



Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Mecânica

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas

**MARIANA MORONARI MONTEIRO**

**Caracterização termofísica de bio materiais de  
mudança de fase por meio da metodologia T-History**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Brasília**

**28 de Fevereiro de 2018**

**MARIANA MORONARI MONTEIRO**

**Caracterização termofísica de bio materiais de  
mudança de fase por meio da metodologia T-History**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas, PCMEC, da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Mecânicas.

Orientador: Antônio Cesar Pinho Brasil Junior

Coorientador: Taygoara Felamingo de Oliveira

Brasília  
28 de Fevereiro de 2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

Mariana Moronari Monteiro

Caracterização termofísica de bio materiais de mudança de fase por meio da metodologia T-History/ Mariana Moronari Monteiro. – Brasília, 28 de Fevereiro de 2018

128 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Antônio Cesar Pinho Brasil Junior

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Mecânica

Publicação ENM-DM – 278/2018

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, 28 de Fevereiro de 2018.

1. Materiais de mudança de fase. 2. Ceras vegetais. 3. Propriedades termofísicas. 4. Metodologia T-History. I. Antônio Cesar Pinho Brasil Junior. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade de Tecnologia. IV. Caracterização termofísica de bio materiais de mudança de fase por meio da metodologia T-History.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Monteiro, M. M. Caracterização termofísica de bio materiais de mudança de fase por meio da metodologia T-History. Dissertação de mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM-DM – 278/2018, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 128p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Mariana Moronari Monteiro.

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Caracterização termofísica de bio materiais de mudança de fase por meio da metodologia T-History.

GRAU/ANO: Mestre/2018.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

---

Mariana Moronari Monteiro

CSB 03, LT 05, Ap. 1007 - Taguatinga Sul

72015-535, Brasília, DF, Brasil

moronari.mariana@gmail.com

**Mariana Moronari Monteiro**

**Caracterização termofísica de bio materiais de mudança de fase por meio  
da metodologia T-History**

Trabalho aprovado. Brasília, 28 de Fevereiro de 2018:

---

**Antônio Cesar Pinho Brasil Junior**

(Orientador)

---

**Taygoara Felamingo de Olivira**

(Co-orientador)

---

**Mario Siqueira**

(Examinador interno)

---

**Simone Monteiro**

(Examinadora externa)

**Brasília**

**28 de Fevereiro de 2018**

*Dedico este trabalho a Deus, por ser essencial em minha vida e autor do meu destino. Seu fôlego de vida em mim me foi sustento e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre um novo mundo de possibilidades.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus primeiramente por me conceder mais essa conquista, por abençoar os meus caminhos e por sempre saber o que é melhor pra mim.

Agradeço ao meu orientador e co-orientador , professores Antônio Brasil e Taygoara Felamingo, pela oportunidade, pela aprendizagem, pela paciência e pela valiosa orientação, que foram fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho. Os senhores sempre serão uma grande referência.

Em especial, agradeço à minha amada filha, Manuela, por ser a luz da minha vida, por me trazer tanta alegria e ser o motivo pelo qual eu agradeço à Deus todos os dias. E ao meu querido esposo, Gledson, que me deu coragem nos momentos de dificuldades e por me trazer tanta paz e tranquilidade.

À minha mãe, Nislânia , que me deu apoio e incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço. À minha avó, Sônia, por suas orações, seu cuidado e dedicação que me deram esperança para seguir.

Agradeço a toda minha família que é minha base e meu suporte. Obrigada pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Agradeço aos meus colegas e amigos do Laboratório de Energia e Ambiente (LEA), pelo acolhimento, pela ajuda e pela parceria. Foi um grande prazer conhecê-los e trabalhar com todos vocês.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro. Agradeço também às empresas Gequímica e GM ceras por cederem as amostras de ceras para estudo. E, por fim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,  
mais evidente fica nossa ignorância”. (John F.  
Kennedy)*

## RESUMO

O armazenamento de energia térmica vem sendo considerado como uma viável solução para reduzir os problemas associados à natureza intermitente e variável dos recursos renováveis. Os materiais utilizados nos sistemas de armazenamento térmico de calor latente são denominados materiais de mudança de fase (PCM), os quais armazenam e liberam energia durante sua mudança de fase. As ceras de palma, soja e carnaúba foram estudadas neste trabalho como bio materiais de mudança de fase e suas propriedades termofísicas foram determinadas por meio da metodologia experimental T-History. Um aparato experimental foi desenvolvido para a obtenção do histórico de temperatura dos materiais analisados. A parafina eicosano, por ser um material amplamente estudado no meio científico e possuir suas propriedades termofísicas definidas e reportadas na literatura, também foi caracterizada neste trabalho para validar tanto o sistema de medição quanto a metodologia utilizada. O método T-History original e modificado foram aplicados para a comparação dos resultados obtidos por diferentes metodologias de análise. A influência da taxa de resfriamento sobre comportamento térmico dos materiais e sobre o valor das propriedades calculadas foi analisada por meio do uso de diferentes ambientes de resfriamento. Baseando-se nos resultados apresentados, o método T-History original foi apropriado para a caracterização termofísica do eicosano e sua aplicação gerou resultados consistentes, apresentando boa concordância com os valores reportados na literatura. Em geral, os comportamentos térmicos das ceras vegetais estudadas foram diferentes. Dentre as ceras vegetais estudadas no trabalho, a cera de carnaúba do tipo 4 apresentou o maior calor latente de fusão e as ceras de carnaúba tipo 3 e de soja apresentaram os maiores valores para condutividade térmica. Por meio dos ensaios realizados em diferentes ambientes de resfriamento, verificou-se experimentalmente que de fato o aumento da taxa de resfriamento influenciou os dados obtidos, resultando em grandes desvios e baixa precisão na determinação das propriedades termofísicas dos PCMs. Devido à escassez de dados referentes ao uso da metodologia T-History para a determinação das propriedades das ceras vegetais, foi difícil identificar qual o método de análise mais apropriado para a caracterização das ceras. No entanto, como o método modificado foi desenvolvido especificamente para analisar materiais que não apresentam sua mudança de fase em um patamar bem definido, ele se tornou mais adequado para a determinação das propriedades termofísicas das ceras vegetais estudadas neste trabalho. Apesar do método modificado possuir limitações, ele apresentou grandes avanços com relação à metodologia T-History original.

**Palavras-chave:** Materiais de mudança de fase, ceras vegetais, propriedades termofísicas, metodologia T-History.



## ABSTRACT

Thermal energy storage has been considered as a viable solution to reduce the problems associated with the intermittent and variable nature of renewable resources. The materials used in the latent heat storage systems are called phase change materials (PCMs), which store and release energy during their phase change. The palm, soybean and carnauba waxes were studied in this work as bio phase change materials and their thermophysical properties were determined using the T-History methodology. An experimental apparatus was developed to obtain the temperature history of the analyzed materials. Eicosano paraffin, because it is a material widely studied in the scientific milieu and has its defined thermophysical properties and reported in the literature, was also characterized in this work to validate both the measurement system and the methodology used. The original and modified T-History method were applied to compare the results obtained by different analysis methodologies. The influence of the cooling rate on the thermal behavior of the materials and on the value of the calculated properties was analyzed through the use of different cooling environments. Based on the presented results, the original T-History method was appropriate for the thermophysical characterization of eicosano and its application generated consistent results, presenting good agreement with the values reported in the literature. In general, the thermal behavior of the studied vegetable waxes was different. Among the vegetable waxes studied in the study, carnauba type 4 wax presented the highest latent heat of fusion and the waxes of carnauba type 3 and soybean had the highest values for thermal conductivity. By means of the tests performed in different cooling environments, it was verified that in fact the increase in the cooling rate influenced the obtained data, resulting in large deviations and low precision in the determination of the thermophysical properties of the PCMs. Due to the lack of data regarding the use of the T-History methodology to determine the properties of vegetable waxes, it was difficult to identify the most appropriate method of analysis for the characterization of waxes. However, because the modified method was specifically developed to analyze materials that did not present their phase change at a well defined level, it became more suitable for the determination of the thermophysical properties of the vegetable wax studied in this work. Although the modified method has limitations, it has made great strides in relation to the original T-History methodology.

**Keywords:** Phase change materials, vegetable waxes, thermophysical properties, T-History methodology.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Típica curva T-History de um PCM durante o processo de resfriamento (com sub-resfriamento). . . . .	35
Figura 2 – Típica curva T-History de um PCM durante o processo de resfriamento (sem sub-resfriamento). . . . .	35
Figura 3 – Típica curva T-History da água( material de referência) durante o processo de resfriamento. . . . .	36
Figura 4 – Representação da fase líquida e sólida de um PCM em um tubo. . .	38
Figura 5 – Pontos da curva T-History de um PCM considerados no método modificado. . . . .	40
Figura 6 – Pontos da curva da água considerados no método modificado. . . .	40
Figura 7 – Montagem e aparato experimental. . . . .	42
Figura 8 – Sistema de registro de temperatura parte externa. . . . .	43
Figura 9 – Sistema de registro de temperatura parte interna. . . . .	43
Figura 10 – Tubos de ensaio e suporte para os recipientes. . . . .	44
Figura 11 – Tubos de vidro para o ensaio da condutividade térmica. . . . .	45
Figura 12 – Reservatórios para os banhos térmicos de água. . . . .	46
Figura 13 – Posicionamento do termopar dentro do tubo de ensaio. . . . .	47
Figura 14 – Curvas experimentais do eicosano para cinco repetições (ar ambiente). . . . .	54
Figura 15 – Curva T-History do eicosano (ar ambiente). . . . .	55
Figura 16 – Ajuste polinomial para a região inicial da mudança de fase do eicosano. . . . .	56
Figura 17 – Primeira derivada da região inicial da mudança de fase do eicosano. . . . .	57
Figura 18 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para o eicosano. . . . .	58
Figura 19 – Curvas experimentais do eicosano (banho de água quente a 30 °C. ). . . . .	63
Figura 20 – Curva T-History do eicosano (banho de água quente a 30 °C. ). . . . .	63
Figura 21 – Curvas experimentais do eicosano (banho de água fria a 20 °C). . . . .	64
Figura 22 – Curva T-History do eicosano (banho de água fria a 20 °C). . . . .	65
Figura 23 – Curvas T-History do eicosano para os três ambientes de resfriamento. . . . .	66
Figura 24 – Curvas experimentais da cera de palma (ar ambiente). . . . .	70
Figura 25 – Curva T-History da cera de palma (ar ambiente). . . . .	71
Figura 26 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de palma. . . . .	72
Figura 27 – Curvas experimentais da cera de palma (banho de água quente 35 °C). . . . .	76
Figura 28 – Curva T-History da cera de palma (banho de água quente 35 °C). . . . .	77
Figura 29 – Curvas experimentais da cera de palma (banho de água fria a 20 °C). . . . .	78
Figura 30 – Curva T-History da cera de palma (banho de água fria a 20 °C). . . . .	78
Figura 31 – Curvas T-History da cera de palma para os três ambientes de resfriamento. . . . .	80
Figura 32 – Curvas experimentais da cera de soja (ar ambiente). . . . .	81

Figura 33 – Curva T-History da cera de soja (ar ambiente). . . . .	81
Figura 34 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de soja. . . . .	82
Figura 35 – Curvas experimentais da cera de soja (banho de água quente a 35 °C). . . . .	86
Figura 36 – Curva T-History da cera de soja (banho de água quente a 35 °C). . . . .	86
Figura 37 – Curvas experimentais da cera de soja (banho de água fria a 20 °C) . . . . .	87
Figura 38 – Curva T-History da cera de soja (banho de água fria a 20 °C) . . . . .	88
Figura 39 – Curvas T-History da cera de soja para os três ambientes de resfriamento. . . . .	90
Figura 40 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 3 (ar ambiente). . . . .	91
Figura 41 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 3 (ar ambiente). . . . .	91
Figura 42 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de carnaúba tipo 3. . . . .	93
Figura 43 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água quente a 60 °C). . . . .	96
Figura 44 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água quente a 60 °C). . . . .	97
Figura 45 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água fria a 40 °C). . . . .	98
Figura 46 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água fria a 40 °C). . . . .	98
Figura 47 – Curvas T-History da cera de carnaúba tipo 3 para os três ambientes de resfriamento. . . . .	100
Figura 48 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 4 (ar ambiente). . . . .	101
Figura 49 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 4 (ar ambiente). . . . .	101
Figura 50 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de carnaúba tipo 4. . . . .	103
Figura 51 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água quente a 60 °C). . . . .	106
Figura 52 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água quente a 60 °C). . . . .	107
Figura 53 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água fria a 40 °C). . . . .	108
Figura 54 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água fria a 40 °C). . . . .	108
Figura 55 – Curvas T-History da cera de carnaúba tipo 4 para os três ambientes de resfriamento. . . . .	110
Figura 56 – Curva de calibração do termopar 1. . . . .	123
Figura 57 – Curva de calibração do termopar 2. . . . .	123
Figura 58 – Curva de calibração do termopar 3. . . . .	124

