horas. Por último, existe um arrefecimento controlado dos 550 °C até aos 290 °C com duração de 2 horas. Quando chega aos 290 °C de novo é considerado que os provetes realizaram um ciclo de temperatura. Os provetes em estudo foram submetidos a um total de 142 ciclos. Quando completados 25, 50, 100, 142 ciclos foram realizados testes e comparados com resultados obtidos em provetes que não foram submetidos a taxas de aquecimento/arrefecimento.

O objetivo inicial era submeter os provetes a 150 ciclos de temperatura mas surgiu um problema com a estufa. Tendo em conta a situação, não foi possível completar 150 ciclos propostos, apenas registando a marca de 142 ciclos. Como visível na Figura 50, os provetes foram submetidos uma descida da temperatura acentuada no interior da câmara, passando dos 290 °C para a temperatura ambiente em minutos o que levou à fissuração influenciando os valores obtidos nas análises dos provetes com estes ciclos completos.



Figura 50: Provetes com 142 ciclos fissurados.

Dos testes realizados a todas as amostras, pode-se destacar a amostra 40 como a 41, apresentaram um bom comportamento, mesmo após 100 ciclos, mostrando uma estabilização na perda de propriedades. Esta consideração é feita tendo em conta uma análise da redução das propriedades registada em cada mistura. A utilização de cinzas volantes é muito importante e permite o crescimento da resistência mecânica com o tempo após registados os 28 dias de cura. Pode-se concluir, tendo em

Capítulo 4 – Desenvolvimento de misturas

conta estes resultados que a mistura 40 com cimento “Portland” + cinzas volantes será escolhido como ligante principal para continuar os testes de avaliação no nível de misturas de betão.

4.3. Medições das propriedades térmicas

Como definido anteriormente, os parâmetros termofísicos são aspetos importantes para avaliação do material a integrar no módulo de betão em desenvolvimento. Uma primeira análise térmica aos ligantes vai ajudar na seleção do tipo de material para constituinte da mistura cimentícia final.

As propriedades térmicas dos provetes foram medidas utilizando o equipamento *Isomet* modelo 2104, da empresa “Applied Precision”. A medida é baseada na análise da dependência do tempo da resposta térmica de um material testado sobre os impulsos do fluxo de calor. Um fluxo de calor é induzido por um aquecimento de uma resistência elétrica na sonda que está em contato direto com a amostra testada. As medições foram realizadas à temperatura ambiente, cerca de 22 °C.

Na Figura 51 estão presentes todos os cubos analisados para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura, estas medições foram realizadas nas infraestruturas da SECIL. O objetivo de se fazer medições quando completados os números de ciclos tem a ver com a necessidade de se fazer uma comparação gradual com amostras no estado inicial do que acontece entre ciclos.

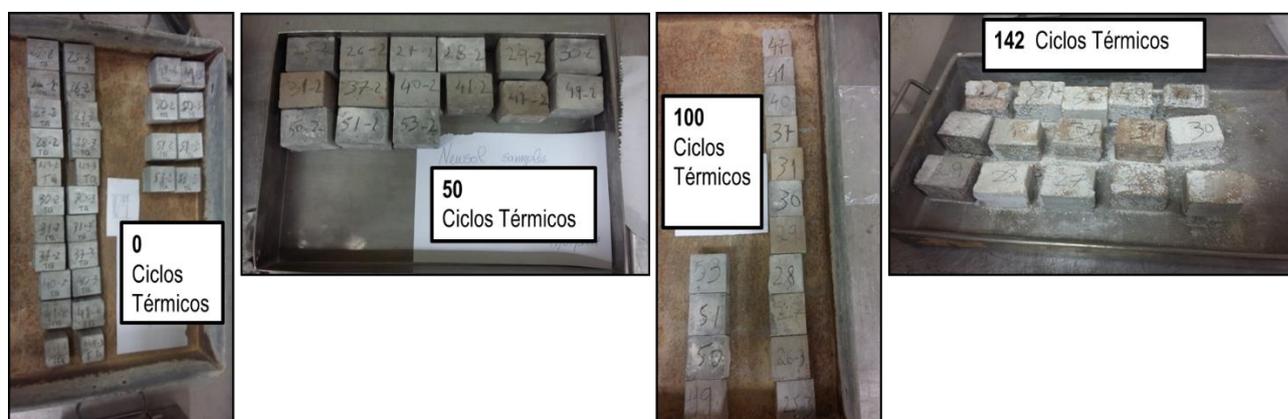


Figura 51: Provetes de ligantes analisados para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.

Na Figura 52, Figura 53 e Figura 54, mostra os resultados obtidos para a condutividade térmica e capacidade térmica mássica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura, dos provetes preparados.

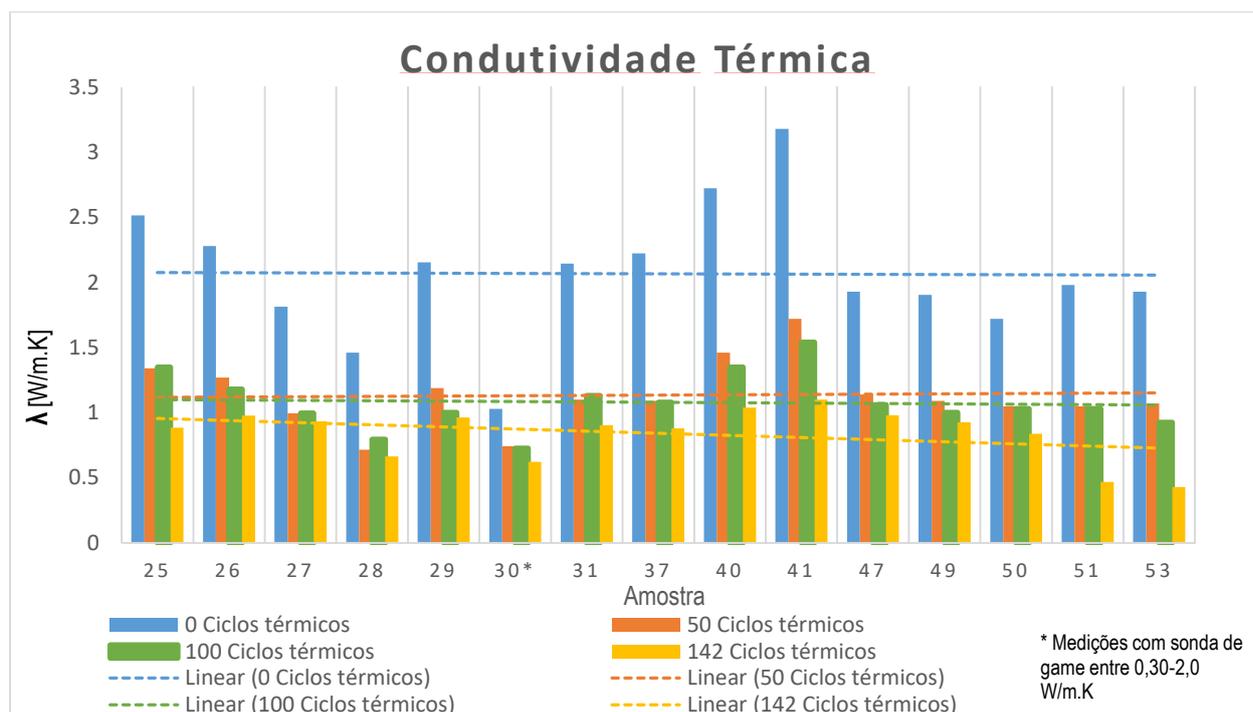


Figura 52: Resultados da condutividade térmica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.

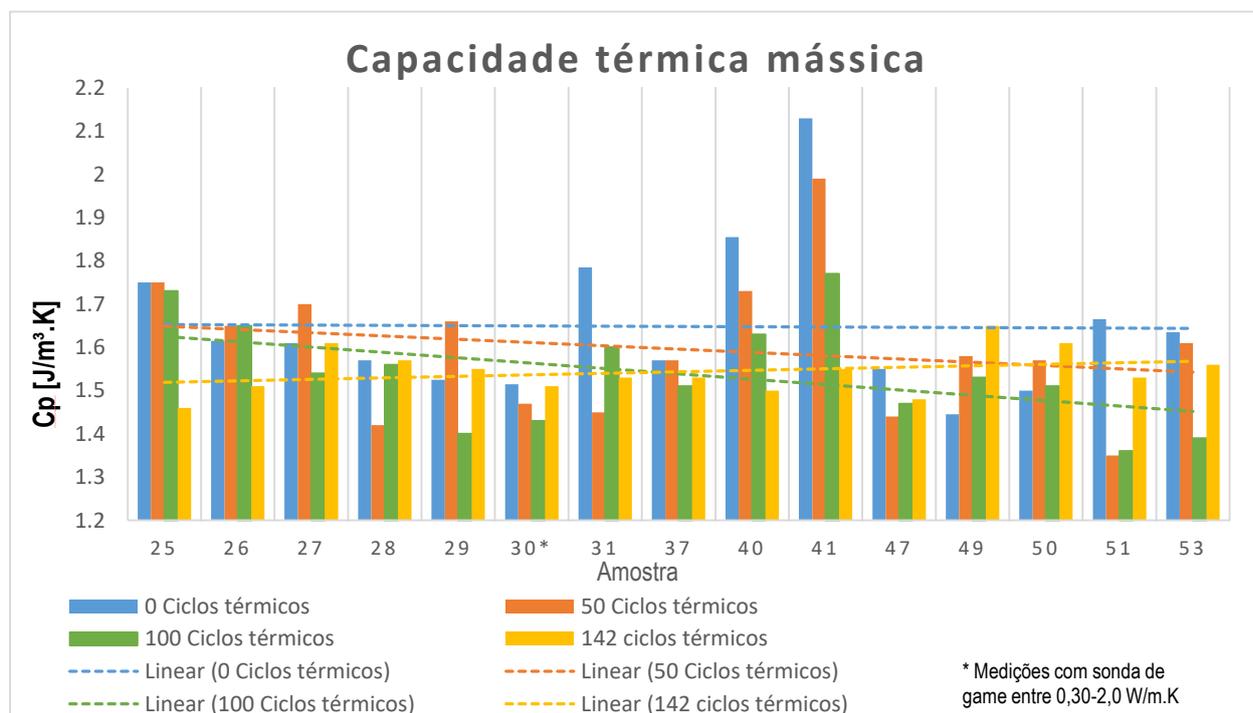


Figura 53: Resultados da capacidade térmica mássica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.

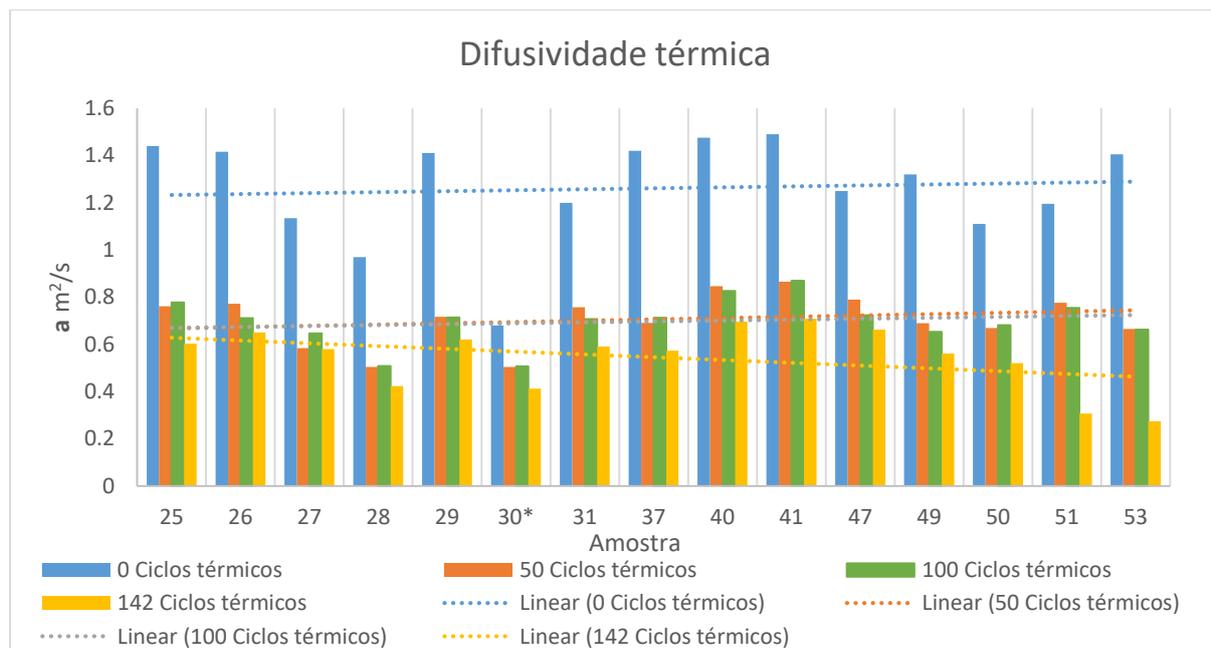


Figura 54: Resultados da difusividade térmica para 0, 50, 100 e 142 ciclos de temperatura.