Figura 59 – Curva de calibração do termopar 4. . . . .	124
Figura 60 – Curva de calibração do termopar 5. . . . .	125
Figura 61 – Informações técnicas da cera de carnaúba tipo 3. . . . .	126
Figura 62 – Informações técnicas da cera de palma. . . . .	127
Figura 63 – Informações técnicas da cera de soja. . . . .	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas dos tubos de ensaio, dos PCMs e da água. . . . .	45
Tabela 2 – Propriedades termofísicas do Eicosano (ar ambiente). . . . .	59
Tabela 3 – Propriedades termofísicas do eicosano (banhos térmicos de água). . . . .	65
Tabela 4 – Propriedades termofísicas do eicosano (método original e modificado). . . . .	68
Tabela 5 – Propriedades termofísicas da cera de palma (método original e modificado). . . . .	74
Tabela 6 – Propriedades termofísicas da cera de palma (banhos térmicos de água). . . . .	79
Tabela 7 – Propriedades termofísicas da cera de soja (método original e modificado). . . . .	84
Tabela 8 – Propriedades termofísicas da cera de soja (banhos térmicos de água). . . . .	89
Tabela 9 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 3 (método original e modificado). . . . .	94
Tabela 10 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 3 (banhos térmicos de água). . . . .	99
Tabela 11 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 4 (método original e modificado) . . . . .	104
Tabela 12 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 4 (banhos térmicos de água). . . . .	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
MATLAB	Matrix Laboratory
PCM	Phase Change Material
SATCL	Sistema de Armazenamento Térmico de Calor Latente
SATCS	Sistema e Armazenamento Térmico de Calor Sensível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Bi$	Número de Biot
$G$	Grandeza a ser determinada por uma medição indireta
$h$	Coeficiente de transferência de calor convectivo
$k$	Condutividade térmica
$R$	Raio do tubo
$A_c$	Área de transferência de calor convectiva
$\alpha$	Difusividade térmica
$c_{p,l}$	Calor específico líquido
$c_p$	Calor específico
$c_{p,s}$	Calor específico sólido
$c_{p,t}$	Calor específico do tubo que armazena o PCM
$c_{p,tw}$	Calor específico do tubo que armazena água
$c_{p,w}$	Calor específico da água
$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor
$H_m$	Entalpia de fusão
$h_w$	Coeficiente de convecção do tubo imerso em água fria
$k_s$	Condutividade sólida
$L_c$	Comprimento característico
$m_p$	Massa do PCM
$m_{tp}$	Massa do tubo do PCM
$m_{tw}$	Massa do tubo de água
$m_w$	Massa de água
$\rho$	Densidade
$T_0$	Temperatura inicial
$t_c$	Tempo característico de resfriamento

$t_f$	Tempo de solidificação completa do material
$T_f$	Temperatura final
$T_{\infty,a}$	Temperatura da atmosfera
$T_{\infty,w}$	Temperatura do banho de água
$T_i$	Temperatura inicial
$T_{m,1}$	Temperatura inicial da mudança de fase
$T_{m,2}$	Temperatura final da mudança de fase
$T_m$	Temperatura de mudança de fase
$T_r$	Temperatura de referência
$T_s$	Temperatura de sub-resfriamento
$u_{cal}$	Incerteza associada à calibração
$u(G)$	Incerteza combinada da grandeza a ser estimada por medição indireta
$u_{re}$	Incerteza associada à aleatoriedade
$u_r$	Incerteza associada à resolução
$u_t$	Incerteza total associada à medição de temperatura
$Ste$	Número de Stefan



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	Objetivos gerais e específicos	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>22</b>
2.1	Materiais de mudança de fase (PCMs)	22
2.2	Metodologia T-History	26
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>30</b>
3.1	Condução de calor em regime transiente	30
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>33</b>
4.1	Materiais estudados	33
4.2	Descrição do método	33
4.2.1	Método T-History original	34
4.2.1.1	Entalpia de fusão e calores específicos	34
4.2.1.2	Condutividade térmica	37
4.2.2	Método T-History modificado	39
4.3	Dispositivos experimentais	42
4.3.1	Sistema de registro de temperatura	42
4.3.2	Tubos de ensaio dos PCMs e suporte.	43
4.3.3	Reservatórios de aquecimento e resfriamento	46
4.3.4	Termopares	46
4.4	Procedimentos	47
4.4.1	Pré-operação	47
4.4.2	Procedimentos experimentais	49
4.4.3	Tratamento de dados e programação	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>53</b>
5.1	Parafina Eicosano	53
5.2	Cera de Palma	69
5.3	Cera de Soja	80
5.4	Cera de Carnáúba tipo 3	90
5.5	Cera de Carnáúba tipo 4	100
5.6	Discussões	110
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>114</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>116</b>

<b>APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS . . . . .</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE B – CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO A – FICHA DE INFORMAÇÕES TÉCNICAS DAS CERAS</b>	<b>126</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por novas tecnologias de aproveitamento energético ganhou destaque mundial devido à crescente preocupação científica para evitar os problemas ambientais, a iminente escassez e o alto custo da energia (AGYENIM et al., 2010).

O desenvolvimento tecnológico na área da energia renovável vem contribuindo para mitigar a crise energética, reduzir a dependência humana dos combustíveis fósseis e direcionar o mundo para um futuro energético cada vez mais ecológico e sustentável. No entanto, o recurso renovável possui uma natureza intermitente e variável, que diminui a confiabilidade e a eficiência dos sistemas de conversão de energia (FANG et al., 2013).

A utilização de sistemas para armazenamento de energia térmica pode ser considerada como uma solução viável onde exista uma diferença entre a disponibilidade e o consumo de energia, o que reduz os problemas associados ao aproveitamento de fontes renováveis aumentando assim a segurança do suprimento energético. Portanto, o armazenamento térmico vem se tornando uma importante área de estudo nos últimos anos (SHARMA et al., 2015).

Estes sistemas podem ser classificados como térmico de calor sensível (SACS), que armazena energia por meio da variação de temperatura de um material, e térmico de calor latente(SACL), que é baseado no processo de mudança de fase. Ambos utilizam diferentes materiais que devem possuir propriedades térmicas compatíveis com o tipo de mecanismo utilizado para armazenar energia.

Uma vantagem do SACL consiste no fato de que o armazenamento de calor latente possui uma alta densidade energética com uma pequena mudança de temperatura quando comparado com o calor sensível. Outra característica importante é que o SATCL requer uma menor quantidade e volume de material para armazenar uma mesma quantidade de energia. Segundo Sharma et al. (2015), esse sistema vem ganhando uma grande faixa de aplicações industriais e domésticas.

Os materiais utilizados neste sistema são denominados materiais de mudança de fase ou utilizando-se o termo em inglês, Phase Change Materials (PCM). Os PCMs são materiais que conseguem absorver ou liberar energia durante seu processo de mudança de fase e possuem um alto calor de fusão e alta densidade de armazenamento térmico quando comparados com materiais que armazenam calor sensível.

Em geral eles podem ser classificados como orgânicos, inorgânicos e misturas eutéticas. Os materiais inorgânicos geralmente utilizados são hidróxidos, ligas e sais hidratados. Eles possuem uma alta condutividade térmica e um alto calor latente de

fusão por massa semelhante ao dos compostos orgânicos, no entanto o calor latente é maior por volume devido à sua alta densidade (MEHLING; CABEZA, 2008b). O grupo dos PCMs orgânicos é constituído por uma grande quantidade de materiais incluindo parafinas, ácidos graxos, álcoois de açúcar e outros compostos orgânicos, e devido a essa diversidade de materiais acabam fornecendo uma ampla variedade de aplicações em diferentes faixas de temperatura.

Os PCMs orgânicos são uma importante classe de materiais devido às suas propriedades térmicas únicas que os tornam apropriados para a maioria das aplicações. Geralmente, os materiais orgânicos mais utilizados são as parafinas, pois são seguras, confiáveis, previsíveis, não corrosivas e quimicamente inertes, no entanto apresentam baixa condutividade, que frequentemente também é uma característica dos PCMs orgânicos (SHARMA et al., 2015).

Os Bio materiais de mudança de fase (BioPCMs) compõem uma nova categoria de materiais que são obtidos por meio de matérias primas de origem vegetal como os óleos de soja, óleos de coco, óleos de palma ou de origem animal como o sebo bovino. Comparados com os PCMs orgânicos tradicionais, eles possuem alto calor latente, melhor estabilidade química, são menos inflamáveis e permanecem estáveis por vários ciclos sem oxidar (SHARMA et al., 2015).

O estudo dos bioPCMs é de grande relevância devido à compatibilidade desses materiais com o meio ambiente, pois ao usar a parafina, que é um subproduto do petróleo, como PCM é o mesmo que usar indiretamente combustíveis fósseis, o que na realidade não é renovável e nem favorável ao meio ambiente. Portanto, as ceras naturais surgem como compostos orgânicos alternativos que podem possuir propriedades semelhantes às propriedades parafina, entretanto oferecem vantagens ambientais sustentáveis e características únicas (HU; YU, 2012).

Segundo Frutuoso (1989), a matéria prima para a produção das ceras vegetais pode ser obtida de forma abundante no Brasil devido ao seu clima, à sua extensão territorial e à diversidade de sua flora. Por serem complexos, sua composição pode variar de acordo com fatores como: sua origem, processo de extração e refinação. Consequentemente, estes fatores fazem com que as ceras vegetais possuam diferentes propriedades físico-químicas, podendo ser utilizadas como bioPCMs em uma ampla faixa de temperatura.

Surge assim a motivação de estudar as propriedades térmicas de ceras vegetais como um potencial material de mudança de fase para armazenamento térmico de calor latente. Independentemente de sua origem ou classificação, a análise das características térmicas e físicas dos PCMs é de fundamental e extrema relevância, pois apenas a partir das suas propriedades torna-se possível identificar novos e potenciais materiais de mudança de fase apropriados para uma determinada

aplicação.

Uma temperatura de mudança de fase adequada e uma grande entalpia de fusão são dois requisitos óbvios que um material de mudança de fase deve possuir. No entanto, também existem requisitos físicos, técnicos e econômicos que devem ser levados em consideração (MEHLING; CABEZA, 2008a). O conhecimento das principais propriedades termofísicas dos PCMs também é essencial para o posterior projeto e estudo dos sistema de armazenamento.

Conforme Yinping, Yi e Yi (1999) , a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA) são métodos populares para determinação de tais propriedades, no entanto são caros, complicados, não conseguem analisar diferentes amostras simultaneamente e nem visualizar o processo de mudança de fase do material. No mesmo trabalho o autor propôs um simples método, denominado T-History, para determinar a temperatura de mudança de fase, a entalpia de fusão, o calor específico e a condutividade térmica de PCMs.

No entanto, Hong, Kim e Kim (2004) consideraram em seu estudo que alguns pressupostos inadequados foram assumidas no método T-History original, resultando em erros significativos na determinação das propriedades de determinados materiais. Assim, os autores apresentaram uma modificação do método T-History, em que algumas considerações acerca da modelagem matemática utilizada foram alteradas.

A principal contribuição deste trabalho é o desenvolvimento de um aparato experimental local capaz de aplicar a metodologia T-History para a caracterização termofísica de ceras vegetais como bioPCMs.

A cera de palma, a cera de soja e a cera de carnaúba do tipo 3 e 4 serão estudadas neste trabalho como potenciais materiais de mudança de fase. A parafina n-eicosano, por ser um material amplamente estudado no meio científico e possuir suas propriedades termofísicas reportadas na literatura, também será caracterizada no intuito de validar tanto o sistema de medição quanto a metodologia de análise utilizada.

O método T-History original e o modificado serão utilizados para a comparação dos resultados obtidos por diferentes metodologias de análise, dado que poucos dados sobre as propriedades das ceras foram encontrados na literatura.

A influência da taxa de resfriamento sobre comportamento térmico do material e sobre o valor das propriedades calculadas também será analisada por meio de ensaios realizados em diferentes ambientes de resfriamento, que são respectivamente o ar atmosférico, um banho térmico de água quente e um banho térmico de água fria.

## 1.1 Objetivos gerais e específicos

O objetivo geral deste trabalho é determinar as propriedades termofísicas de bioPCMs por meio da metodologia experimental T-History. Os objetivos específicos do trabalho consistem em:

- Desenvolver um aparato experimental para a obtenção da curva T-History dos materiais;
- Validar o sistema de medição e a metodologia experimental utilizada por meio do estudo da parafina eicosano;
- Determinar a temperatura de mudança de fase, o calor específico líquido e sólido, a entalpia de fusão e a condutividade térmica sólida dos materiais por meio do método T-History original e modificado;
- Determinar a densidade líquida e sólida dos materiais;
- Analisar a influência da taxa de resfriamento sobre os resultados obtidos para diferentes ambientes de resfriamento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais de mudança de fase (PCMs)

Em geral na literatura, os métodos de armazenamento térmico são classificados como armazenamento térmico de calor latente (ATCL) ou armazenamento térmico de calor sensível (ATCS). O ATCS é realizado pelo uso de um determinado material que armazena energia por meio da variação de temperatura. Segundo Pielichowska e Pielichowski (2014), a efetividade deste método depende fortemente do calor específico e da densidade do material.

Este sistema é baseado na capacidade calorífica e na mudança de temperatura do material durante o processo de carga e descarga de energia. Assim, a quantidade de calor armazenado depende do calor específico, da diferença de temperatura e da quantidade de material utilizado (SHARMA et al., 2009).