No gráfico apresentado da Figura 54, são apresentados valores da difusividade térmica das amostras em análise. Este resultado é importante de forma a mostrar uma análise da transferência de calor através da razão entre a condutividade térmica e a capacidade térmica mássica.

Após registados os valores das propriedades térmicas entre ciclos de temperaturas verifica-se que algumas misturas conseguiram superar valores primeiramente definidos, o que é indicativo que a utilização de cimento convencional pode ser uma mais valia tendo em conta aspetos económicos e trabalhabilidade.

Nota-se que relativamente à condutividade térmica, os valores obtidos em amostras que não foram submetidas a ciclos de temperatura são bastante promissores, regista-se valores entre 1,1 e 3,3 [W/m.K], nesta primeira análise verifica-se tanto as amostras 40 e 41 correspondem às expectativas para o material.

Análises realizadas aos provetes com 0 e 50 ciclos mostram que ocorreu um decréscimo em metade do valor inicial, isto deve-se ao facto de a água que se encontra no interior do provete vai evaporando sendo estes espaços ocupados por ar. Isto pode ser explicado pela condutividade térmica da água é mais elevada do que a do ar. Verifica-se que a partir dos 50 ciclos estes valores tendem a ficar constantes, visto que a água no interior do provete é cada vez muito menor.

4.4. Medições das propriedades térmicas

O desenvolvimento de uma mistura cimentícia com utilização de cimento do tipo *Portland*, até a altura de entrega desta dissertação ainda não se encontrava completamente definida. Apesar de já existir amostras preparadas estas ainda não finalizaram o processo de cura necessário cumprir.

É neste sentido que se decidiu complementar esta secção apresentado alguns resultados obtidos em misturas anteriores que têm na sua constituição betão do tipo CAC e utiliza escórias provenientes da mina de São Domingos, mais precisamente do ponto de recolha 1, como agregado. É intenção utilizar estes resultados como valores de referência para desenvolvimentos futuros. Na Figura 55 é apresentado o tipo de betão descrito anteriormente.



Figura 55: Mistura cimentícia do tipo CAC mais agregados de escórias.

A estas amostras de betão estão a ser realizados alguns testes para avaliar o desempenhos destas misturas. Um dos testes realizados foi uma avaliação das propriedades térmicas da mistura. Os resultados são apresentados na Tabela 10, verifica-se que os valores obtidos encontram-se um pouco abaixo do que é pretendido, o que mostra ser um ponto importante, tendo em conta que está em avaliação a utilização de cimento do tipo *Portland* para a mistura final a incorporar no módulo de betão a instalar.

Tabela 10: Propriedades térmicas de misturas CAC mais agregados de escórias.

Propriedades Térmicas				
	NSI-CAT-Ale-1	NSI-CAT-Ale-3	NSI-Tri-2	NSI-Tri-3
λ [W/m.K]	0.923	0.924	0.882	0.929
$C_p \cdot 10^6$ [J/m ³ .K]	1.60	1.52	1.46	1.39
$A \cdot 10^{-6}$ [m ² /s]	8.72	6.10	6.02	6.66

Capítulo 4 – Desenvolvimento de misturas

Outro tipo de análise em estudo é avaliar a interação entre este tipo de betão com uma mistura de sal ternária, enquanto são sujeitos a ciclos de temperatura que respeitam os valores considerados para os ciclos de carga / descarga do sistema real.

No sentido de procurar uma melhor caracterização térmica a altas temperaturas, realizaram-se medições utilizando o equipamento de medição da HOTDISK. O equipamento utilizado para o efeito foi o Hotdisk TPS 2500s equipado com um forno para medições a alta temperatura. O sistema baseia-se na tecnologia do tipo TPS, ou seja, utilização de um sensor plano em que o aquecimento é feito transitoriamente. O sensor está localizado no meio das duas amostras de betão como mostra a figura, o sensor funciona como um gerador de efeito constante e resistência térmica ao mesmo tempo. Durante o processo de medição é feito passar uma corrente elétrica pela sonda que provoca um aumento da temperatura. O mesmo tipo de equipamento e medições é reportado em alguma bibliografia [14].

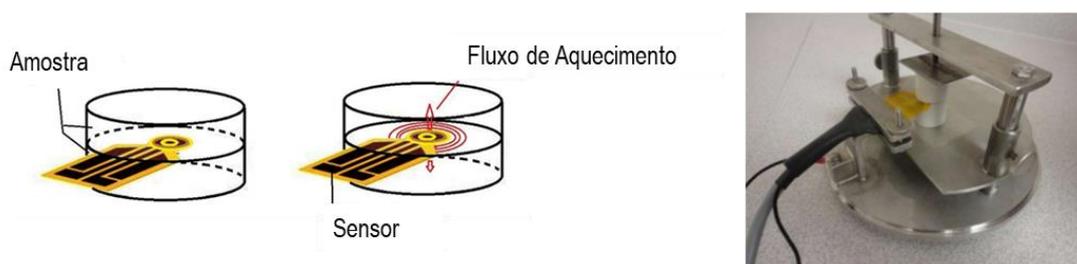


Figura 56: Esquema do posicionamento do sensor na medição das propriedades térmicas com equipamento Hotdisk.

Na tabela seguinte são apresentados resultados obtidos da análise de uma amostra de betão desenvolvida para estudos.

Tabela 11: Resultados da medição com o equipamento HotDisk TPS 2500s.

T (°C)	λ (W/mK)		Cp (MJ/m ³ K)		Resistência do Sensor
	Valor	Erro	Valor	Erro	
20	1.368	0.018	2.305	0.072	3.424
400	0.638	0.024	1.485	0.109	13.326
90	0.933	---	1.862	---	4.765
<40	0.955	0.015	1.893	0.109	3.395

Uma observação aos valores da tabela, permite concluir que com a subida da temperatura o valor da condutividade térmica desce para metade do valor medido à temperatura ambiente, isto é um fato comum, verificado na bibliografia. Na fase de arrefecimento, os valores registados não reproduziram o resultado inicial, isto pode estar relacionado com a forma pouco eficaz da montagem da amostra no suporte, derivado da dimensão exceder os 5 cm.

Capítulo 4 – Desenvolvimento de misturas

No entanto pode-se concluir que um conhecimento das propriedades térmicas a alta temperatura é muito importante para o caso de estudo atual.

5. Simulação

Este capítulo tem como objetivo efetuar uma simulação de ciclos de carga e descarga de um módulo pertencente a um sistema de armazenamento de energia de alta temperatura (500°C).

De forma a verificar o comportamento do módulo foram utilizados parâmetros térmicos que se foram obtendo durante o estudo dos diversos materiais. Outras propriedades que se fizeram variar foi o comprimento do módulo. Uma alteração no comprimento do sistema é feita de modo a verificar-se o comportamento do sistema para maiores dimensões estudando a sua implicação no número de ciclos que se podem obter num tempo de operação standard de 24 horas.

Nota-se que a velocidade de escoamento do fluido de transferência foi considerada como sendo constante durante as simulações realizadas, pois esta velocidade estará dependente das condições de operação do sistema de coletores implementado.

A base do modelo utilizada foi a 1-D elaborado para transferência de energia em sólidos, desenvolvido por um aluno da Universidade de Évora. O código utilizado foi desenvolvido em linguagem *Matlab*. Algumas características do modelo desenvolvido baseiam-se na utilização de um método em que as propriedades do fluido foram calculadas a partir de uma temperatura média de funcionamento, isto é foi assumido que as propriedades do fluido não são variáveis com o tempo. Na Figura 57 é apresentado um esquema onde são retiradas as medições relativamente à entrada do fluido no sistema.

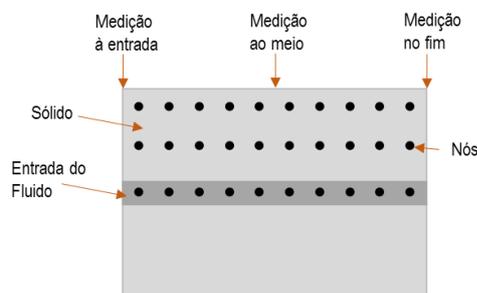


Figura 57: Esquema do método de análise e posicionamento das medições ao longo do sistema.

A metodologia aplicada no cálculo do método para a verificação da percentagem de calor no betão, tem em consideração um escoamento radial da temperatura no betão, sendo apenas considerado um desenvolvimento longitudinal no sistema da temperatura. A espessura do sistema de tubagem presente no módulo não foi especificada e o diâmetro interno dos tubos é de 18 mm. Os parâmetros do fluido de transferência de calor consideradas são do sal solar, entendido como sendo uma mistura binária de Nitrato de Potássio (KNO_3) e Nitrato de Sódio. ($NaNO_3$). Numa percentagem de 56% e 44%, respetivamente.

Capítulo 5 – Simulação

As variáveis introduzidas estão relacionadas com as características térmicas dos materiais, neste caso para betão, como por exemplo a condutividade térmica, capacidade térmica e densidade. Estas novas variáveis foram aplicadas em seis casos de estudo. Os parâmetros analisados estão relacionados com as dimensões do módulo, o número de tubos e propriedades do meio de armazenamento (betão). Na Tabela 12 encontram-se resumidos os parâmetros aplicados em cada caso de estudo.

Tabela 12: Parâmetros utilizados em cada caso de estudo.

Casos de estudo	Comprimento do módulo	Número de tubos	Propriedades térmicas Betão		
			λ [W/mK]	C_p [J/kgK]	ρ [kg/m ³]
1	12	600	2.29	1570	2212
2	24	600	2.29	1570	2212
3	12	600	3.03	2110	2198
4	24	600	3.03	2110	2198
5	12	1200	3.03	2110	2198
6	24	1200	3.03	2110	2198
7	12	600	1.46	1730	2091

Para os casos de estudo, foram utilizadas propriedades térmicas obtidas, tendo em conta o trabalho desenvolvido no capítulo 4 com a empresa SECIL. As amostras consideradas para a simulação foram a amostra 40 e 53, pois são as que têm maior percentagem de cimento *Portland* na sua constituição. Seguidamente são apresentados os resultados e comentários para cada caso estudo simulado.

1º Caso: 600 tubos e comprimento de 12 metros

Para este primeiro caso de estudo decidiu-se utilizar 600 tubos com dimensões totais do Módulo de 2.5x2.5x12 metros (altura, largura e comprimento). Como definido anteriormente o caudal é igual a 0.001 m³/s e será igual para todas as simulações.

Os valores utilizados para as propriedades térmicas tiveram como base os dados experimentais obtidos para as argamassas desenvolvidas (40 e 53): condutividade térmica = 2.29 [W/mK], capacidade térmica mássica = 1570 [J/kgK] e densidade = 2212 [kg/m³]. Os resultados obtidos da simulação podem ser observados nas Figura 58 e Figura 59.