A água é um dos materiais mais utilizados nos sistemas de armazenamento de calor sensível devido ao seu baixo custo e ao seu alto calor específico. No entanto acima de 100 °C, utilizam-se geralmente óleos, sais fundidos e metais líquidos. Especificamente para aquecimento de ar, o uso de rochas, cerâmicas, cascalhos e areias são usados como sistema de armazenamento.

O ATCL baseia-se na absorção e liberação de calor quando um determinado material muda de fase. O uso deste sistema oferece algumas vantagens como dimensões menores e a baixa quantidade de material para uma dada capacidade de armazenamento (SHARMA et al., 2009) .

Os materiais utilizados nesse sistema são denominados materiais de mudança de fase, ou utilizando-se o termo em inglês, Phase Change Materials (PCM). Os PCMs absorvem energia durante o processo de aquecimento e podem fornecer a energia armazenada durante o processo de resfriamento (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

Estudos mostraram que os PCMs possuem uma capacidade de armazenar 3 a 4 vezes mais calor por volume do que pode ser armazenado com os sistemas de armazenamento de calor sensível. No entanto, a baixa condutividade térmica e a variação de sua densidade nos diferentes estados do material, entre outras características, são algumas das maiores dificuldades encontradas no uso dos PCMs (SHARMA et al., 2015) .

Ainda conforme os autores, os PCMs devem possuir propriedades térmicas, físicas, químicas e econômicas apropriadas dependendo da sua aplicação. As propriedades térmicas devem incluir uma temperatura de mudança de fase adequada,

alto calor específico, alto calor latente e alta condutividade térmica na fase líquida e sólida. O material deve possuir alta densidade, uma pequena variação de volume, estabilidade química prolongada e não deve ser tóxico, inflamável e explosivo.

Pielichowska e Pielichowski (2014) propuseram uma classificação para os PCMs em três grupos de acordo com a faixa de temperatura que a mudança de fase ocorre. O primeiro grupo é dos PCMs de baixa temperatura, onde a mudança de fase ocorre em torno de 15 °C, sendo utilizados em ar condicionados e na indústria alimentícia. Nos PCMs de média temperatura, a mudança de fase ocorre na faixa de 15-90 °C. Eles são os mais populares e possuem aplicações na área de energia solar, médica, têxtil e eletrônica. Por fim, os de alta temperatura mudam de fase acima dos 90 °C e são utilizados principalmente na indústria, nas usinas heliotérmicas e em aplicações aeroespaciais.

No entanto na literatura, os PCMs são geralmente classificados em inorgânicos, eutéticos e orgânicos. Segundo Sharma et al. (2015), o grupo dos PCMs inorgânicos é composto por sais hidratados e materiais metálicos, com aplicações na área de energia solar, como por exemplo em usinas heliotérmicas. Os PCMs eutéticos são compostos por dois ou mais materiais de origem orgânica ou inorgânica.

Conforme Kenisarin e Mahkamov (2007), a principal limitação do uso dos sais hidratados é sua instabilidade química quando são aquecidos, sendo que alguns também são quimicamente agressivos. Ainda conforme o autor, o problema mais comum dos PCMs é sua baixa condutividade térmica, sendo que para os PCMs orgânicos os valores são ainda mais baixos. A condutividade térmica dos sais hidratados está na faixa de 0,4 a 0,7 W/(m·K) e dos materiais orgânicos varia entre 0,15 e 0,3 W/(m·K).

Os PCMs orgânicos são geralmente divididos em materiais parafínicos e não-parafínicos. De acordo com Sharma et al. (2009), as parafinas estão disponíveis em uma larga faixa de temperatura e são consideradas seguras, confiáveis, previsíveis, mais baratas e não corrosivas. Elas são quimicamente inertes e apresentam pequenas variações no seu volume. Em relação aos materiais inorgânicos, os PCMs orgânicos apresentam uma melhor estabilidade térmica e química em um alto número de ciclos térmicos e possuem uma alta entalpia de fusão.

Os autores apresentaram em seu trabalho uma lista das propriedades térmicas de algumas parafinas, como o ponto e a entalpia de fusão, e quais são mais promissoras no mercado. No entanto, também existem algumas propriedades indesejáveis deste subgrupo, como por exemplo, sua baixa condutividade térmica, sua incompatibilidade com encapsulamento em contêineres de plástico e sua moderada inflamabilidade.



Os PCMs orgânicos não parafínicos são o maior e mais numeroso grupo de materiais e apresentam uma grande variedade de propriedades. Cada um destes materiais possui suas próprias características, diferentemente das parafinas que têm propriedades muito similares (SHARMA et al., 2009).

Conforme Sharma et al. (2015), dentro dos PCMs orgânicos não parafínicos está o subgrupo dos bioPCMs. Esta é uma nova categoria de materiais que são obtidos por meio de matérias primas de origem vegetal como os óleos de soja, óleos de coco, óleos de palma ou de origem animal como o sebo bovino e a cera de abelha. Quando comparados com os PCMs orgânicos, possuem um maior calor latente, melhor estabilidade química, são menos inflamáveis e permanecem estáveis por vários ciclos térmicos sem oxidar. Além dessas vantagens, a baixa condutividade térmica continua sendo um obstáculo.

De acordo com Pielichowska e Pielichowski (2014), a tendência futura na área dos PCMs provavelmente estará relacionada ao uso de nano e bioPCMs. Os bioPCMs constituídos, pelo menos parcialmente, de recursos renováveis são uma alternativa para os materiais derivados do petróleo e já são usados em outras aplicações como na indústria cosmética e biomédica. Adicionalmente, eles são uma alternativa em potencial ao uso das ceras parafínica e dos sais hidratados que atualmente dominam o mercado dos PCMs.

Por ser uma nova categoria, os bioPCMs não foram muito explorados como materiais de mudança de fase. Jeong et al. (2013) e Hu e Yu (2012) apud Sharma et al. (2015) estudaram o uso de partículas ultrafinas de grafite na tentativa de aumentar a condutividade térmica de bioPCMs (óleo de soja, óleo de coco e sebo bovino), sendo que e, ambos os estudos a condutividade térmica dos materiais aumentou em torno de 300%.

Kenar (2010) propôs um PCM orgânico composto por carbonatos oleoquímicos, que é uma classe de biomateriais facilmente preparados a partir de álcoois graxos renováveis. Conforme o autor, a utilização de materiais derivados de recursos renováveis ainda não era uma área muito explorada. Embora algumas propriedades físico-químicas dos carbonatos oleoquímicos terem sido apresentadas e discutidas, investigações sobre sua aplicação não foram abordadas.

Segundo Hu e Yu (2014), as ceras parafínicas são grandes candidatas para serem usadas como PCMs devido à algumas características importantes como: alto calor latente de fusão, estabilidade e inércia química. O calor específico e a entalpia de fusão das parafinas são relativamente altas entre os materiais orgânicos, assim elas se tornaram um material de potencial interesse. No entanto, de acordo com os autores, a parafina é um derivado do petróleo, o que significa que usar a parafina como PCM é o mesmo de se usar combustíveis fósseis. A parafina não é renovável, mas as ceras

naturais, que são extraídas a partir de frutas, nozes, sementes e plantas, possuem vantagens ambientais e sustentáveis que atraem muito interesse.

Em seu trabalho, a cera de soja foi estudada como um novo bioPCM encapsulado em uma estrutura fibrosa de poliuretano. Conforme os autores, ela possui propriedades similares quando comparadas com ceras parafínicas, porém gera menos impactos ao ambiente e aos seres humanos. A Calorimetria diferencial de varredura, ou Differential scanning calorimetry (DSC), foi utilizada para analisar termicamente o compósito.

Rezaei, Wang e Johnson (2002), Hu e Yu (2012) e Santos et al. (2016) também estudaram a cera de soja como bioPCM e a caracterização térmica também foi realizada via DSC. Adicionalmente o óleo de palma parcialmente hidrogenado também foi estudado no trabalho de Rezaei, Wang e Johnson (2002).

Um estudo experimental das propriedades térmicas de nanofibras e nanotubos de carbono preenchidas de cera de soja e parafina foi realizado por Cui et al. (2011) com o intuito de aumentar a condutividade térmica do PCMs. O comportamento da fusão do compósito também foi analisado utilizando-se um instrumento DSC. Segundo os autores, diferentemente das parafinas que são subprodutos do petróleo, a cera de soja é muito mais sustentável e vantajosa ambientalmente.

A caracterização parafinas, ceras naturais e minerais também foi realizada via DSC por Flaherty (1971). As ceras de origem vegetal analisadas em seu trabalho foram as ceras de carnaúba, candelila e cana de açúcar. Neste trabalho, as curvas de aquecimento e resfriamento e o calor de fusão de vários tipos de cera foram apresentadas e discutidas. Segundo o autor, as ceras naturais são mais complexas em sua composição do que as parafinas e do que as ceras minerais, e são constituídas principalmente por misturas de longas cadeias de ésteres, ácidos graxos e álcoois.

Nielson e Cox (2013) estudaram a cera de carnaúba como PCM para seu uso em um capacitor térmico. Currell e Robinson (1967) e Powers, Craig e Peiyton (1969) caracterizaram e estudaram a cera de carnaúba por meio da análise térmica diferencial (DTA), porém a mesma não foi explorada como materiais de mudança de fase. Oliveira (2003) também analisou o comportamento térmico da cera de carnaúba como material da indústria cosmética por meio dos métodos da termogravimetria derivada (DTG) e DSC.

Evidencia-se que, conforme Powers, Craig e Peiyton (1969) analisaram em seu trabalho, o calor latente encontrado para amostras de diferentes lotes de ceras do mesmo tipo indicou uma variação significativa na sua composição. Assim dependendo da origem da amostra analisada, diferentes valores são obtidos para as propriedades térmicas das ceras. Eles também concluíram que, em comparação às parafinas, a cera de carnaúba apresentou o menor grau de pureza.

A cera de palma foi estudada como bioPCM para armazenamento térmico de calor latente no trabalho de Fort et al. (2015). Este bioPCM foi inserido em uma estrutura de pó de diatomito usando-se o método de impregnação à vácuo para aumentar a condutividade térmica do material. As propriedades do compósito foram obtidas pela análise DSC.

Nassu e Gonçalves (1994) estudaram o comportamento térmico de óleo de palma e seus derivados também por meio do DSC. Segundo os autores, o DSC era uma das técnicas de análise térmica mais populares. Em seu trabalho, a técnica foi considerada muito útil devido à sua rapidez e fornecimento simultâneo de curvas características, entalpias, temperaturas de mudança de fase e necessidade de pouca amostra de material.

Por meio dos estudos apresentados, é possível observar que os métodos da calorimetria convencional, em especial o DSC, são os mais populares e frequentemente utilizados para o estudo e a determinação das propriedades termofísica de diferentes materiais. No entanto, especificamente para a análise térmica de PCMs, seu uso apresenta algumas desvantagens, que serão discutidas na próxima seção do trabalho.

Ressalta-se que poucos trabalhos estudaram as ceras vegetais como materiais de mudança de fase, que em sua maioria foram analisados termicamente via DSC. Os dados referentes às propriedades termofísicas das ceras também foram pouco reportados na literatura, motivando assim o início deste trabalho.

## 2.2 Metodologia T-History

No estudo desenvolvido por Yinping, Yi e Yi (1999), os autores revisaram os métodos da calorimetria convencional, apresentando suas limitações para a análise das propriedades dos materiais de mudança de fase, como também propuseram uma nova metodologia de análise térmica.

Segundo Chen et al. (1991) apud Yinping, Yi e Yi (1999), os métodos utilizados para determinação do calor de fusão, calor específico, ponto de fusão podem ser classificados em três grupo: métodos da calorimetria convencional, análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Conforme os autores, embora estes métodos estejam bem desenvolvidos, suas desvantagens são:

- As amostras analisadas são muito pequenas e assim suas propriedades termofísicas não representam a maioria dos materiais usados na prática.
- Os equipamentos são complicados e de custo elevado.
- E eles não podem medir o calor de fusão, o calor específico e a condutividade térmica de várias amostras simultaneamente.

De acordo com os autores, quase todos os métodos de calorimetria convencionais possuem as desvantagens mencionadas acima. Outro ponto relevante é que o processo de mudança de fase da amostra é difícil de ser observado claramente com este método.

Na literatura, alguns autores como Mehling, Ebert e Schossig (2006), Rudtsch (2002), He, Martin e Setterwall (2004), Gmelin e Sarge (2000) e He (2004) analisaram a influência de altas taxas de resfriamento sobre o comportamento térmico dos materiais, como usualmente é considerado nos métodos da calorimetria convencional. Mehling, Ebert e Schossig (2006) concluíram que os materiais de mudança de fase não podem ser estudados apenas usando padrões de medição que foram desenvolvidos para a análise de outros materiais. Devido à baixa condutividade térmica e à alta entalpia de fusão destes materiais, as taxas de resfriamento recomendadas para outras classes de materiais levam a erros que não podem ser tolerados para a maioria dos PCMs.