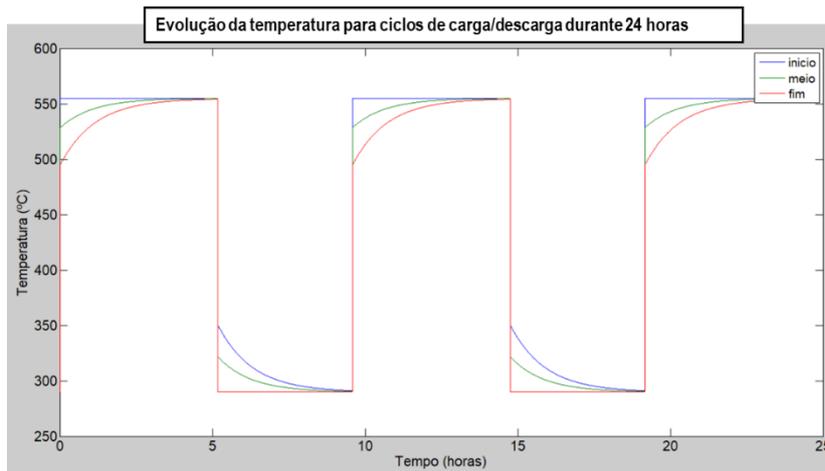


Figura 58: Ciclos de carga para o 1º caso de estudo para três pontos de medição.

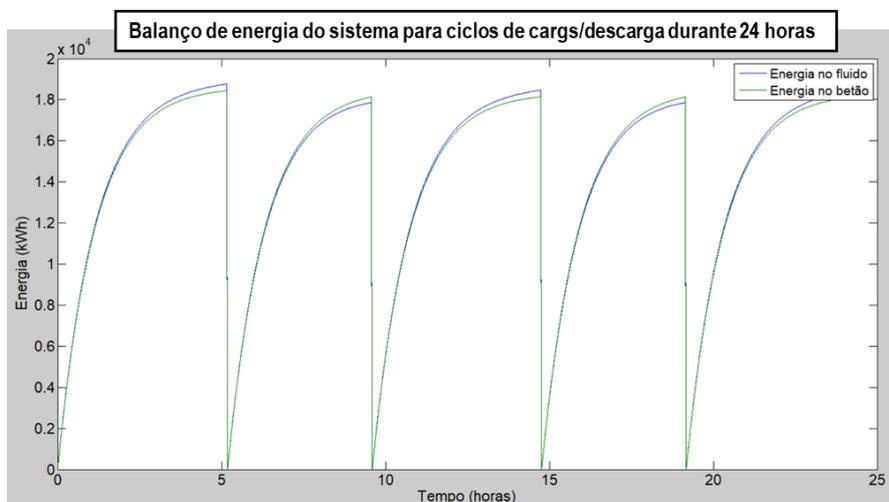


Figura 59: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento.

De uma análise ao primeiro caso de estudo pode-se verificar que para estas condições temos uma duração de 5,1 horas para cada ciclo de carga e 4,9 horas para o ciclo de descarga. A energia associada armazenada durante o carregamento do Módulo é de 18 MWh_t.

2º Caso: 600 tubos e comprimento de 24 metros

No segundo caso utilizou-se as mesmas características térmicas para o betão que da simulação anterior, o mesmo número de tubos, mas um comprimento do módulo de 24 metros. Na Figura 60 e Figura 61 encontram-se os resultados obtidos da duração dos ciclos e a energia obtida no processo de carga e descarga.

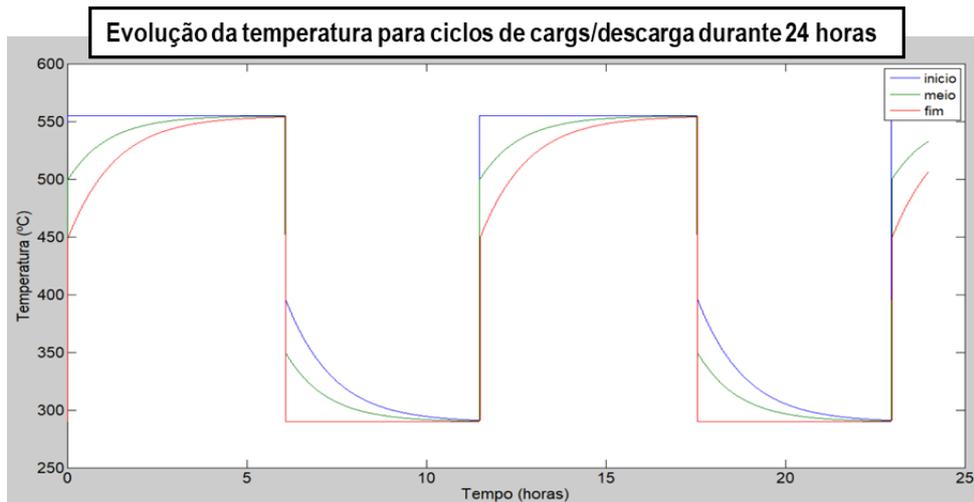


Figura 60: Ciclos de carga e descarga para o 2º caso de estudo para três pontos de medição.

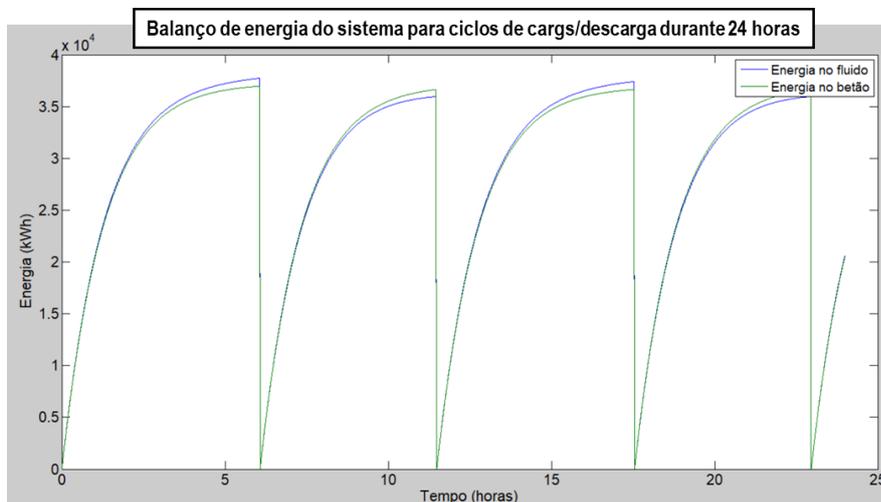


Figura 61: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento.

Uma análise mostra que um aumento do comprimento para o dobro favorece um ganho de energia por parte do sistema, ou seja, nestas condições o sistema consegue armazenar cerca de 37 MWh_t . Verifica-se também que existe um ligeiro aumento do tempo de carga, 6 horas e descarga para cerca de mais uma hora em relação ao caso de estudo anterior.

Decorrido o primeiro caso comparativo entre simulações pode-se concluir que uma mudança no comprimento do módulo favorece o aumento da capacidade de armazenamento do sistema, ou seja, apesar do número de ciclos ser menor a energia vai ser maior.

3º Caso: 600 tubos, comprimento de 12 metros e mistura de betão otimizada

Nesta simulação decidiu-se utilizar um betão com melhores características térmicas, obtidas durante os ensaios que estão reportados no capítulo 4. Para este caso o número de tubos utilizado foi de 600 e as

Capítulo 5 – Simulação

dimensões assumidas foram 2.5x2.5x12 metros (altura, largura e comprimento). Os valores utilizados das propriedades térmicas foram: condutividade térmica = 3.03 [W/mK], capacidade térmica mássica = 2110 [J/kgK] e densidade = 2198 [kg/m³]. Os resultados obtidos da simulação podem ser vistos na Figura 62 e Figura 63.

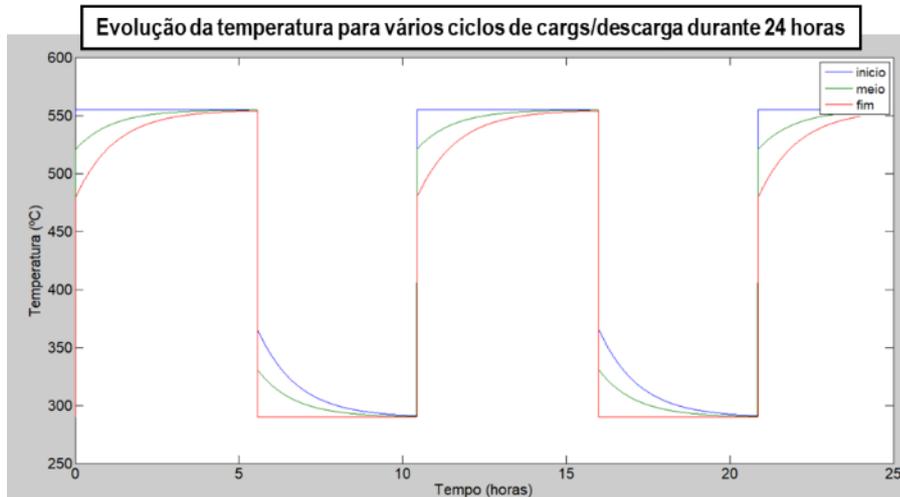


Figura 62: Ciclos de carga para o 3º caso de estudo para três pontos de medição ao longo do módulo.

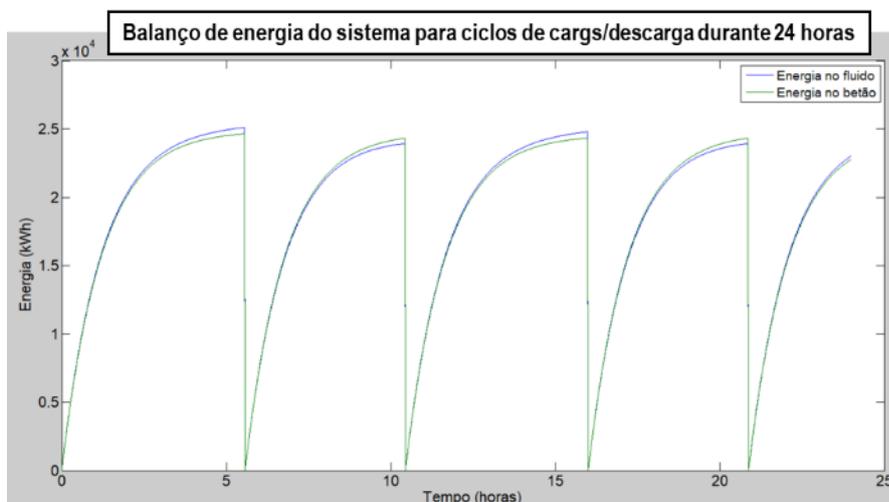


Figura 63: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 3º caso de estudo.

Para este caso de estudo introduziram-se novas propriedades térmicas do betão. Verifica-se que esta mudança permite a duração do ciclo de carga num módulo de 12 metros seja perto das 5.5 horas e a duração do ciclo de descarga seja cerca de 5,5 horas. Relativamente à energia armazenada verifica-se que o sistema consegue atingir cerca de 25 MWh_t.

4º Caso: 600 tubos, 24 metros e mistura de betão otimizada

À semelhança do caso anterior estudado aqui as propriedades térmicas foram mantidas assim como o número de tubos. A alteração foi feita ao nível do comprimento do sistema passando de 12 metros para 24 metros. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Figura 64 e Figura 65.

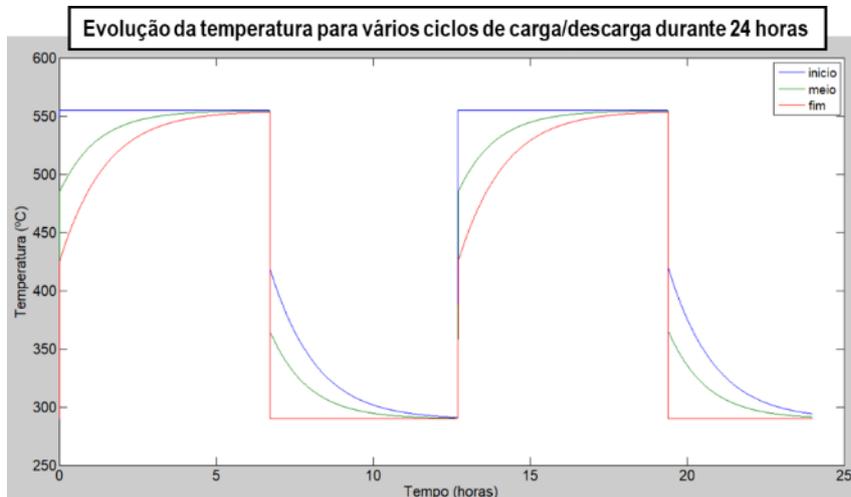


Figura 64: Ciclos de carga para o 4º caso de estudo para três pontos de medição.

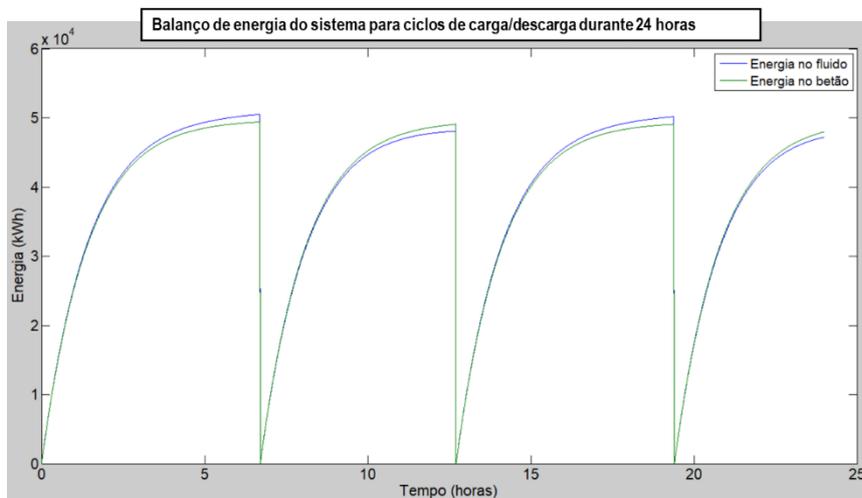


Figura 65: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 4º caso de estudo.

Assim como verificado no primeiro caso comparativo entre 1 e 2, nesta situação (3-4) pode-se afirmar que um aumento do comprimento do sistema favorece o aumento da energia armazenada para o dobro (25 para 50 MWh_t), apesar de o número de ciclos no quarto caso ter reduzido.

5º Caso: 1200 tubos, 12 metros de comprimento e mistura de betão otimizado

Após estudados os efeitos da variação das propriedades térmicas juntamente com o comprimento do sistema, decidiu-se verificar qual o efeito se for aumentado o número de tubos no interior do módulo.

Capítulo 5 – Simulação

Dessa forma, aplicando as características térmicas do betão com melhor resultado obtido condutividade térmica = 3.03 [W/m.K], capacidade térmica mássica = 2110 [J/kg.K] e densidade = 2198 [kg/m³], aumentou-se o dobro de tubos em relação ao número inicial, passando para 1200 tubos. O comprimento para esta simulação foi deixado nos 12 metros. Os resultados obtidos da simulação podem ser observados na Figura 66 e Figura 67.

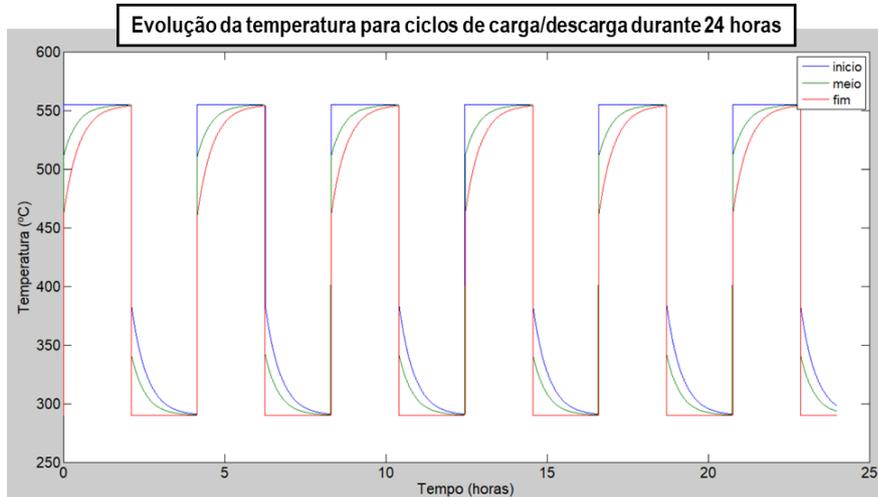


Figura 66: Ciclos de carga para o 5º caso de estudo para três pontos de medição.

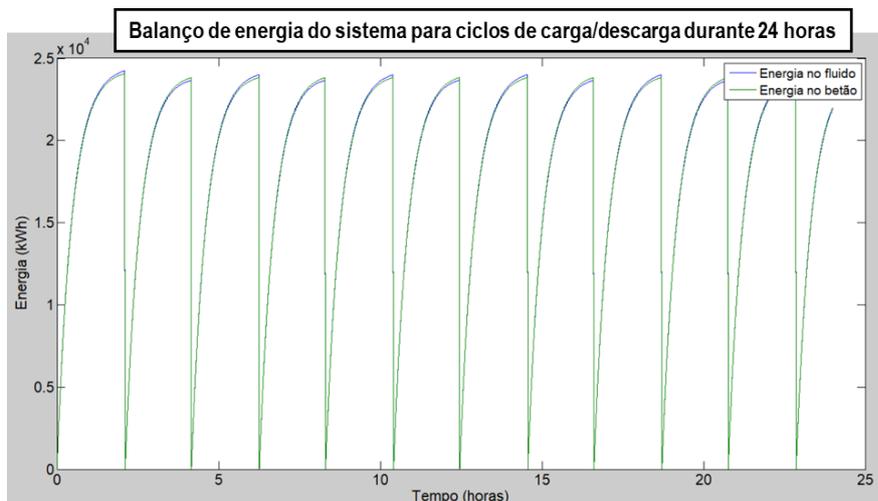


Figura 67: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 5º caso de estudo.

Observa-se que, considerando as mesmas características térmicas utilizadas nos casos 3 e 4, quando aumentamos o número de tubos para o dobro para as primeiras 6 horas de funcionamento dos ciclos de carga / descarga aumentaram duas vezes mais. Ou seja, enquanto no caso 3 um ciclo de carga tem uma duração de 6 horas, nesta situação em seis horas consegue-se fazer dois ciclos de carga, 2,1 horas cada ciclo. Apesar do número de ciclos aumentar implica que um decréscimo de 1 MWh_{th} no valor de energia armazenada, passando de 25 (3º caso) para 24 MWh.

6º Caso: 1200 tubos, 24 metros de comprimento e mistura de betão otimizado

Para o penúltimo caso estudado foram utilizadas as mesmas características térmicas e número de tubos como no caso anterior, a alteração foi feita ao nível do comprimento do sistema. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 68 e Figura 69.

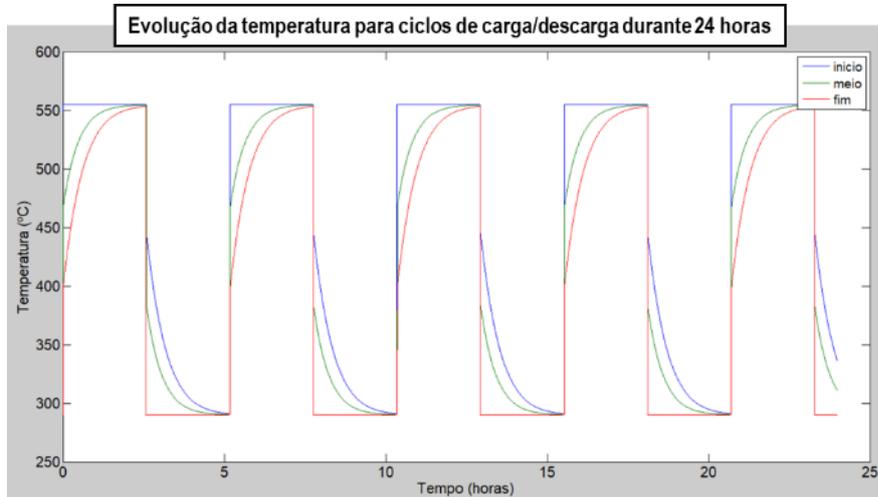


Figura 68: Ciclos de carga para o 6º caso de estudo para três pontos de medição.

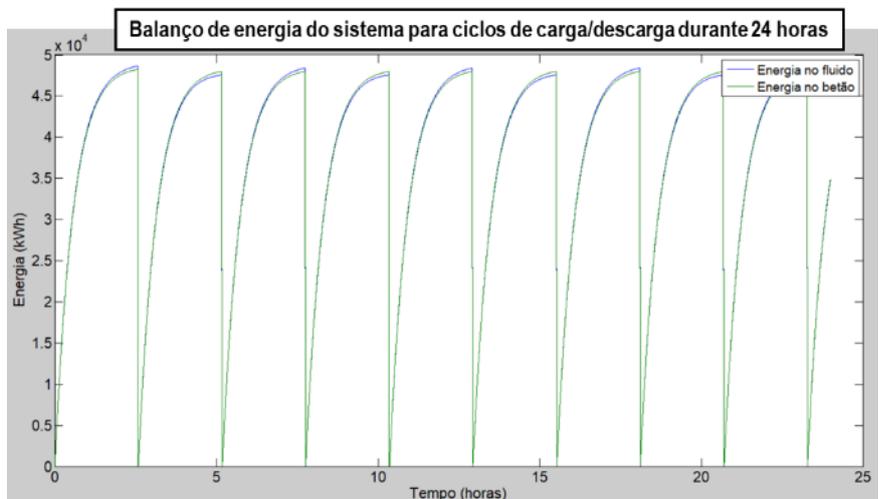


Figura 69: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 6º caso de estudo.

Assim como verificado nos casos comparativos anteriores, quando existe um aumento do comprimento do sistema, existe também um aumento da energia armazenada para duas vezes mais em relação ao módulo com comprimento menor. Verifica-se uma vez mais que a duração dos ciclos carga / descarga também tem um ligeiro aumento, 2,6 e 2,4 horas, respetivamente.

7º Caso: 600 tubos, 12 metros de comprimento e mistura de betão com menor propriedades térmicas

Para o último, decidiu-se fazer um caso comparativo com o 3º, mas utilizando características térmicas com valores após completados 50 ciclos térmicos da amostra 40 (capítulo 4, Figura 52), tentando assim

Capítulo 5 – Simulação

simular para um pior caso possível. Condutividade térmica = 1.46 [W/m.K], capacidade térmica mássica = 1730 [J/kg.K] e densidade = 2091 [kg/m³], um número de tubos igual a 600 e o comprimento do sistema manteve-se 12 metros. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 70 e Figura 71.

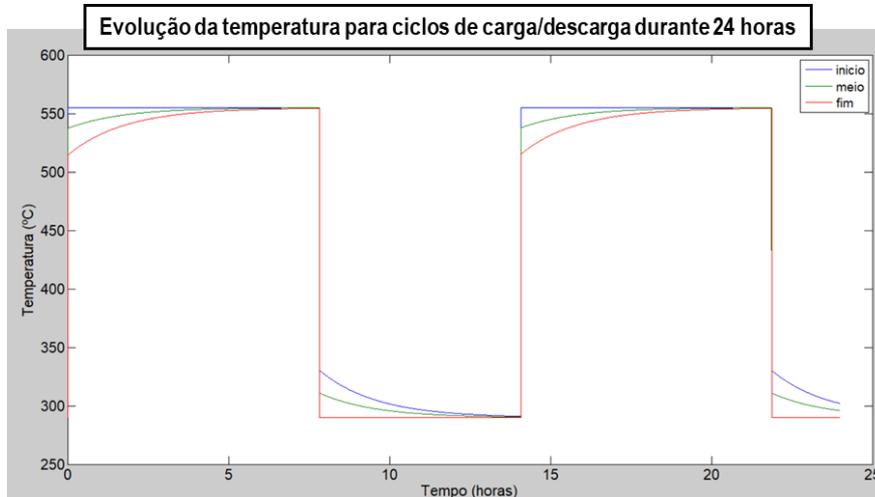


Figura 70: Ciclos de carga para o 6º caso de estudo para três pontos de medição.