Devido a esses fatores, Yinping, Yi e Yi (1999) desenvolveram método, denominado T-History, para a determinação do ponto de fusão, grau de sub-resfriamento, calor específico e condutividade térmica de diferentes amostras de PCM. O método é indicado especialmente para a seleção de diferentes materiais e para a preparação de novos PCMs para seu uso em sistemas práticos.

Basicamente, o método consiste em aquecer tubos contendo o PCM e um material de referência, que geralmente é a água, a uma temperatura superior a temperatura de fusão do PCM. Posteriormente, os tubos são expostos repentinamente em um ambiente de resfriamento até que se conclua o processo de solidificação completa do material. Por meio de um data logger, o histórico de temperatura do material pode ser registrado e assim é possível obter a curva T-history do material de onde será possível extrair dados para calcular suas propriedades.

O método T-History é considerado um simples e econômico método para determinar as principais propriedades termofísicas dos materiais de mudança de fase usados nos sistemas de armazenamento térmico de calor latente. Após sua publicação, um grande grupo de pesquisadores utilizaram e otimizaram este método, alguns realizando modificações na configuração experimental e outros no modelo matemático.

Marín et al. (2003) propuseram um procedimento matemático mais elaborado para determinar o calor específico e a entalpia de fusão como função da temperatura, o que não foi considerado pelo método proposto por Yinping, Yi e Yi (1999). Eles também sugeriram obter não somente as curvas de resfriamento do material, como também as curvas de aquecimento em um ambiente de temperatura controlada.

O mesmo procedimento experimental foi utilizado, no entanto algumas

modificações foram realizadas para aumentar a precisão dos resultados. As amostras foram resfriadas em uma câmara de refrigeração isolada, onde a variação de temperatura durante o experimento foi menor do que 1 °C com estratificação de temperatura vertical desprezível. O autor também sugeriu o uso de uma camada metálica nas paredes externas dos tubos de ensaio para minimizar o efeito da radiação térmica.

Neste trabalho, o método desenvolvido por Yinping, Yi e Yi (1999) foi otimizado para determinar as propriedades como função da temperatura. Assim, foi possível obter as propriedades termofísicas e as curvas de maneira simplificada, o que é de grande relevância para selecionar o material de mudança de fase e definir o design do sistema de armazenamento térmico.

Segundo Hong, Kim e Kim (2004), alguns pressupostos inadequados foram assumidos no método T-History original, os quais podem gerar erros significativos na determinação das propriedades termofísicas do material analisado. Dessa forma, Hong, Kim e Kim (2004) apresentaram também uma modificação do método T-History em seu estudo. Os objetivos do trabalho foram verificar que o método modificado pode ser aplicado a diferentes PCMs com uma boa precisão e descobrir como a determinação dos períodos de transição podem influenciar na precisão dos resultados.

Segundo os autores, o primeiro problema no método original foi considerar o ponto de sub-resfriamento como o final da mudança de fase. Assim, eles propuseram o uso do ponto de inflexão como fronteira entre a mudança de fase e o estado sólido do material. No estudo, a diferença entre os limites considerados gerou uma grande influência nos resultados em termos de precisão.

O segundo ponto foi negligenciar o calor sensível durante o processo de mudança de fase. E por fim, ressaltam que no método original não existe explicação sobre a área de transferência de calor do tubo em contato com o PCM, que deve variar devido a mudança do volume do material no processo de solidificação. Esses pontos foram considerados na modelagem matemática do novo método e incorporados nas equações de energia. Ressalta-se que não houve alterações nos procedimentos experimentais e nem na configuração experimental.

Posteriormente, Lázaro et al. (2006) descreveram e testaram uma metodologia adequada para verificar a correta configuração e análise de dados de uma instalação experimental T-History. O Gálio, a água e uma parafina de alta pureza (hexadecano) foram escolhidas como amostra padrão para realizar a validação do método.

Os autores ainda concluíram que o T-History é um método válido para obter as curvas de entalpia versus temperatura de PCMs, no entanto a correta operação do instrumento e a correta análise de dados devem ser garantidas. A metodologia

proposta foi baseada nas etapas de calibração dos sensores, validação das medidas de temperaturas utilizando substâncias puras com uma temperatura de mudança de fase fixa e verificação da entalpia de fusão usando diferentes substâncias cuja essa propriedade seja previamente conhecida.

Uma nova configuração experimental também foi proposta por Lázaro et al. (2006). O aparato experimental foi configurado para analisar PCMs em uma específica faixa de temperatura (-20 °C a 65°C). Dessa forma, ele é especialmente adequado para analisar materiais usados em aplicações na construção civil.

Neste mesmo contexto, Stankovic e Kyriacou (2013) realizaram um estudo onde apresentaram também uma melhoria na técnica de medição para a caracterização de PCMs usando o método T-History. As melhorias propostas incluíram modificações realizadas na configuração experimental, no processamento e representação dos dados.

As modificações resultaram em uma maior precisão de temperatura e redução das incertezas associadas. Segundo os autores, os resultados obtidos mostram importantes aspectos no estudo da metodologia T-History, proporcionando uma configuração experimental mais efetiva.

Um estudo focado principalmente na análise teórica das considerações relacionadas à uniformidade de temperatura dentro das amostras foi realizado por Mazo et al. (2015). Os autores analisaram o efeito do gradiente de temperatura nas amostras estudadas pelo método T-History, por meio de um modelo de condução de calor. Segundo os autores, o número de Biot foi o parâmetro adimensional mais relevante na precisão das estimativas das propriedades.

Um completa e detalha revisão de trabalhos sobre o método T-History foi feita por Solé et al. (2013), os quais apontaram as principais modificações realizadas e as diferentes propostas buscando otimização desse método. Cabeza et al. (2015) também descreveram os equipamentos desenvolvidos em diferentes centros de pesquisa para análise de propriedades termofísicas de PCMs por meio de métodos experimentais não convencionais, incluindo a metodologia T-History.

Conforme o apresentado, é possível verificar o método T-History é um simples e importante método utilizado na determinação de propriedades termofísicas de PCM. Os trabalhos publicados, com o objetivo de implementar melhorias neste método, trouxeram contribuições não só para a configuração e aparato experimental como também para o modelo matemático e representação dos resultados. Dessa forma, o método T-History torna-se cada vez mais um potencial candidato a ser utilizado no estudo das propriedades termofísicas de PCMs.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Condução de calor em regime transiente

Os problemas de transferência de calor são frequentemente classificados como permanentes ou transientes. O termo permanente significa que não há variação de temperatura em nenhum ponto do meio ao longo do tempo.

Durante a transferência de calor transiente, a temperatura normalmente varia com o tempo e a posição. Quando é considerado apenas a variação no tempo e não com a posição, os sistemas de transferência de calor são denominados sistemas aglomerados

Na análise da transferência de calor, alguns corpos se comportam como um “sistema aglomerado”, cuja a temperatura permanece uniforme durante o processo. Assim, a temperatura pode ser considerada como função apenas do tempo na análise de sistemas aglomerados, o que proporciona uma grande simplificação para certas classes de problemas quando aplicada apropriadamente. O número de Biot adimensional é definido como:

$$Bi = \frac{hL_c}{k}.$$

Em que  $h$  é o coeficiente de transferência de calor convectivo,  $L_c$  é o comprimento característico da geometria analisada e  $k$  é a condutividade térmica do material.

O número de Biot é a razão entre a convecção na superfície e a condução no interior do corpo, e esse número deverá ser o menor possível para que a análise de sistemas aglomerados seja aplicável. Essa análise assume uma distribuição uniforme de temperatura em todo o corpo, sendo exata apenas para o caso em que  $Bi=0$  onde o processo de condução é dominante. A análise de sistemas aglomerados é aplicada geralmente quando  $Bi \ll 1$ . Portanto, quanto menor o número de Biot, mais precisa é a análise.

Considerando que um corpo qualquer de massa  $M$ , volume  $V$ , área superficial de transferência de calor  $A_c$ , densidade  $\rho$  e calor específico  $c_p$ , inicialmente a uma temperatura uniforme  $T_i$  seja exposto a um ambiente de temperatura  $T$  constante, onde  $T < T_i$ , a transferência de calor ocorre do corpo para o meio com coeficiente de transferência de calor  $h$ . Admitindo-se que a análise de sistemas aglomerados seja aplicada de modo que a temperatura dentro do corpo seja uniforme e varie apenas em função do tempo  $T=T(t)$ , o balanço de energia pode ser realizado. Como a energia é apenas transferida como forma de calor, tem-se:

$$\frac{d(mc_p T)}{dt} = -hA_c(T - T_\infty).$$

Considerando que  $\theta = T - T_\infty$ , e resolvendo-se a equação diferencial é

possível obter:

$$\theta(t) = \theta_i e^{-\frac{hA_c t}{mc_p}} \quad (3.1)$$

e

$$t_c = \frac{mc_p}{hA_c} \quad (3.2)$$

Em que  $t_c$  representa o tempo característico de resfriamento que pode ser calculado pela Equação (3.2). A Equação (3.1) permite determinar a temperatura do corpo em função do tempo ou alternativamente, o tempo necessário para que a temperatura atinja um valor específico. Verifica-se que a temperatura do corpo se aproxima exponencialmente da temperatura ambiente e que quanto menor o valor de  $t_c$  maior é a taxa de declínio da temperatura. Observa-se que  $t_c$  é proporcional à área, mas inversamente proporcional ao calor específico e a massa, o que faz todo sentido já que é necessário um tempo maior para aquecer ou resfriar uma maior quantidade de material principalmente quando ele possui um alto calor específico.

Ressalta-se que neste trabalho a curva de temperatura do corpo em função do tempo foi obtida experimentalmente por meio do aparato experimental desenvolvido. Uma vez que esta curva tenha sido determinada, a taxa de transferência de calor por convecção entre o corpo e o ambiente em um dado instante pode ser calculado por meio da lei de Newton do resfriamento expressa como:

$$\dot{Q} = hA_c(T(t) - T_\infty).$$

A transferência de calor em um determinado corpo por meio do mecanismo de condução ocorre por meio da transferência de energia das partículas mais energéticas para partículas vizinhas menos energéticas. A taxa de condução de calor por um meio depende da geometria, da espessura, do tipo de material e da diferença de temperatura entre o corpo e o meio a que esta exposto.

A equação geral da condução de calor multidimensional em coordenadas cilíndricas é dada pela Equação (3.3) que pode ser expressa como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (kr \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial T}{\partial \phi} k (\frac{\partial T}{\partial \phi}) + \frac{\partial}{\partial z} (k \frac{\partial T}{\partial z}) + \dot{e} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.3)$$

Em que  $k$  é a condutividade térmica do material e  $r$  é o raio do cilindro. A condutividade térmica de um material é a medida da capacidade de um material conduzir calor. Considerando-se que condutividade do material seja constante, outra propriedade que aparece na análise de condução de calor em regime transiente é



a difusividade térmica, que representa a velocidade com que o calor é propagado. A difusividade térmica pode ser calculada pela Equação (3.4) que é definida como:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (3.4)$$

A condução de calor pode ser aproximada como unidimensional, dado que a condução de calor em determinadas geometrias é predominantemente em uma direção e desprezível nas outras para uma determinada proporção entre o diâmetro e a altura do tubo. Neste trabalho, um cilindro considerado longo é aquele cuja razão entre a altura do cilindro e seu diâmetro é aproximadamente maior ou igual a 10. Sob a condição de transferência de calor unidimensional na direção radial, sem geração de calor e condutividade térmica constante a equação Equação (3.3) é reduzida para a seguinte forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) representa a equação da condução de calor em regime transiente sem geração de calor em coordenadas cilíndricas, normalmente denominada como a equação de difusão para um cilindro.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais estudados

As ceras estudadas no presente trabalho são ceras comerciais e foram obtidas por meio de diferentes fabricantes. Evidencia-se que a cera de carnaúba são comercializadas de acordo com tipos (1, 2, 3 e 4), cuja principal diferença está na cor dessa cera. A cera de carnaúba tipo 3 foi cedida como material de estudo pela empresa GM Ceras do lote 160501-01/16. A cera de palma também foi cedida pela empresa Gequímica com a denominação de GEWAX 5010. A cera de soja foi obtida da empresa Solven como Solven Eco T-22 do lote 295/16. E a cera de carnaúba do tipo 4 foi obtida de forma informal apenas como cera de carnaúba.

As parafinas comerciais são geralmente misturas de alcanos que não possuem um ponto de fusão e sim uma faixa de temperatura em que a mudança de fase ocorre. Portanto, foi necessário estudar uma parafina de alta pureza composta por um determinado tipo de alcano que foi o eicosano. A parafina n-eicosano foi adquirida da companhia Sigma Aldrich com uma pureza de 99% e número CAS 112-95-8. Os laudos sobre as informações técnicas dos produtos estão apresentados no Anexo A do presente trabalho.

### 4.2 Descrição do método

No método desenvolvido por Yinping, Yi e Yi (1999), diferentes amostras de PCMs e um material de referência (água), que possua suas propriedades bem determinadas, são aquecidos acima da sua temperatura de mudança de fase e repentinamente expostos à temperatura ambiente. Por meio de um data logger, os históricos de temperatura dos materiais podem ser registrados.