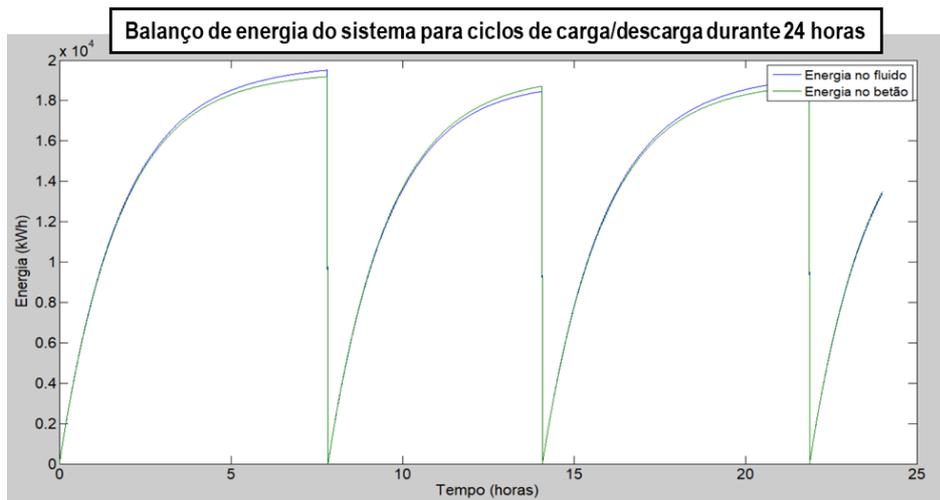


Figura 71: Balanço de energia do fluido de transferência e meio de armazenamento para o 6º caso de estudo.

Da simulação retira-se informação de que para um betão com as características mais baixas verifica-se um aumento do tempo dos ciclos de carga / descarga em mais 3 horas e uma diminuição da energia armazenada em cerca de 7 MWh_t.

Considerando alguns estudos prévios de uma avaliação de custos para o sistema, é de notar que no estudo desenvolvido apenas foram avaliados os custos da tubagem e do betão para o sistema térmico. Apenas foi realizado como forma de se ter um valor base para o sistema. Custos e dimensões para o betão das fundações e isolamento não foram inseridos no estudo. Assumindo as mesmas condições utilizadas no 3º caso da simulação, verifica-se que temos um custo de 22,000 euros, se o comprimento

Capítulo 5 – Simulação

e número de tubos aumentar para o dobro verifica-se que o custo do sistema também vai aumentar duas vezes mais.

As conclusões gerais que se pode tirar sobre as simulações efetuadas é de que existem vários fatores que podem favorecer um aumento da capacidade de armazenamento do sistema. Definir um objetivo final tendo em conta, um rácio custo/energia armazenada. Um exemplo, é quando são adicionados mais tubos ao sistema (2º, 4º e 6º casos) existe um aumento da capacidade de armazenamento, mas pode ser indicativo de um aumento no custo final do sistema.

Quando alteradas as propriedades térmicas, verifica-se que uma mudança ligeira nas características do betão tem influência na capacidade de armazenamento, como mostra os casos de estudo 1, 3 e 7.

Como última análise, verifica-se que o caso mais realista é o 3º e como tal, é este que será estudado mais em detalhe com vista a um design completo incluindo instrumentação, para que mais tarde se possa construir o Módulo de um sistema de armazenamento de energia que será acoplado a uma central de concentração solar que funcionará com sais fundidos como fluido de transferência de calor.

Na tabela seguinte é apresentado um quadro resumo dos casos de estudo juntamente com a energia armazenada e número de ciclos realizados em cada um.

Tabela 13: Tabela resumo de resultados obtidos para cada caso de estudo.

Tabela Resumo				
Casos de estudo	Nº de ciclos carga	Nº de ciclos descarga	Duração ciclo de carga [h]	Energia armazenada por ciclo [MWh]
1	2.5	2	5.1	18
2	2	2	6	36
3	2	2	5.5	24
4	2	1	6.7	49
5	6	5	2.1	24
6	5	4	2.6	48
7	2	1	7.8	19

6. Design e Construção de Protótipos

No capítulo anterior, foram estudados diferentes materiais e realizou-se uma avaliação das propriedades térmicas interessantes para serem incorporados num sistema de armazenamento de energia. Para se poder efetuar um design adequado, vários aspetos são importantes de serem analisados nomeadamente estudar o comportamento da junção entre os tubos metálicos e o betão, a trabalhabilidade do betão para diferentes designs, a resistência à fissuração, níveis de pressões que podem ocorrer para diferentes condições impostas. Todas as variáveis em estudo pretendem ser avaliadas com a construção de pequenos protótipos com vista a compreender melhor como funcionará o Módulo, e como poderá ser otimizado o seu design.

No trabalho desenvolvido contou-se com a colaboração da empresa SECIL na preparação da mistura de betão e construção dos moldes de três protótipos distintos. Os protótipos projetados apresentam diferenças de design, estas transformações foram realizadas tendo em conta discussões para melhoramento do sistema que foram surgindo. Os pontos de melhoria surgiram com a necessidade de adaptar novas configurações, considerando o nº de tubos, a distância entre eles e disposição respeitando a existência de uma triangularidade, proposta em [22]. Nos subcapítulos seguintes é apresentada a metodologia utilizada na construção de cada protótipo com descrições de cada etapa no processo.

Para facilitar a construção e análises de temperatura dos protótipos, foram consideradas dimensões iguais para os 3 protótipos e utilizando o mesmo tipo de betão. A referência de betão utilizada foi C20/25 e as dimensões dos protótipos são 550x220x220mm. No interior do sistema foram colocados termopares de forma a estudar os efeitos da temperatura, a sua distribuição foi definida de modo a se ter uma leitura do calor nas laterais, topo e base do protótipo. O termopar utilizado nesta atividade experimental foi do tipo K pois têm uma gama de operação entre os -200 °C e 1200 °C, enquadrando-se na gama de temperaturas que pretendemos estudar.

6.1. Protótipo com design básico

A construção deste protótipo teve como principal objetivo produzir à escala real o módulo que pretende-se implementar, utilizando apenas um sistema de tubos e estribos, como forma de fazer o suporte longitudinal e transversal respetivamente. O tipo de tubo utilizado é aço inoxidável 321H com um diâmetro externo de 26.76 mm, utilizou-se um total de 11 tubos com uma distância entre centros de 550 mm.

Capítulo 6 – Design e construção de protótipos

Antes de iniciar a sua construção foi feito um desenho em 2D e posteriormente em 3D utilizando a ferramenta *Autocad*. A Figura 72 mostra a vista lateral e isométrica do modelo desenhado. Juntamente definiu-se o posicionamento dos termopares no seu interior. O número de estribos utilizados foram dois, pois não se verificou necessidade de colocar mais tendo em conta a distância entre topos ser curta.

Neste design não foi considerada a incorporação de materiais para aumentar a transferência de calor dos tubos para o sistema de armazenamento em betão.

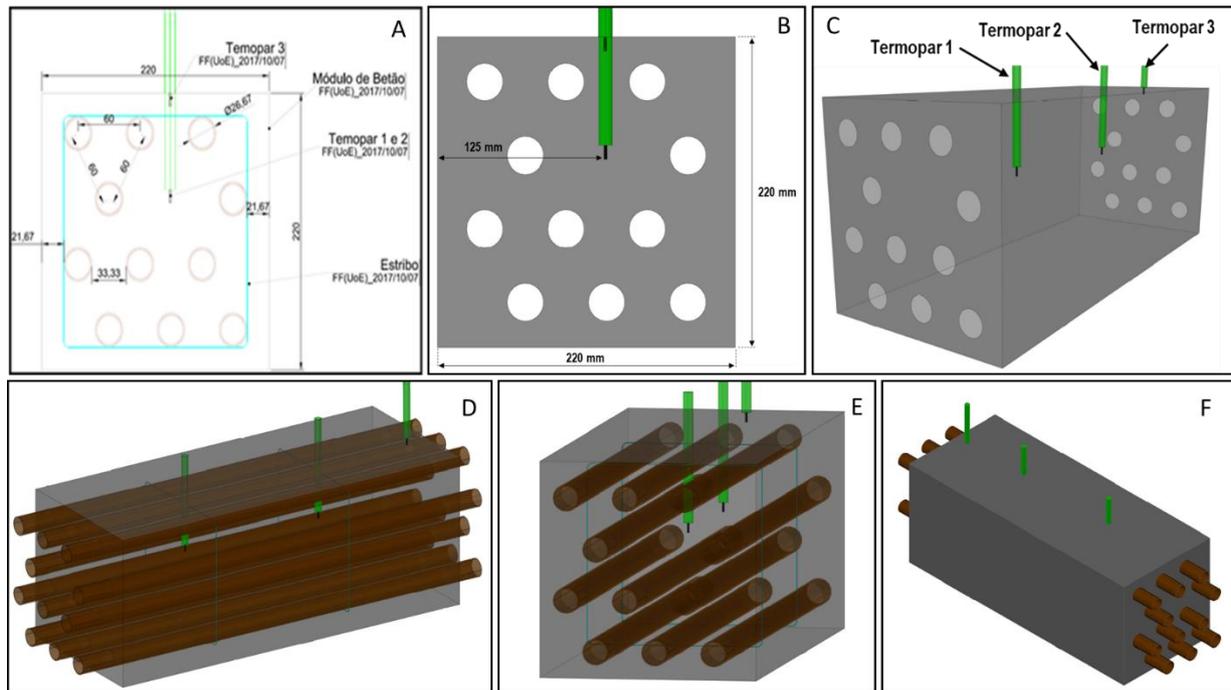


Figura 72: Esquemas da construção do primeiro protótipo.

Depois de finalizado o desenho do sistema pretendido construir, preparou-se todo o material necessário para a sua construção, topos, tubos, estribos e sondas termopar. O procedimento de construção consistiu primeiramente na colocação dos tubos no interior dos estribos e distribuíram-se pelos locais definidos nos topos, após posicionados e ajustadas as distâncias iniciou-se o aperto dos tubos ao canto dos estribos, ilustrado com círculos na Figura 73.



Figura 73: Montagem e ajuste dos topos aos estribos.

Depois de concluídos todos os pontos de fixação, ajustada a distância entre topos e tubos centrados, iniciou-se a colocação dos restantes termopares nos locais primeiramente definidos, Figura 74 (A, B e C). Como é pretendido ter uma análise da temperatura na superfície do protótipo (D) a sua colocação mereceu um cuidado especial, por isso, constatou-se que um ponto de melhoria para as próximas construções é encontrar uma forma de posicionar os termopares sem a necessidade de estar a segurar na altura do enchimento com betão.

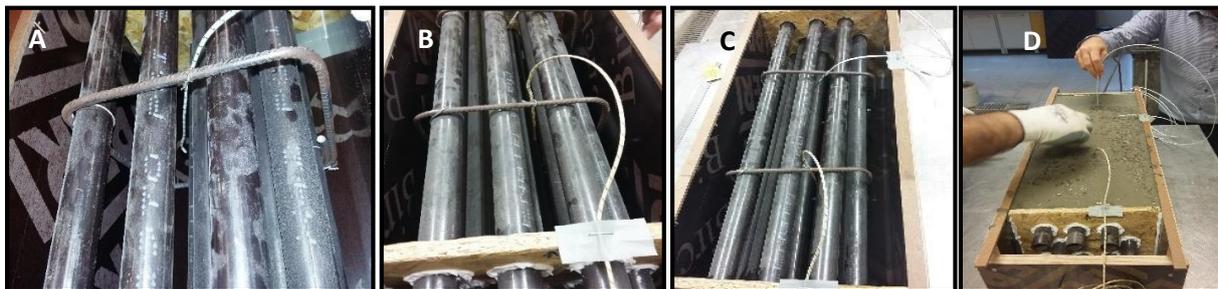


Figura 74: Colocação e posicionamento dos termopares no protótipo.

Com a estrutura de cofragem pronta e posicionada, isolaram-se os possíveis pontos de fuga com silicone normal, iniciou-se o enchimento com betão, como mostra a Figura 75. Em todas as superfícies de contacto foi colocado um desconfrante para facilitar a desconfragem da estrutura depois de seco.



Figura 75: Enchimento do primeiro protótipo com betão C20/25.

Capítulo 6 – Design e construção de protótipos

Após respeitados os tempos de cura necessários para o betão procedeu-se a desconfragem do protótipo, o resultado final pode ser visto na Figura 76.



Figura 76: Protótipo de design simples finalizado.

6.2. Protótipo com Design “chapa metálica”

Após terminada a construção do primeiro protótipo, decidiu-se realizar uma discussão sobre pontos de melhoria a aplicar na construção do segundo protótipo. As novas melhorias estão relacionadas com uma redução do número de tubos, posicionamento dos termopares no interior e utilização chapas metálicas soldadas aos tubos.

Uma redução do número de tubos permite que o betão flua melhor, existindo mais espaço para a utilização de um vibrador para homogeneizar a mistura, a introdução de chapas metálicas tem como objetivo verificar se existe um aumento da área de transferência de calor. A introdução de novas alterações pretende verificar quais as diferenças em relação ao protótipo com design básico. À semelhança da metodologia utilizada anteriormente inicialmente foi utilizado o programa *Autocad* para desenhar o módulo a duas dimensões e mais tarde a 3 dimensões, Figura 77. Juntamente definiu-se o local para posicionar os termopares no interior módulo.

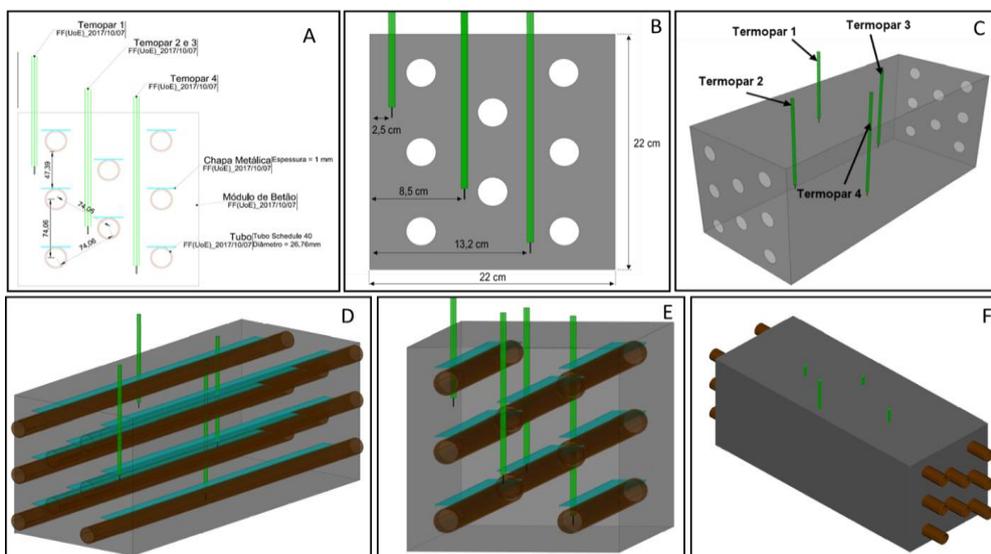


Figura 77: Esquemas de construção do segundo protótipo.

Capítulo 6 – Design e construção de protótipos

A montagem do segundo protótipo foi mais simples em comparação com o anterior. Devido à inexistência de estribos apenas fez-se a distribuição dos tubos pelos topos e ajustou-se a distância entre eles, Figura 78. Para fixar os topos à base da cofragem utilizou-se fita adesiva o que facilitou para a montagem dos termopares nas posições acordadas. O procedimento de montagem é explicado em seguida com diversas figuras.

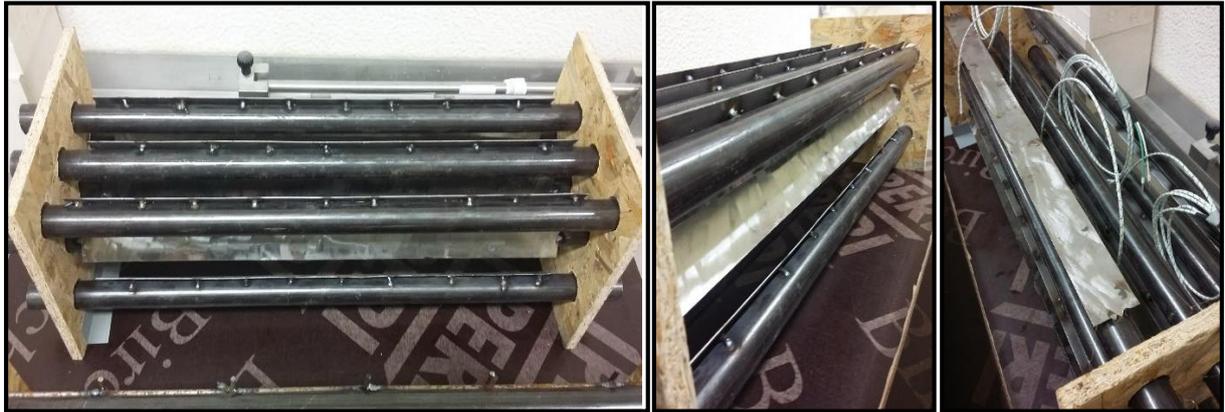


Figura 78: Posicionamento dos tubos e ajuste dos topos no segundo protótipo.

Uma nova solução encontrada para a colocação dos termopares passa pela utilização de fio de pesca com um diâmetro de 0,6mm, este está fixo em ambos os topos do sistema como mostra a Figura 79 e Figura 80. O procedimento utilizado na construção foi o seguinte: em primeiro lugar definiu-se uma altura em relação à base do sistema e a distância longitudinal na qual é pretendido colocar a ponta do termopar, este processo foi feito em ambos os topos (A). Seguidamente fez-se um pequeno furo na posição definida, para passar o fio de pesca que será fixo a um parafuso colocado no centro de ambos os topos (B, C e D). De forma a colocar o termopar na vertical, foi colocado na parte superior dos topos parafusos em que se fez passar o fio de uma ponta para outra e desta forma prender-se ao cabo do termopar (E).



Figura 79: Nova solução para colocação dos termopares no segundo protótipo.



Figura 80: Posicionamento dos termopares no interior do segundo protótipo.

Com todos os materiais já colocados e isolados todos os pontos de fuga no sistema de cofragem, iniciou-se o enchimento do protótipo com betão, Figura 81. O betão utilizado apresenta as mesmas características de resistência mecânica à utilizada no primeiro protótipo.



Figura 81: Enchimento do segundo protótipo com betão.

Na figura seguinte é possível ver o resultado final, após respeitados os tempos de cura do betão definidos.



Figura 82: Resultado final do protótipo com chapa metálica.

6.3. Protótipo design com grafite

Utilizando todo o conhecimento adquirido na construção dos primeiros protótipos, para a construção do terceiro, a melhoria de design proposta foca-se na utilização de grafite e tubos com diâmetro superior.

Capítulo 6 – Design e construção de protótipos

A ideia de se utilizar grafite como substituto da chapa metálica tem como objetivo estudar o efeito da transferência de calor com uma área de influência maior para diferentes materiais. A utilização de tubos com diâmetro superior ao inicial tem como objetivo reduzir o número global de tubos e aumentar a quantidade de material para armazenamento.

Na construção deste protótipo foram utilizadas duas placas de grafite com dimensões de 500x120x12mm e 4 tubos em aço com diâmetro externo de 33,7mm, Figura 83. Não sendo possível soldar a grafite ao tubo, então a solução encontrada para a ligação foi utilizando silicone resistente a alta temperatura (B). As características do silicone é que resiste a temperaturas até 1200 °C com boa adesão a substrato metálico. Este foi colocado em todos os pontos de contacto entre o tubo e a folha de grafite. Devido à limitação da distância necessária entre a folha e a parede do protótipo, para este design foi sugerido utilizar-se menos tubos mas em contrapartida aumentou-se o seu diâmetro (C). Como realizado para os protótipos anteriores, primeiramente foi feito um desenho do sistema em 2D e depois em 3D utilizando a ferramenta *Autocad* para esse efeito, como mostra a Figura 84.

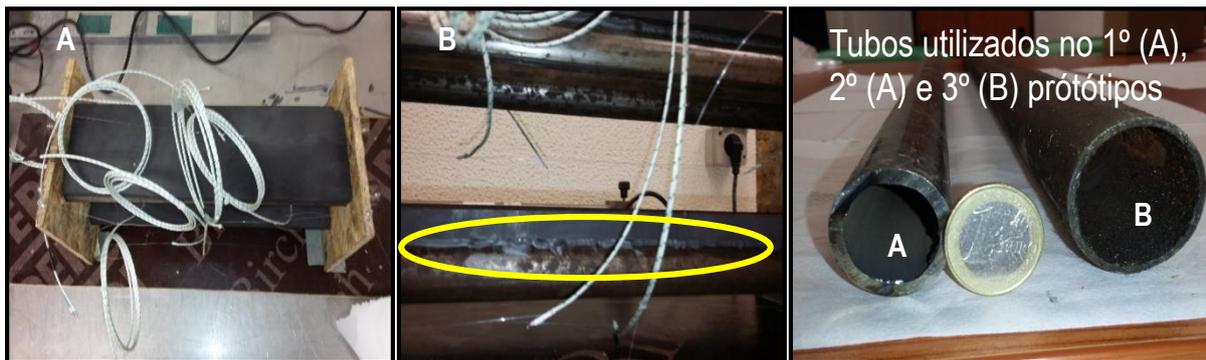


Figura 83: Material utilizado na construção do terceiro protótipo.

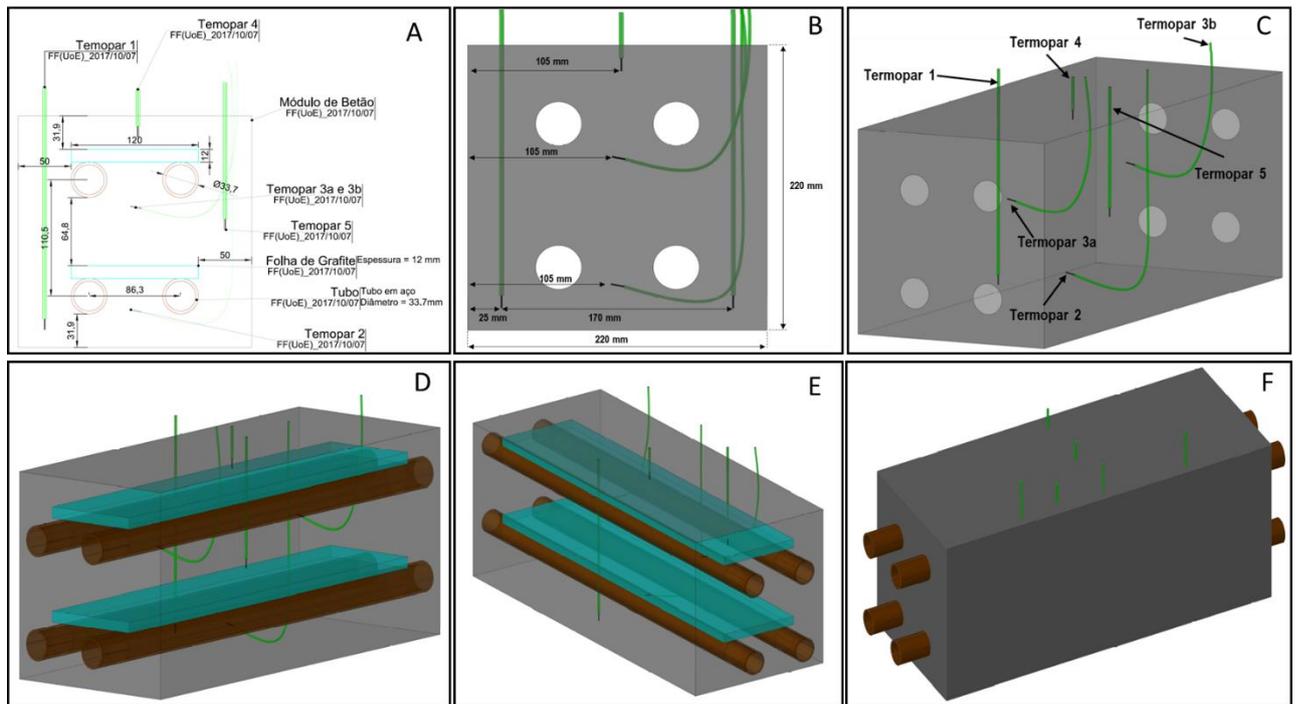


Figura 84: Esquemas em Autocad da construção do 3º protótipo.