A comparação da curva de temperatura dos PCMs com a curva do material de referência possibilita o cálculo do calor específico líquido e sólido ( $cp_L$  e  $cp_S$ ) e entalpia de fusão ( $H_M$ ) de várias amostras simultaneamente por meio da utilização de um modelo matemático. O ponto de fusão e o grau de sub-resfriamento dos materiais também podem ser obtidos por esta metodologia.

O método original proposto por Yinping, Yi e Yi (1999) ainda permite a determinação da condutividade térmica de PCMs por meio de outro procedimento experimental e outra modelagem matemática. Sendo assim, a caracterização termofísica de diferentes amostras de PCMs pode ser realizada.

Conforme apresentado anteriormente, alguns autores realizaram modificações no método proposto por Yinping, Yi e Yi (1999), pois os autores desenvolveram sua

modelagem matemática para materiais que possuem uma mudança de fase bem definida e aproximadamente constante. Hong, Kim e Kim (2004) propuseram alterações na modelagem matemática da metodologia T-History quando a mesma é aplicada a materiais que apresentam uma diminuição gradual de temperatura na região de mudança de fase dificultando assim sua determinação.

Dessa forma, o método T-History original e o modificado foram utilizados para a determinação das propriedades termofísicas dos PCMs estudados neste trabalho para fins de comparação. Em seguida, ambas as metodologias serão apresentadas e descritas de forma mais aprofundada.

#### 4.2.1 Método T-History original

##### 4.2.1.1 Entalpia de fusão e calores específicos

Com respeito ao método original, o princípio de medição utilizado para a determinação do calor específico e entalpia de fusão das amostras de PCM baseia-se nas considerações e procedimentos apresentados a seguir.

Se um tubo contendo uma amostra de PCM líquido, cuja temperatura é uniforme e é igual a  $T_0$  ( $T_0 > T_m$  e  $T_m$  é a temperatura de fusão do material), é repentinamente exposto a um ambiente de resfriamento (geralmente o ar atmosférico), cuja temperatura é  $T_\infty$ , a curva de temperatura versus o tempo do material analisado (Curva T-History) pode ser obtida. A curva T-History com e sem sub-resfriamento pode ser representada pela Figura 1 e Figura 2, onde  $\Delta T_m = T_m - T_s$  são os graus de sub-resfriamento. Para a análise de materiais que apresentam o fenômeno do subresfriamento, a temperatura  $T_s$  é considerada o ponto que representa o final da mudança de fase. As Figuras 1 e 2 também apresentam as áreas utilizadas no cálculo das propriedades termofísicas do PCM estudado.

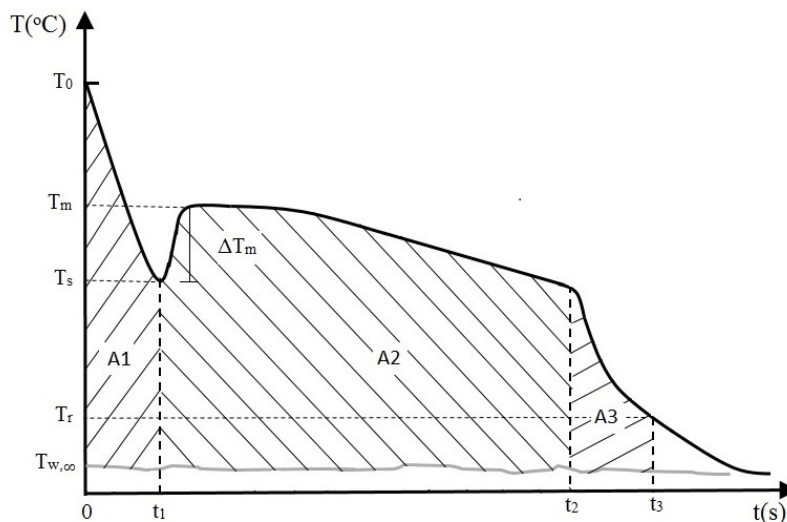


Figura 1 – Típica curva T-History de um PCM durante o processo de resfriamento (com sub-resfriamento).

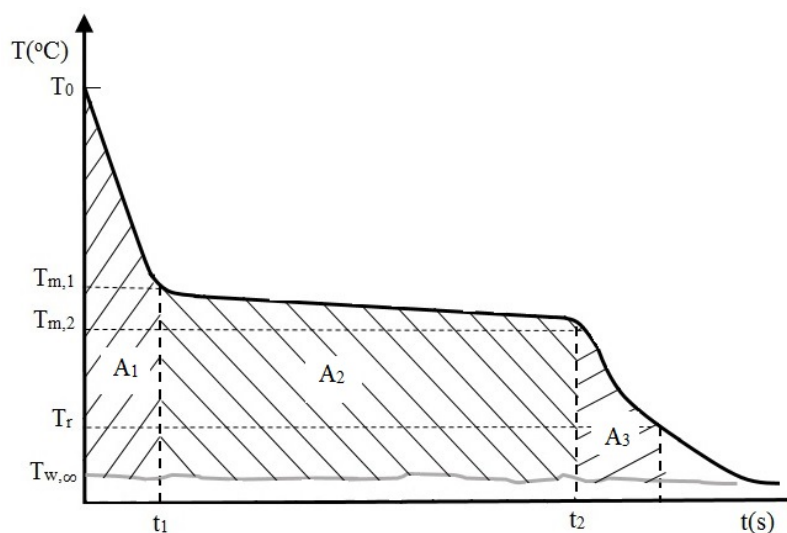


Figura 2 – Típica curva T-History de um PCM durante o processo de resfriamento (sem sub-resfriamento).

Quando o número de Biot para um cilindro (Equação 4.1) é menor muito menor que 1, a distribuição de temperatura na amostra pode ser considerada uniforme e a análise de sistemas aglomerados pode ser aplicada, conforme foi abordado no Capítulo 3.

$$Bi = \frac{hR}{2k} \tag{4.1}$$

Em que  $R$  é o raio do tubo,  $k$  é a condutividade térmica do PCM e  $h$  é o coeficiente de convecção natural do ar do lado de fora do tubo. Consequentemente, tem-se :

$$(m_{tp}c_{p,t} + m_p c_{p,l})(T_0 - T_s) = hA_c A_1.$$

Em que,  $m_p$  e  $m_{tp}$  são respectivamente as massas do PCM e do tubo que armazena o PCM,  $c_{p,l}$  e  $c_{p,t}$  são os calores específicos médios do PCM líquido e do material do tubo,  $A_c$  é a área de transferência de calor convectiva de um tubo e  $A_1 = \int_0^{t_1} (T - T_{\infty,a}) dt$ . Tem-se também:

$$m_p H_m = hA_c A_2 \quad (4.2)$$

Em que  $H_m$  é a entalpia de fusão do PCM e  $A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T - T_{\infty,a}) dt$  ( $t_1 \rightarrow t_2$  é o tempo durante o qual ocorre a mudança de fase). Por meio da Equação (4.2), o coeficiente de convecção natural do ar fora do tubo ( $h$ ) pode ser obtido. Em seguida, considera-se que:

$$(m_{tp}c_{p,t} + m_p c_{p,s})(T_s - T_r) = hA_c A_3.$$

Em que  $c_{p,s}$  é o calor específico médio do PCM sólido,  $A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T - T_{\infty,a}) dt$  e  $T_r$  é a temperatura de referência. Se um tubo contendo água pura é repentinamente exposto a mesma atmosfera em que os PCMs foram inseridos, sua curva de resfriamento também pode ser obtida e representada como na Figura 3.

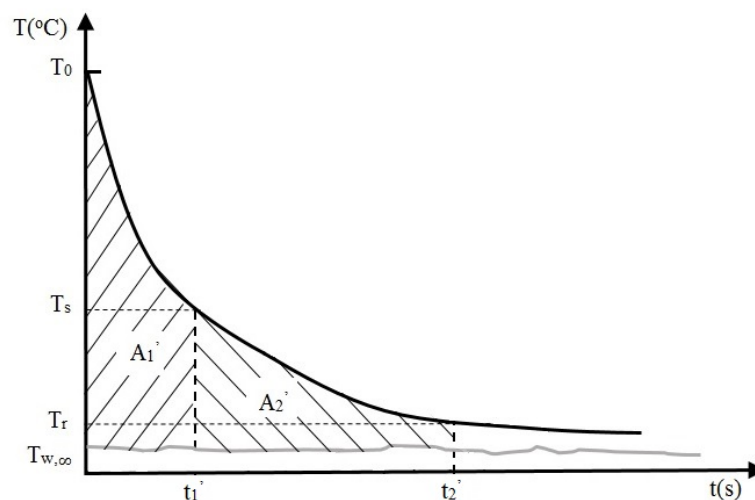


Figura 3 – Típica curva T-History da água( material de referência) durante o processo de resfriamento.

Na Figura 3 é possível visualizar os pontos respectivos da curva do PCM na

curva da água, onde  $T_0$  é menor que a temperatura de ebulição da água e  $T_r$  é maior que a sua temperatura de solidificação. Essa figura especifica as áreas da curva da água utilizadas no cálculo das propriedades termofísicas do PCM estudado. Similarmente, considerando que  $Bi \ll 1$ , tem-se que:

$$(m_{tw}c_{p,tw} + m_w c_{p,w})(T_0 - T_s) = hA_c A'_1 \text{ e}$$

$$(m_{tw}c_{p,tw} + m_w c_{p,w})(T_s - T_r) = hA_c A'_2.$$

Onde  $m_{tw}$ ,  $m_w$  e  $c_{p,w}$  são respectivamente a massa do tubo de água, a massa de água e o calor específico médio da água, respectivamente,  $A'_1 = \int_0^{t'_1} (T - T_{\infty,a}) dt$  e  $A'_2 = \int_{t'_1}^{t'_2} (T - T_{\infty,a}) dt$ . Por meio de manipulações das equações apresentadas, é possível obter o calor específico sólido (Equação 4.3), calor específico líquido (Equação 4.4) e o calor de fusão (Equação 4.5), por vezes também denominada entalpia de fusão.

$$\bar{c}_{p,s} = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_3}{A'_2} - \frac{m_{tp}}{m_p} c_{p,t} \quad (4.3)$$

$$\bar{c}_{p,l} = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_1}{A'_1} - \frac{m_{tp}}{m_p} c_{p,t} \quad (4.4)$$

$$H_m = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 - T_s) \quad (4.5)$$

Ressalta-se que os calores específicos foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material, dado que esta propriedade varia de acordo com a temperatura. Para PCMs que não apresentam sub-resfriamento (Fig.2), a faixa de temperatura em que ocorre a mudança de fase ocorre vai de  $T_{m,1}$  a  $T_{m,2}$ . Para este caso, as expressões para o  $c_{p,l}$  e  $c_{p,s}$  permanecem as mesmas, no entanto a entalpia de fusão deve ser reescrita conforme a Equação (4.6), pois considera que na mudança de fase existe uma variação de temperatura no tubo. Assim uma parcela de energia é liberada pelo tubo na forma de calor sensível.

$$H_m = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 - T_{m,1}) - \frac{m_{tp}}{m_p} c_{p,t} (T_{m,1} - T_{m,2}) \quad (4.6)$$

#### 4.2.1.2 Condutividade térmica

Segundo Yinping et al. (1999) para determinar a condutividade térmica de um PCM, o procedimento experimental deve ser realizado com algumas modificações. O tubo contendo o PCM fundido, cuja temperatura é uniforme e igual a  $T_0$  ( $T_0$  é um

pouco maior do que  $T_m$ ) é repentinamente imerso e um banho de água fria que possui temperatura igual a  $T_{\infty,w}$  ( $T_{\infty,w}$  menor que  $T_m$ ).

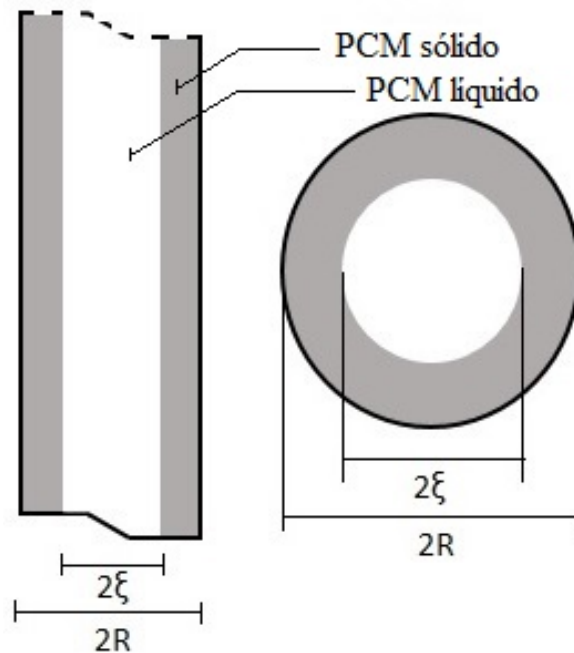


Figura 4 – Representação da fase líquida e sólida de um PCM em um tubo.