O método aqui utilizado para a colocação dos termopares foi igual ao utilizado no segundo sistema, isto porque assim como no anterior não existem suportes no meio da estrutura onde se consigam colocar os termopares de modo a não sofrerem grandes desvios da sua posição inicial quando ocorrer o enchimento em betão.



Figura 85: Posicionamento e Colocação dos termopares no terceiro protótipo.

Após colocados e posicionados os termopares e procedeu-se à colocação da cofragem e enchimento do protótipo com betão com referência igual à utilizada em enchimentos anteriores. Na figura seguinte pode ser visto o enchimento do protótipo.



Figura 86: Enchimento com betão do terceiro protótipo.

6.4. Testes de resistências térmicas

Terminada a construção dos três protótipos, decidiu-se estudar um método prático que permita a simulação de ciclos carga/descarga. Para realizar esta variação de temperatura, o recurso encontrado está na utilização de resistências térmicas que simulem a passagem do fluido de aquecimento (Sais Fundidos) no sistema real. Após contactos com algumas empresas que fornecem este tipo de equipamento, efetuou-se uma série de testes para duas configurações de resistências térmicas tubulares.

Da Figura 87 até Figura 91 encontra-se resumida a preparação e testes desenvolvidos no laboratório de Física da Universidade de Évora. O que se pretende com esta experiência é verificar qual a temperatura máxima de cada tipo de configuração verificar como pode ser feito o controlo da temperatura da resistência térmica e estudar a distribuição da temperatura ao longo do tubo ao longo do tempo. A Figura 87 mostra os dois tipos de configurações de resistências térmicas em estudo.

A distribuição da temperatura ao longo do tubo durante um determinado tempo segue o princípio da lei de Fourier e o número de Biot, segundo [33]. Nesta experiência o que se pretende é verificar se as resistências térmicas podem ser utilizadas para o caso em estudo.



Figura 87: Resistências térmicas tubulares em estudo.

A primeira resistência térmica estudada pode ser vista na Figura 87 e Figura 88, antes de iniciar o procedimento preparou-se um cabo de alimentação dos terminais da resistência à rede elétrica. Seguidamente para prevenir alguma perda de calor envolveu-se o tubo em lã de vidro de forma a criar um isolamento e não existir um contacto direto com a atmosfera circundante e em seguida colocou-se a resistência no seu interior (B). Após posicionadas três sondas de temperatura, ligou-se o fio na tomada (C). As sondas foram posicionadas de forma a se ter uma medição em ambas as extremidades e ao meio do tubo distanciando-as de igual forma.

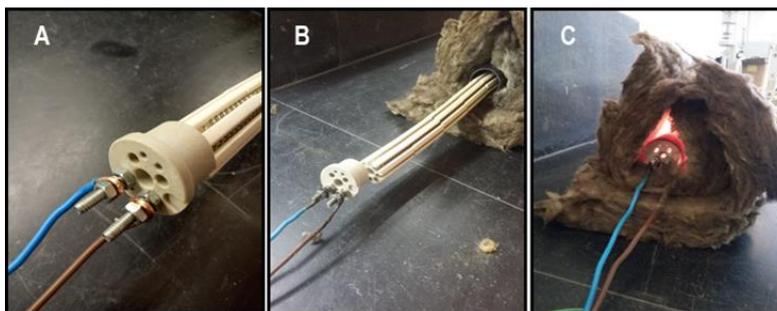


Figura 88: Teste de resistência térmica tubular.

O resultado das medições de temperatura de cada sonda pode ser observado na Figura 89. Observações mostram que a sonda 1 e 2 têm um comportamento um aquecimento semelhante, enquanto a sonda 3 não se verifica o mesmo, isto pode estar relacionado com o comprimento da resistência térmica ser menor em relação ao tubo em cerca de 20 centímetros.

Capítulo 6 – Design e construção de protótipos

Na fase de arrefecimento da sonda 1 e 2 mostram uma descida gradual, ao mesmo tempo que a sonda 3 estabiliza a sua temperatura entre os 250 °C. Uma possível explicação pode ser devido à transferência de calor continuar a existir.

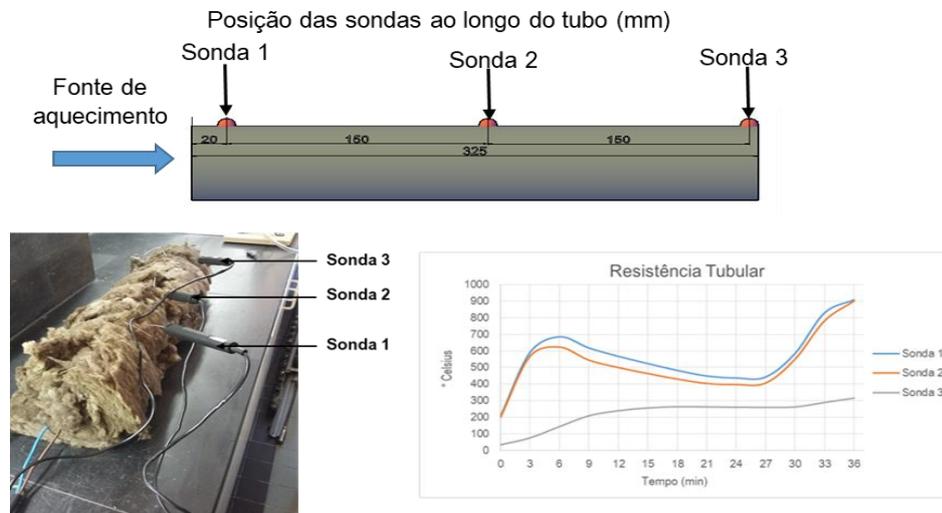


Figura 89: Resultados das sondas de temperatura no teste à resistência térmica tubular.

A segunda resistência testada tem uma configuração em “U”, a metodologia utilizada é semelhante à realizada para a primeira resistência térmica estudada.

Dessa forma, na Figura 90 encontra-se resumido o procedimento experimental utilizado, em (A) fez-se primeiramente o teste da resistência à temperatura ambiente, seguidamente colocou-se as ligações nos terminais da resistência e posicionamento de uma parte no interior do tubo (B e C), por fim envolveu-se o conjunto com isolamento e colocaram-se as sondas de temperatura em três posições duas nas extremidades e uma no centro (D).

Decidiu-se colocar uma parte da resistência no interior do tubo pois o ângulo de abertura da resistência é maior em relação ao diâmetro interno do tubo.

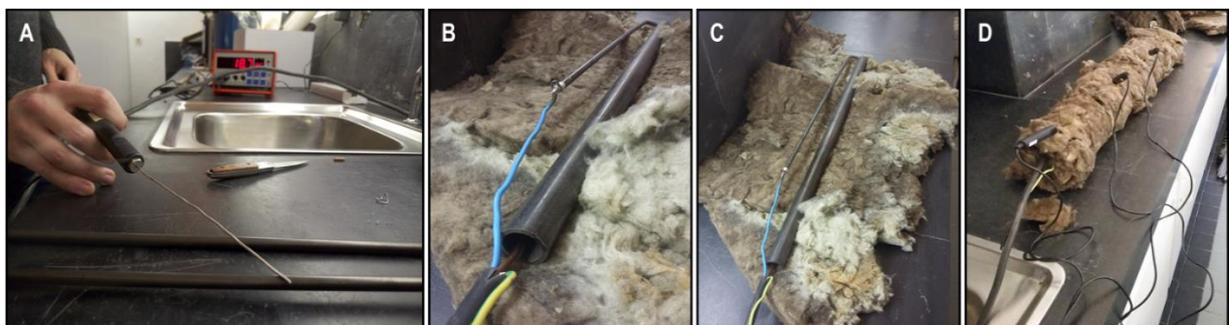


Figura 90: Teste à resistência tubular com formato em “U”.

Capítulo 6 – Design e construção de protótipos

Na Figura 91, são apresentados os resultados das medições de temperatura medidos por cada sonda. A duração do ciclo carga/descarga foi cerca de 21 minutos.

Os resultados mostram que esta configuração tem um aquecimento mais lento em relação à resistência tubular, este facto pode estar relacionado com o facto de só uma parte da resistência estar inserida no interior do tubo (B), estando apenas inserida 70% no interior do tubo.

Como registado na simulação anterior, a sonda que não está em contacto direto com uma superfície em constante aquecimento, sonda 1, tem um comportamento diferente em relação às sondas 2 e 3, isto está relacionado com o facto de o tubo é mais comprido que a resistência, por isso, o aquecimento desta zona é gradual.

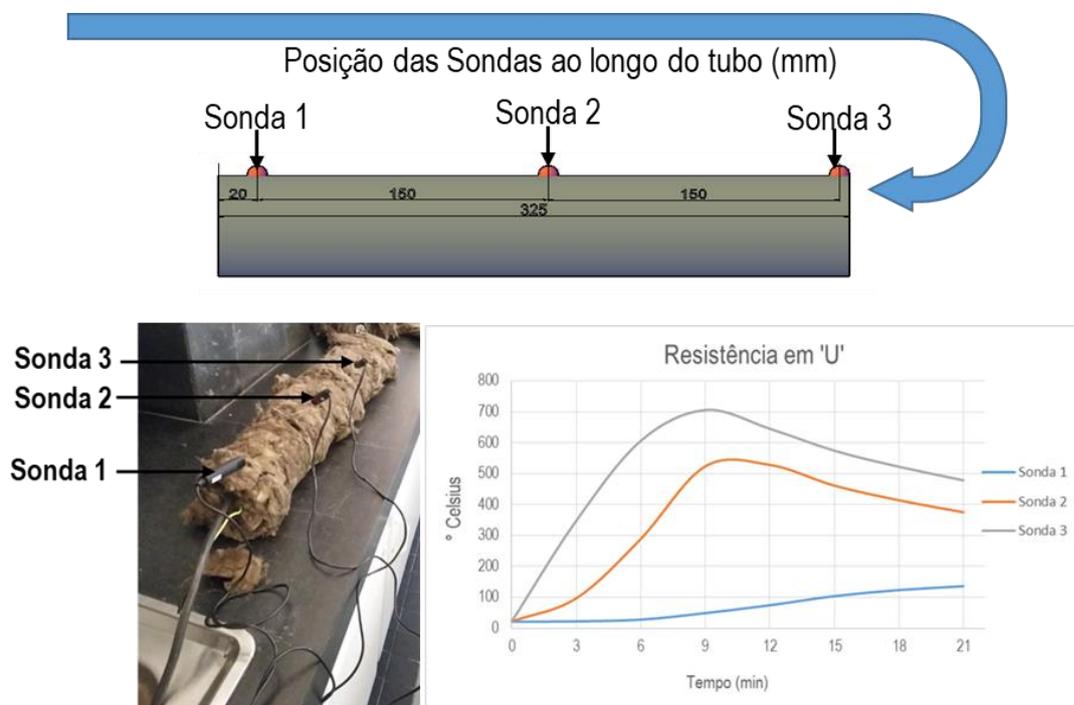


Figura 91: Resultados das medições de temperatura na resistência com formato em "U".

Após concluída a experiência verificou-se que a resistência térmica mais adequada ao caso de estudo é a primeira. Ao utilizar esta configuração consegue-se ter uma dispersão mais uniforme do calor no interior do tubo e alcançar temperaturas mais altas. Este tipo de configuração permite que seja feita uma análise térmica mais realista ao que se pretende implementar no futuro.

7. Conclusão

Ao longo dos 6 capítulos anteriores descreveu-se a investigação realizada demonstrando em que medida foram atingidos os objetivos propostos no início da preparação desta tese. Foi possível recolher informação de todas as análises de caracterização realizadas, a componente de simulação serviu para mostrar o impacto de novas misturas cimentícias aquando submetidas a ciclos de carga e descarga e por último foi possível concluir a construção de três protótipos com diferente design.

Feita uma reflexão sobre a caracterização realizada ao material de escombreira recolhido na mina de São Domingos, os resultados mostram que existe potencial na integração do material como agregado em misturas cimentícias. Primeiramente considerando a diversidade de granulometrias existentes nos locais de recolha, poderem ser adaptadas a diversas situações, como também tendo em conta as várias análises realizadas, que mostram uma composição mineralógica em que o mineral faialite encontra-se presente em todas as fases de solidificação independentemente da dimensão do grão analisada. A composição química revela que este material tem na sua presença elementos pesados como o ferro, cobre, alumínio, sendo o ferro o elemento com maior quantificação. Após verificados quais os pontos que contêm material com melhores características definiu-se que o material proveniente do ponto de recolha 1 será o utilizado para medições futuras, pois apresentou características semelhantes para diferentes dimensões de grãos comparado com material de outros pontos.

A presença de minerais como faialite é interessante pois é um mineral do extremo rico em ferro da série sólida do grupo das olivinas, caracterizadas com um grupo de minerais com forte constituição de magnésios e ferro. Das análises químicas é importante retirar que a composição global é ligeiramente diferente entre pontos de amostragem mas independente do tamanho do grão. A distribuição dos elementos químicos está muito depende da velocidade de arrefecimento e assim da possibilidade da formação de cristais, fases como a Olivina, as piroxenas e os óxidos de ferro. Assim sendo, a seleção de material para a construção de um futuro protótipo tem de ser efetuada com bastante cuidado, com análises ao material coletado e verificação da sua homogeneidade.

Quando às medições das propriedades térmicas do material o valor medido a altas temperaturas revelaram-se um pouco abaixo da recolha bibliográfica realizada. As investigações continuam no sentido de encontrar a melhor indicadores chave de desempenho.

Tendo em conta que um dos objetivos era estudar a integração de betão do tipo “Portland” nas misturas cimentícias, é possível concluir que os primeiros desenvolvimentos existe possibilidade de se utilizar betão do tipo OPC como meio de armazenamento. Esta conclusão é feita depois dos provetes serem

Capítulo 7 – Conclusão

submetidos a uma série de ciclos de temperatura e não se verificar a nível macroscópico fissurações graves nem degradação dos mesmos. Supondo-se que não existe necessidade de utilizar betão do tipo CAC com custo mais elevado e mais instável quando submetidos a fadigas térmicas é neste sentido que a SECIL continua a otimizar uma mistura de betão que utilize principalmente betão do tipo *Portland*.

A simulação de ciclos de carga e descarga utilizando algumas das propriedades termofísicas alcançadas durante o período de caracterização dos diversos materiais, mostra que a capacidade de armazenamento do sistema aumenta. Parâmetros como a condutividade térmica e a capacidade térmica mássica têm influência na duração do tempo de carga e conseqüente descarga no módulo. Verifica-se que um aumento no comprimento do sistema observa-se um ganho na capacidade de armazenamento, assim como um aumento do sistema de tubagem. Tendo em conta o número de simulações que foram corridas, selecionou-se o caso de estudo 3, como o caso mais realista e enquadrado no que é pretendido, isto porque, as características do betão que foram utilizadas encontram-se de acordo com os coeficientes de desempenho primeiramente definidos.

Referente ao último tópico de trabalho desta dissertação, pode-se dizer que desenvolver um design de um módulo adaptável a qualquer tipo de central solar não é uma tarefa fácil. Existem diversos fatores em análise que podem ter benefícios do nível teórico mas que a nível prático mostram ser um pouco eficazes. Um exemplo disso, está relacionado com o número de tubos no sistema e a incorporação de novos materiais como folhas de grafite ou chapas metálicas. A introdução de novos materiais que sirvam para aumentar a área de transferência de energia e reduzir o número de tubos foi um balanço que se pretendeu mostrar no estudo desenvolvido.

Pode-se concluir que a utilização de sistemas de armazenamento de energia térmica a alta temperatura em funcionamento em série com centrais de concentração solar irá favorecer no aumento do tempo de operação da central e ao mesmo tempo no melhoramento da distribuição da energia, permitindo compensar os períodos de ausência de recurso difíceis de precaver.

Para a Universidade de Évora, esta solução de armazenamento de energia a alta temperatura, representa uma contribuição pioneira tendo em conta a tecnologia existente. Representa um grande potencial que terá destaque em Portugal e todo o mundo.

8. Desenvolvimentos Futuros

A solução estudada nesta dissertação mostra-se inovadora e com grande potencial no mercado de armazenamento de energia solar térmica. Uma grande vantagem destes tipos de sistemas para armazenamento é que permitem uma utilização em paralelo com tecnologias de armazenamento já existentes em centrais, não sendo uma substituição aos métodos já em prática.

Como desenvolvimentos futuros, fica em nota alguns aspetos importantes, por exemplo, estudos complementares das temperaturas de operação do módulo. Este parâmetro tem de ser bem planeado e desenvolvido de maneira a permitir fazer uma seleção de materiais que possam ser utilizados.

No desenvolvimento de misturas, a definição de indicadores de desempenho irá permitir melhor definição das características das misturas a desenvolver, bem como fazer uma validação das mesmas. É neste sentido, que têm vindo a realizar-se estudos em fornos de alta temperatura regulados que permitem submeter as amostras a ciclos de carga e descarga.

Relativamente ao desenho do módulo real, está em consideração o posicionamento e colocação dos sensores no seu interior e exterior para facilitar leituras da temperatura. Também encontra-se em desenvolvimento estudos dos betões para isolamento e fundações. Como betão de isolamento pretende-se utilizar um betão (*foam concrete*) que apresente uma estabilidade térmica a 550 °C e condutividade térmica muito abaixo em comparação com os materiais isolantes existentes. Para o betão das fundações pretende-se utilizar um betão de estrutura leve que apresente uma capacidade de isolamento que minimize uma perda de calor através das fundações.

Apesar de todas as variáveis em aberto para trabalhos futuros, um aspeto em consideração é procurar diminuir os custos que podem ser associados à tecnologia para conseguir uma competitividade no mercado dos sistemas de armazenamento existentes.

A implementação do protótipo está ao abrigo de um projeto europeu intitulado Newsol.

9. Referências Bibliográficas

- [1] M. Navarro, M. Martínez, A. Gil, A. Fernández, L. Cabeza, R. Olives e X. Py, "Selection and characterization of recycled materials for sensible thermal energy storage," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 107, pp. 131-135, 2012.
- [2] P. M. e R. M., "Analisi tecnico-economica di sistemi di accumulo per impianti solari termodinamici a concentrazione parabolico-lineare," *Archivio tesi Politecnico di Milano: [https://www.politesi.polimi.it]*, 2011.
- [3] S. Relloso e E. Delgado, "SolarPaces 2009," pp. 15-19, September 2009.
- [4] I. B. J., A. S. e R. D., "SolarPACES 2011," pp. 20-23, September 2011.
- [5] I. R. E. Agency, "Renewable Power Generation Costs in 2017," IRENA, 2018.
- [6] Y. Tian e C. Zhao, "A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications," *Applied Energy*, vol. 104, pp. 538-553, 2013.
- [7] J. Emerson, H. Micah e S. Panneer, "Concrete as a thermal energy storage medium for thermocline solar energy storage systems," *Solar Energy*, vol. 96, p. 194–204, 2013.
- [8] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado e B. Zalba, "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, p. 31–55, 2010.
- [9] U. Herrmann, M. Geyer e D. Kearney, "Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants," *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 124, pp. 145-152, 2002.
- [10] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, M. Fiss, N. Breidenbach e M. Hempel, "High-temperature solid-media thermal energy storage for solar thermal power plants," *proceedings of the IEEE*, vol. 100, pp. 516-524, 2012.
- [11] D. C. Ramos, A. N. Valls e E. V. Serrano, "Hormigón de alta conductividad térmica POWERCRETE," em *HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales*, Valencia, 2018.
- [12] H. Agalit, N. Zari e M. Maaroufi, "Thermophysical and chemical characterization of induction furnace slags for high temperature thermal energy storage in solar tower plants," *Solar Energy Materials and solar Cells*, vol. 172, pp. 168-176, 2017.
- [13] M. Alonso, J. Vera-Agullob, G. L., V. Flor-Laguna, M. Sanchez e M. Collares-Pereira, "Calcium aluminate based cement for concrete to be used as thermal energy storage in solar thermal electricity plants," pp. 74-86, 2016.
- [14] C. R. C. Rao, H. Niyas e P. Muthukumar, "Performance tests on lab-scale sensible heat storage prototypes," *Applied Thermal Engineering*, vol. 129, pp. 953-967, 2018.
- [15] S. Kuravi, J. Trahan, D. Y. Goswami, M. R. Muhammad e E. K. Stefanakos, "Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, pp. 285-319, 2013.
- [16] D. Laing, W.-D. Steinmann, R. Tamme e C. Richter, "Solid media thermal storage for parabolic trough power plants," *Solar Energy*, vol. 80, pp. 1283-1289, 2006.

- [17] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann e W. Steinmann, "Thermal energy storage for direct steam generation," *Solar Energy*, vol. 85, pp. 627-633, 2011.
- [18] D. Laing, D. Lehmann, M. Fiss e C. Bahl, "Test Results of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants," *J. Sol. Energy Eng.-Trans. ASME*, vol. 131, 2009.
- [19] D. Laing, W. Steinmann, R. Tamme e C. Richter, "Solid media thermal storage for parabolic trough power plants," *Solar Energy*, vol. 80, p. 1283-1289, 2006.
- [20] R. Bayón, E. Rojas, L. Valenzuela, E. Zarza e J. León, "Analysis of the experimental behavior of a 100 kWth latent heat storage system for direct steam generation in solar thermal power plants," *Appl Therm Energy*, vol. 30, pp. 2643-51, 2010.
- [21] R. Tamme, L. Doerte e W.-D. Steinmann, "Advanced Thermal Energy Storage Technology for Parabolic Trough," vol. 126, pp. 794-800, 2004.
- [22] F. Bai, Z. Wang e X. Liye, "Numerical simulation of flow and heat transfer process of solid media thermal energy storage unit," *Solar Energy and Human Settlement: Proceedings of ISES Solar World Congress 2007*, vol. 5, pp. 2711-2715, 2009.
- [23] P. G. Bergan e C. J. Greiner, "A new type of large scale thermal energy storage," *Energy Procedia*, vol. 58, pp. 152-159, 2014.
- [24] "<http://www.energy-nest.com/>," [Online]. [Acedido em 16 03 2018].
- [25] L. Rosado, C. Morais, A. E. Candeias, A. P. Pinto, F. Guimarães e J. Mirão, "Weathering of S. Domingos (Iberian Pyritic Belt) abandoned mine slags," *Minerological Magazine*, vol. 72, pp. 489-494, 2008.
- [26] A. M. R. Vieira, "Avaliação do Potencial Mineiro das Escombreyras da Mina de São Domingos," Universidade de Évora, 2015.
- [27] "https://hybris-static-assets-production.s3-eu-west-1.amazonaws.com/system-master/pdfs/ha2/h7b/9438725701662/en_ST-WB-CERT-1774499-1-1-1.PDF," [Online].
- [28] "<http://gsometal.ru/Catalogue%20ICRM%20ENG/Catalogue%20ICRM-Center%20January%202015.pdf>," [Online].
- [29] "http://www.hrt-labortechnik.com/fileadmin/user_upload/Labortechnik_Produkte/Zertifizierte_Referenzmaterialien/Nach_Hersteller/Dillinger_Samples_February_2018.pdf," [Online].
- [30] "http://www.luciteinternational.com/wp-content/uploads/lucite-international/assets/642/Elvacite%E2%94%AC%C2%AB%202046%20v20131002_original.pdf," [Online].
- [31] "<https://www.sintef.no/en/>," [Online]. [Acedido em 12 03 2018].
- [32] "www.mindat.org," [Online]. Available: <https://www.mindat.org/min-2533.html>. [Acedido em 21 December 2017].
- [33] F. P. Incropera e D. P. de Witt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Singapore, 1981.
- [34] Fichtner, "Technology Assessment of CSP Technologies for a Site Specific Project in South Africa Final Report," *The World Bank and ESMAP, Washington D.C.*, 2010.

10. Anexos

- A. – Protótipo design básico
- B. – Protótipo Design com “chapa metálica”
- C. – Protótipo Design com grafite