Considerando-se a condução em regime transiente unidimensional, a equação de difusão de calor para um cilindro longo (Fig.4) é expressa pela Equação (3.5) conforme o apresentado no capítulo 3 expressa como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} \quad (\xi < r < R, t > 0).$$

Sujeito a condição de contorno:

$$k_s \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_w (T_{\infty} - T) \quad t > 0.$$

E condição inicial de:

$$T(\xi = R) \cong T_M \quad t = 0.$$

Em que  $T(r,t)$  é a temperatura da amostra do PCM no raio  $r$  e instante  $t$ ,  $\alpha$  é a difusividade térmica do PCM,  $\xi$  é o raio da interface entre as fases sólida e líquida do PCM e  $h_w$  é o coeficiente de convecção do tubo imerso em água fria. Para a interface entre as duas fases, tem-se que:

$$T(r = \xi) = T_m \text{ e}$$

$$k_s \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\xi} = \rho H_m \frac{\partial \xi}{\partial t}.$$

Utilizando-se o método da perturbação e desconsiderando o segundo termo da

expansão, é possível obter a Equação (4.7) que é expressa como:

$$\bar{k}_s = [1 + \frac{c_p(T_m - T_{\infty,w})}{H_m}] / [4 \frac{t_f(T_m - T_{\infty,w})}{\rho R^2 H_m} - \frac{1}{h_w R}] \quad (4.7)$$

Onde,  $k_s$  é a condutividade térmica média do PCM no estado sólido,  $\rho$  é a densidade do PCM e,  $h_w$  é o coeficiente de convecção natural da água e  $t_f$  é o tempo da solidificação total do PCM. Segundo o autor, o erro em  $k_s$  causado pela desconsideração do segundo termo da expansão é menor do que 5% para as condições onde  $Bi > 0,1$  e  $0 < Ste < 0,5$ , onde  $Ste$  é o número de Stefan que equivale a:

$$Ste = c_p(T_m - T_{\infty,w}) / H_m.$$

É importante mencionar que os experimentos realizados pelos autores mostraram que para a maioria dos casos:

$$\frac{t_f(T_m - T_{\infty,w})}{\rho R^2 H_m} \gg \frac{1}{h_w R}$$

Assim, para efeitos de cálculos o termo  $1/h_w R$  será desconsiderado.

#### 4.2.2 Método T-History modificado

Hong, Kim e Kim (2004) apontam que o problema central do método original é adotar ponto de sub-resfriamento  $T_s$  (ponto a da Fig.5) como o final da mudança de fase, pois o mesmo pode ser alterado devido às modificações na taxa de resfriamento utilizada e à pureza e à vibração do material sendo independente do final da mudança de fase.

Assim, os autores consideraram como o final da mudança de fase o ponto de inflexão (ponto b da Fig.5), dado que a temperatura do material permanece constante ou diminui gradualmente no processo de mudança de fase, mas decresce exponencialmente quando acompanhado apenas do calor sensível. A Figura 5 apresenta os pontos considerados na curva T-History do método modificado e a Figura 6 apresenta os pontos considerados na curva do PCM para o método modificado refletidos na curva do material de referência. Assim, as Figuras 5 e 6 especificam as áreas consideradas para o cálculo das propriedades termofísicas do PCM analisado para o método T-History modificado.



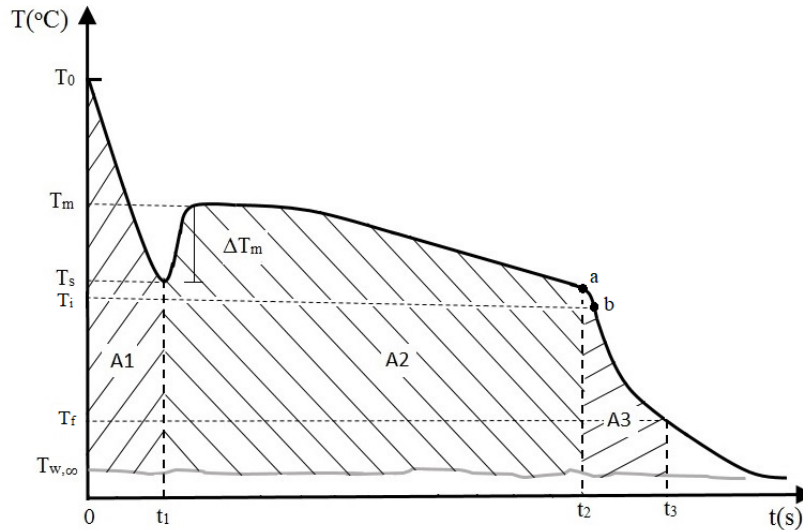


Figura 5 – Pontos da curva T-History de um PCM considerados no método modificado.

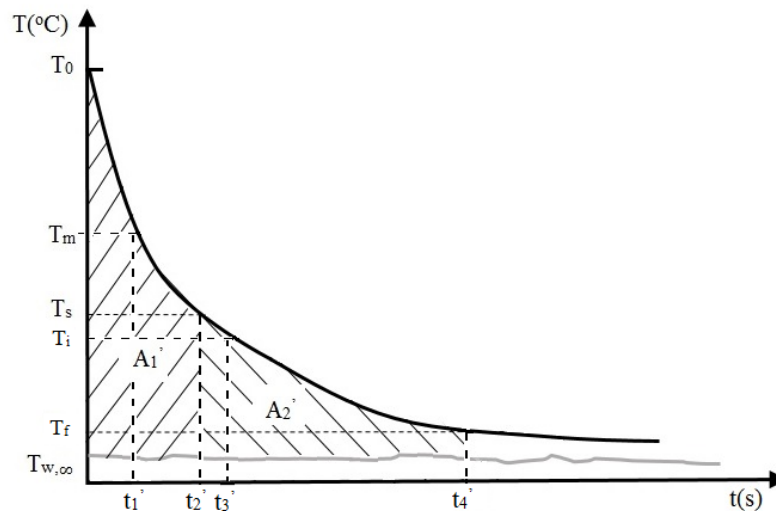


Figura 6 – Pontos da curva da água considerados no método modificado.

A equação de energia para a fase líquida permaneceu a mesma do método original, assim tem-se que:

$$(m_{tp}c_{p,t} + m_p c_{p,l})(T_0 - T_s) = hA_c A_1$$

Em que,  $m_p$  e  $m_{tp}$  continuam sendo respectivamente as massas do PCM e do tubo que armazena o PCM,  $c_{p,l}$  e  $c_{p,t}$  são os calores específicos médios do PCM líquido e do material do tubo,  $A_c$  é a área de transferência de calor convectiva de um tubo e  $A_1 = \int_0^{t_1} (T - T_{\infty,a}) dt$ . Os autores também consideraram o calor sensível como parte da energia liberada na mudança de fase do material. Dessa forma, tem-se:

$$(m_{tp}c_{p,t} + m_p \frac{c_{p,l} + c_{p,s}}{2})(T_m - T_i) + m_p H_m = hA_c A_2$$

Em que  $H_m$  permanece sendo a entalpia de fusão do PCM e  $A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T -$

$T_{\infty,a})dt$  ( $t_1 \rightarrow t_2$  é o período em que ocorre a mudança de fase). Em seguida para a fase sólida, considera-se que:

$$(m_{tp}c_{p,t} + m_p c_{p,s})(T_i - T_f) = hA_c A_3.$$

Onde  $c_{p,s}$  é o calor específico médio do PCM sólido e  $A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T - T_{\infty,a})dt$ . Similarmente, para a água as equações são expressas como:

$$(m_{tw}c_{p,tw} + m_w c_{p,w})(T_0 - T_s) = hA'_c A'_1,$$

$$(m_{tw}c_{p,tw} + m_w c_{p,w})(T_m - T_i) = hA'_c A'_2,$$

$$(m_{tw}c_{p,tw} + m_w c_{p,w})(T_i - T_f) = hA'_c A'_3.$$

Em que  $m_{t,w}$ ,  $m_w$  e  $c_{p,w}$  são a massa do tubo que armazena a água, a massa de água e o calor específico médio da água, respectivamente e  $A'_1 = \int_0^{t'_2} (T - T_{\infty,a})dt$ ,  $A'_2 = \int_{t'_1}^{t'_3} (T - T_{\infty,a})dt$  e  $A'_3 = \int_{t'_3}^{t'_4} (T - T_{\infty,a})dt$ .

Por fim, o método T-History modificado permite o cálculo dos calores específicos e o do calor (ou entalpia) de fusão por meio das Equações (4.8), (4.9) e (4.10), que são expressas como:

$$\overline{c_{p,s}} = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_c A_3}{A'_c A'_3} - \frac{m_{tp}}{m_p} c_{p,t} \quad (4.8)$$

$$\overline{c_{p,l}} = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_c A_1}{A'_c A'_1} - \frac{m_{tp}}{m_p} c_{p,t} \quad (4.9)$$

$$H_m = \frac{m_w c_{p,w} + m_{tw} c_{p,tw}}{m_p} \frac{A_c A_2}{A'_c A'_2} (T_m - T_i) - \left( \frac{m_{tp} c_{p,t}}{m_p} + \frac{c_{p,l} + c_{p,s}}{2} \right) (T_m - T_i) \quad (4.10)$$

Evidencia-se que os calores específicos também foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material, dado que esta propriedade varia de acordo com a temperatura. As principais diferenças com relação ao método T-History original foram a alteração do ponto de inflexão para delimitar a região de mudança de fase e a consideração do calor sensível nesse processo. É importante ressaltar que as modificações realizadas no método T-History original foram consideradas apenas na análise do comportamento do material e na modelagem matemática. Portanto, o procedimento experimental envolvido para a obtenção das curvas T-History permaneceu o mesmo.

### 4.3 Dispositivos experimentais

Para a determinação das propriedades termofísicas dos PCMs estudados neste trabalho, um aparato experimental foi desenvolvido, conforme o esquema apresentado na Figura 7 .

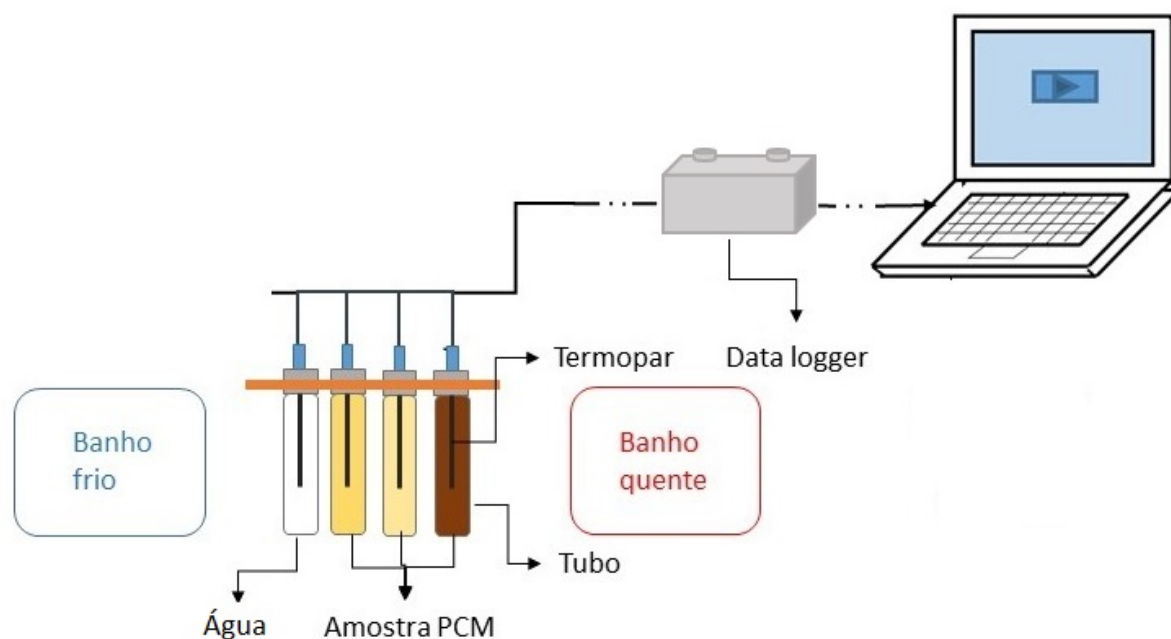


Figura 7 – Montagem e aparato experimental.

#### 4.3.1 Sistema de registro de temperatura

O sistema de registro de temperatura (Fig. 8) é composto por uma placa Arduino Uno conectada a uma placa de montagem (base board L) que comporta até 6 módulos para os termopares do tipo K (Fig. 9). Com a placa de montagem, todas as conexões lógicas e de alimentação são implementadas internamente, não sendo necessário o uso de fios, jumpers ou protoboard para a construção do sistema. O sistema de medição foi configurado para registrar ao passo de segundo em segundo as temperaturas medidas pelos termopares com uma resolução de 0,25 °C, gerando assim um histórico de temperatura.



Figura 8 – Sistema de registro de temperatura parte externa.

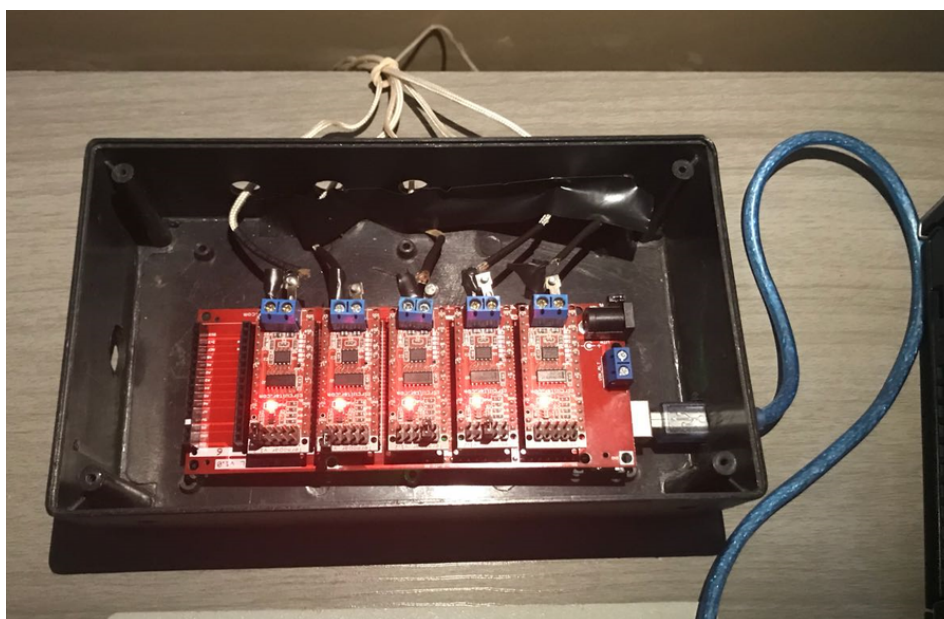


Figura 9 – Sistema de registro de temperatura parte interna.

#### 4.3.2 Tubos de ensaio dos PCMs e suporte.

Tubos de ensaio foram utilizados como recipiente para o armazenamento das ceras. Os tubos são de vidro e possuem aproximadamente o mesmo diâmetro interno de 1,445 cm. Um suporte coletivo também foi confeccionado para a manipulação e sustentação dos tubos com as ceras e o material de referência como pode ser visualizado na Figura10 .

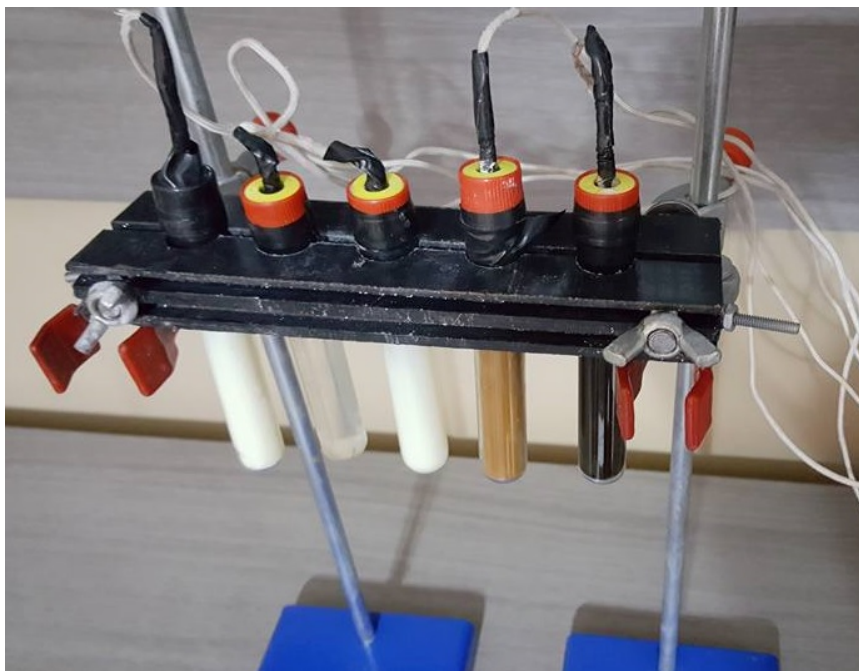


Figura 10 – Tubos de ensaio e suporte para os recipientes.

As massas respectivas de cada tubo utilizado e as massas das ceras podem ser visualizadas na Tabela 1. Os tubos foram pesados em um balança digital da marca Bel Engeneering que possui uma resolução de 0,001 g. Estes dados foram utilizado para o cálculo dos calores específicos e da entalpia de fusão dos PCMs, conforme o explanado anteriormente.

Tabela 1 – Massas dos tubos de ensaio, dos PCMs e da água.

Material	Massa do material [g] (Valor médio $\pm$ Incerteza de medição)	Massa do tubo [g] (Valor médio $\pm$ Incerteza de medição)
Água	12,627 $\pm$ 0,001	9,249 $\pm$ 0,001
Cera de palma	12,401 $\pm$ 0,001	9,749 $\pm$ 0,001
Cera de soja	11,918 $\pm$ 0,001	9,181 $\pm$ 0,001
Cera de carnaúba (3)	11,796 $\pm$ 0,001	9,468 $\pm$ 0,001
Cera de carnaúba (4)	11,694 $\pm$ 0,001	8,953 $\pm$ 0,001
Eicosano	11,113 $\pm$ 0,001	9,090 $\pm$ 0,001

No ensaio realizado para a determinação da densidade líquida e sólida dos PCMs, uma bureta graduada com resolução de 0,05 mL e tubos de ensaio menores foram utilizados conforme pode ser visualizado na Figura 11.



Figura 11 – Tubos de vidro para o ensaio da condutividade térmica.



### 4.3.3 Reservatórios de aquecimento e resfriamento

Para fundir os materiais, os tubos preenchidos de PCM foram inseridos em banhos térmicos de temperatura. As ceras de soja e de palma e a parafina eicosano possuem temperatura de fusão mais baixa do que as ceras de Carnaúba. Dessa forma, eles foram inseridos em um banho de água quente dentro de uma caixa de isopor onde a temperatura do banho térmico chegou a no máximo 70 °C.

Como os pontos de fusão das ceras de carnaúba são maiores, os tubos foram imersos em um banho de água continuamente aquecido para que as temperaturas registradas fossem elevadas acima do seu ponto de fusão. Os reservatórios podem ser visualizados na Figura 12. Para a análise dos materiais nos banhos térmicos de água, os ensaios também foram realizados dentro do reservatório de isopor.



Figura 12 – Reservatórios para os banhos térmicos de água.

### 4.3.4 Termopares

Os termopares utilizados no trabalho foram seis termopares do tipo K com comprimento de 1m e 3,2 mm de diâmetro. Durante a realização dos experimentos foi verificado que o posicionamento dos termopares dentro dos tubos de ensaio requer alguns cuidados para evitar incoerência nos resultados. A altura em que os termopares estão inseridos deve ser a mesma em cada corrida experimental para evitar possíveis alterações nos valores lidos e deve estar aproximadamente na metade do tubo para minimizar os efeitos de borda.

Uma outra fonte de erro é o contato do termopar na parede do tubo de ensaio. Nessa situação, o termopar registrará a temperatura do vidro e não a do PCM que é a desejada. A Figura 13 mostra o posicionamento dos termopares de forma que a altura dentro do tubo seja sempre a mesma e uma curvatura na ponta do termopar para evitar o registro de temperatura do tubo de vidro. Assim, é desejável que o mesmo esteja localizado aproximadamente no centro do tubo e o mais longe possível de sua parede.

Os termopares foram fixados em tampas de vedação, nas quais permaneceram rígidos possibilitando então a livre manipulação dos tubos sem alteração do posicionamento do termopar. É importante evidenciar que cada termopar deve ser utilizado apenas em um tipo específico de cera para que não haja contaminação, o que pode resultar mais uma vez em erros inadmissíveis.



Figura 13 – Posicionamento do termopar dentro do tubo de ensaio.

## 4.4 Procedimentos

### 4.4.1 Pré-operação

O diâmetro e a massa do tubo foram medidos e posteriormente eles foram identificados e preenchidos com cera. As ceras foram obtidas de diferentes formas e texturas, o que necessitou um preparo específico para cada uma. A cera de carnaúba tipo 4, que se apresentava em formato de barra, foi quebrada em pedaços pequenos para caber no recipiente. As outras apresentavam aspectos de grão e escamas, o que facilitou o procedimento de preenchimento dos tubos.



Primeiramente as ceras foram colocadas no recipiente de mudança de fase (tubos identificados) e os mesmos foram imersos em banho térmico. O banho térmico realizado para o eicosano e as ceras de palma e de soja atingiu uma temperatura em torno de 70 °C, que é superior ao ponto de fusão desses materiais.

No entanto, o banho térmico para as ceras de Carnaúba, que possuem ponto de fusão mais elevado, foi aquecido continuamente atingindo aproximadamente 95 °C. Um termopar permaneceu imerso nos banhos térmicos para leitura e controle das temperaturas.

Porções adicionais das ceras foram colocadas nos tubos, para compensar a contração do volume na sua fase sólida. É importante ressaltar que o preenchimento inicial foi realizado em camadas para evitar a formação de espaços com ar. Ressalta-se que a quantidade de cera deve ser o suficiente para ultrapassar o nível do termopar garantindo que durante solidificação do material o termopar ainda esteja em contato com a cera.

Assim que todas as ceras foram solidificadas dentro dos tubos, a determinação da massa do PCM bem como a massa da água (material de referência) foi realizada por uma balança digital. Três medições foram realizadas para a obtenção dos valores médios e suas respectivas incertezas de medição. Posteriormente, elas foram novamente fundidas para permitir o posicionamento e acomodação do termopar dentro dos tubos.

Conforme o explanado anteriormente, o posicionamento do termopar deve ser realizado com os devidos cuidados para que ele não encoste no vidro e permaneça estável com a manipulação dos tubos. Outro cuidado importante é garantir que os recipientes sejam vedados adequadamente para que não ocorra o vazamento de cera e a entrada de água nos tubos, ocasionando a contaminação dos PCMs e posterior repetição dos procedimentos de pré-operação.

Com respeito às ceras de carnaúba, um cuidado adicional foi tomado devido à sua rápida dilatação e contração volumétricas que ocasionava a quebra dos tubos de vidro. Assim, um pré-aquecimento em um banho de água de moderada temperatura foi realizado sempre havia a necessidade de fundir as ceras de carnaúba, pois caso esse procedimento não fosse realizado o tubo de vidro trincava e todo material de análise era perdido.

Também por este motivo a temperatura dos banhos térmicos de água não pôde ser tão baixa, pois no ensaio da condutividade e no ensaio realizado no banho de água fria o material deve ser imerso repentinamente no reservatório. Por fim, após seguir as orientações e o procedimento de pré-operação é possível iniciar as corridas experimentais para o ensaio da condutividade e os realizados nos três ambientes de

resfriamento.

É de suma importância evidenciar que em todos os ensaios considerados no presente trabalho, cinco corridas experimentais foram realizadas para cada análise, com o intuito de posteriormente obter a média do histórico de temperatura de cada PCM.

#### 4.4.2 Procedimentos experimentais

Inicialmente, os tubos com cera foram fixados no suporte e imersos em banho térmico com temperaturas superiores aos pontos de fusão dos materiais até atingir uma temperatura de equilíbrio com o material de referência (água). Após as amostras estarem completamente fundidas, foi dado início a coleta de dados.

Em seguida, o suporte foi retirado do banho térmico cuidadosamente e foi exposto ao ar ambiente para o processo de solidificação dos PCMs. O ensaio do eicosano no ar ambiente foi realizado em uma atmosfera resfriada, a aproximadamente 16 °C, para que fosse possível visualizar a curva de solidificação completa desse material. Já para os bioPCMs estudados, as amostras foram expostas ao ar à temperatura ambiente (aproximadamente 30°C), dado que os mesmos mudavam de fase a temperaturas mais elevadas concluindo assim o processo de solidificação.

Cabe observar que um termopar registrou tanto a temperatura do banho térmico de aquecimento quanto a temperatura do ambiente o qual os materiais foram expostos. Os ensaios da cera de palma e soja foram realizados simultaneamente, bem como para as ceras de carnaúba, dado que elas apresentavam seu processo de mudança de fase na mesma faixa de temperatura possibilitando assim a realização de menos corridas experimentais.

Por fim, o processo de solidificação evoluiu até um período determinado e assim as temperaturas foram registradas pelo data logger gerando um histórico de temperatura que posteriormente foi utilizado para a construção da curva média T-History dos PCMs.

Para os ensaios realizados no banho térmico de água quente, o reservatório de isopor foi utilizado para conservar a temperatura do banho que foi respectivamente 60 °C para as ceras de carnaúba, 35°C para a cera de soja e de palma e 31 °C para o eicosano. Todos os cuidados e orientações permaneceram para este ensaio que apenas possui o ambiente de resfriamento diferente.

Nos ensaios realizados no banho térmico de água, é importante deixar uma distância máxima entre os tubos para minimizar a troca de calor entre os tubos, pois quando eles permanecem muito próximos verificou-se que a diminuição de temperatura ocorreu mais lentamente. O que não foi observado no ar ambiente, dado

que o coeficiente de convecção natural do ar é menor do que o da água.

A temperatura do banho de água fria estava a aproximadamente 20°C para a análise da cera de palma e soja e 40°C para as ceras de carnaúba. Manter a temperatura do banho térmico de água fria foi mais complicado, o que resultou em uma maior variação de temperatura durante o experimento. Como ressaltado anteriormente, o ensaio no banho de água fria para as ceras de carnaúba não pôde ser realizado em uma temperatura mais baixa, pois o tubo de vidro trincava devido à rápida contração volumétrica dessas ceras.

O ensaio da condutividade, conforme o orientado pela metodologia T-History, também foi realizado em um banho de água fria a 19 °C para o eicosano , 20 °C para a palma e 25 °C para a soja e 40°C para as ceras de carnaúba. A temperatura inicial de cada curva foi de aproximadamente 5 °C superior a temperatura inicial do processo de mudança de fase e, quando a mesma foi finalizada, o tempo de solidificação completa do material pôde ser obtido, o que também foi orientado pelo método original. Os procedimentos experimentais e de pré-operação foram repetidos e considerados para cada corrida experimental de cada ensaio.

Os ensaios experimentais para medir a densidade líquida e sólida dos PCMs foram realizados em tubos de vidro menores (Fig.11). Ressalta-se que a medições foram realizadas três vezes para a obtenção do valor médio e sua respectiva incerteza de medição associada. Primeiramente, o volume de água que ocupava completamente o volume do tubo de vidro foi medido por meio de uma bureta graduada. Os tubos vazios utilizados para cada PCM foram pesados.

Em sequência, os tubos foram completamente preenchidos de cera líquida para a posterior pesagem e determinação da massa de PCM que ocupava o volume dos tubos já previamente determinado. Um molde de alumínio foi confeccionado para comportar o excesso de cera líquida adicionada no tubo que preencheu o espaço vazio provocado pela contração volumétrica dos PCMs em sua fase sólida. Após o uso do molde, o excesso de material foi retirado sendo possível então preencher completamente o tubo com os PCMs no estado sólido. Por fim, a massa dos sistemas foi novamente medida e assim os dados utilizados no cálculo da densidade líquida e sólida foram obtidos.

#### 4.4.3 Tratamento de dados e programação

Os cálculos e os procedimentos numéricos necessários para a determinação das propriedades termofísicas dos materiais por meio da metodologia T-History original e modificada foram programados no software Matlab, permitindo o uso de um mesmo algoritmo para a análise dos PCMs estudados no trabalho. No entanto, o algoritmo

foi alterado para a análise de cada PCM devido às particularidades observadas no comportamento térmico dos materiais.

Inicialmente, os dados são tratados no programa Excel para obter o histórico médio de temperatura e assim também determinar a incerteza de medição associada a cada ponto da curva. A incerteza total de medição é calculada considerando-se a incerteza da resolução do dispositivo, da repetitividade e da calibração. Este procedimento é realizado para a curva da água, do PCM e do ambiente de resfriamento.

Em seguida, os dados são importados para o Matlab para gerar a curva T-History dos PCMs. Um ajuste polinomial parcial da curva é realizado para ser possível definir os pontos iniciais e finais da mudança de fase dos materiais. Este procedimento foi adotado para analisar a primeira e a segunda derivada próxima a região inicial e final da mudança de fase e assim facilitar o uso de um critério para delimitar este processo, já que os pontos experimentais apresentaram pequenas variações dificultando a determinação dessa região.

Ressalta-se que o ponto de inflexão foi utilizado para determinar o final da mudança de fase dos materiais. Dessa forma o ponto cujo a segunda derivada equivale a zero, foi definido como o ponto de inflexão que caracteriza o momento em que a concavidade da curva é alterada. As derivadas foram calculadas a partir da curva obtida por meio do ajuste polinomial para a região final da mudança de fase. Posteriormente, com os pontos iniciais e finais definidos é possível especificar os limites de integração das áreas usadas para o cálculo das propriedades. O método do trapézio repetido foi usado para o cálculo das integrais.

Em seguida, a entrada de dados referentes à massa de água e do PCM, dos tubos de vidro, das suas respectivas incertezas de medição e do calor específico do tubo e da água é realizada. As Equações (4.3), (4.4) e (4.5) são utilizadas para calcular o calor específico líquido, sólido e a entalpia de fusão dos PCMs por meio da metodologia original. Para o caso em que se observa graus de sub-resfriamento na curva T-History, a entalpia de fusão é calculada pela Equação (4.6).

Após a determinação das propriedades, os erros são calculados de acordo com as referências consideradas e a propagação de incerteza é realizada conforme o apresentado no Apêndice A do presente trabalho. Em seguida os dados relativos ao ensaio da condutividade são importados para o Matlab, onde é possível também gerar a curva para este ensaio e determinar o tempo de solidificação completa do material.

A densidade líquida e sólida e suas respectivas incertezas de medição foram calculadas no Excel primeiramente para o uso posterior da densidade média na equação da condutividade térmica (Eq. 4.7). Após sua determinação, os cálculos relativos ao erro e à propagação de incertezas também são realizados. Posteriormente,

a difusividade térmica (Eq. 3.4), o coeficiente de convecção natural do ar (Eq. 4.2) e o tempo característico de resfriamento da água são determinados.

Em seguida, o método modificado também é implementado para a determinação das propriedades dos PCMs. O mesmo procedimento é novamente adotado, no entanto os pontos considerados como final da mudança de fase e as áreas utilizadas nas equações foram alteradas devido às considerações do próprio método. Assim, as Equações (4.8), (4.9) e (4.10) são usadas para calcular o calor específico, sólido, líquido e a entalpia de fusão dos PCMs. Por fim, as equações utilizadas para o cálculo da condutividade e difusividade térmica permanecem as mesmas.

Dessa forma, é possível obter por meio das duas metodologias os resultados que estão apresentados no próximo capítulo do presente trabalho. Ressalta-se que para os outros ambientes de resfriamento apenas o método original foi implementado seguindo também os procedimentos descritos anteriormente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Parafina Eicosano

A determinação das propriedades termofísicas para o n-eicosano foi primeiramente realizada por meio da modelagem matemática proposta originalmente por Yinping, Yi e Yi (1999), a qual foi apresentada e descrita na seção 4.2.1 do Capítulo 4. Como ressaltado anteriormente, os dados brutos foram tratados no programa Excel, onde foi possível calcular os valores médios para as curvas de temperatura, bem como a incerteza total de medição associada a cada ponto da curva. Posteriormente, o software Matlab foi utilizado para gerar as curvas T-History e para implementar o modelo matemático utilizado nos cálculos das propriedades termofísicas.

O estudo experimental dos PCM's analisados neste trabalho foi desenvolvido para três ambientes com taxas de resfriamento diferentes. Eles são respectivamente o ar atmosférico, um banho quente de água e um banho frio de água. Primeiramente, a análise do n-eicosano foi realizada expondo esse material ao ar a uma temperatura de aproximadamente 16 °C, pois como a temperatura de mudança de fase estava próxima à temperatura ambiente o material não solidificava completamente.

Foram realizadas cinco corridas experimentais para posterior desenvolvimento da curva T-History média. As curvas estão apresentadas na Figura 14, onde é possível verificar a consistência entre uma corrida e outra.

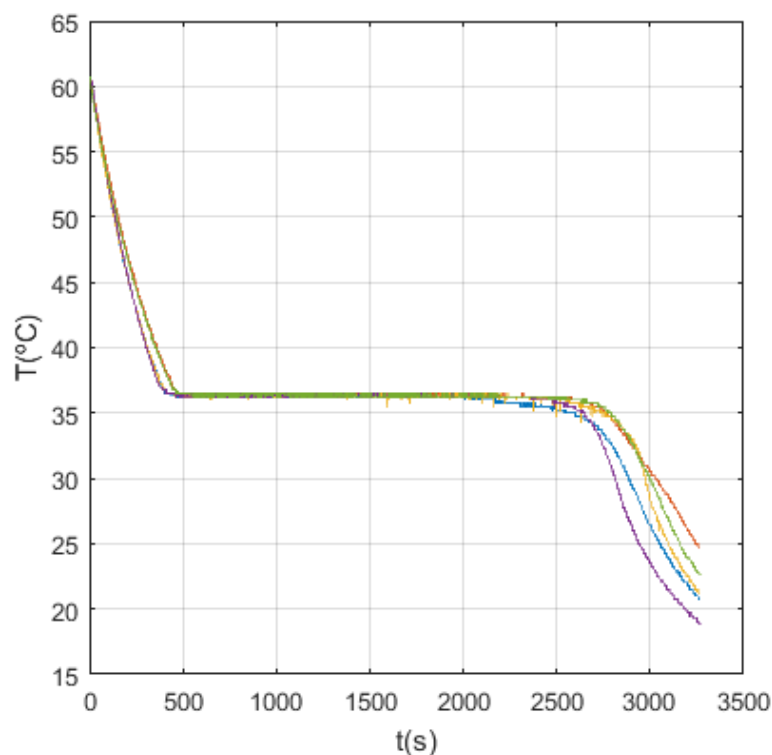


Figura 14 – Curvas experimentais do eicosano para cinco repetições (ar ambiente).

Por meio da Figura 14, verificou-se que a mudança de fase para ambos os experimentos ocorreu aproximadamente à mesma temperatura. As variações são mais perceptíveis após a mudança de fase do material, devido ao fato da temperatura atmosférica não ser constante e variar entre uma corrida e outra. Assim, a região da após a mudança de fase apresentou-se mais sensível às variações da temperatura do ambiente de exposição. A curva T-History para o n-eicosano foi gerada por meio da média das cinco curvas e está apresentada na Figura 15.

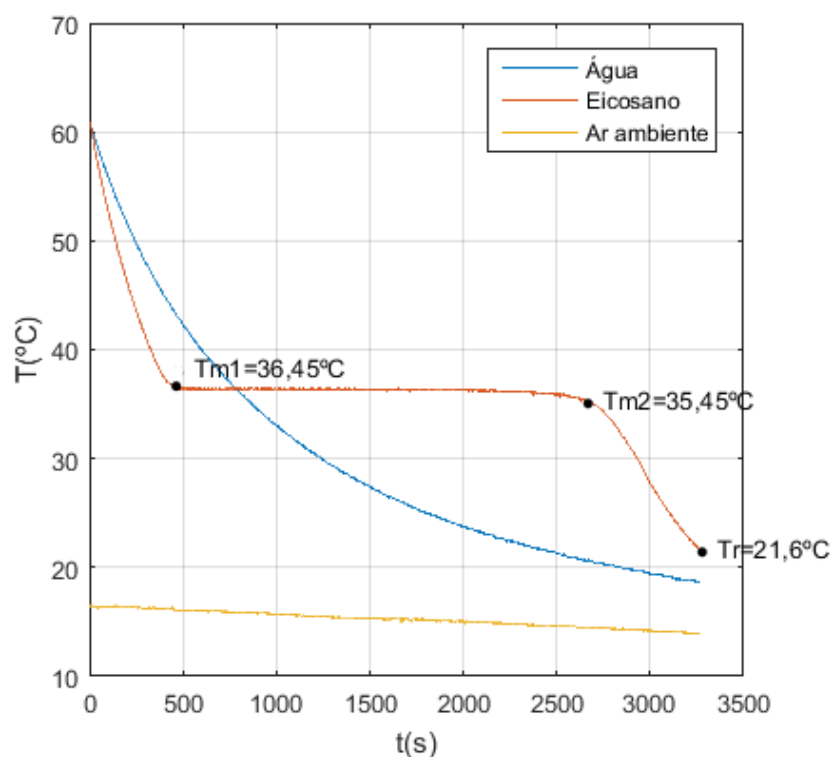


Figura 15 – Curva T-History do eicosano (ar ambiente).

A curva de temperatura do eicosano, do material de referência (água) e da atmosfera estão apresentadas na Figura 15. A mudança de fase ocorreu aproximadamente a uma temperatura constante (36,45 °C) em um patamar bem definido, como é esperado para uma substância pura e sem sub-resfriamento. Observou-se também que temperatura da atmosfera onde o n-eicosano foi exposto não permaneceu constante no decorrer do experimento.

O método T-History original é modelado para dois casos específicos, cujo primeiro é uma típica curva T-History de um PCM durante um processo de resfriamento com sub-resfriamento e segundo sem sub-resfriamento. Sendo assim, a análise para o n-eicosano foi realizada com referência ao segundo caso em que a mudança de fase ocorre aproximadamente a uma temperatura constante, apenas com uma pequena variação entre a temperatura inicial e final da mudança de fase, sem apresentar graus de sub-resfriamento. A modelagem matemática para este caso foi apresentada na seção 4.2.1 do Capítulo 4.

Um procedimento muito importante é a determinação das fronteiras entre o início e o fim da mudança de fase, pois ela afeta diretamente no resultado das áreas parciais de cada curva que são parâmetros fundamentais no cálculo das propriedades termofísicas. Yinping, Yi e Yi (1999) não apresentam em seu trabalho nenhuma especificação sobre como definir o início e o fim da mudança de fase para o caso sem



sub-resfriamento. Eles apenas têm como referência o formato da curva e adotam um procedimento visual para delimitar os limites da mudança de fase, o que é subjetivo entre um pesquisador e outro.

Neste trabalho, um critério para a definir da faixa em que ocorre a mudança de fase foi estabelecido para que a subjetividade não fosse um fator determinante e não influenciasse os resultados obtidos entre diferentes autores. O início da mudança de fase é caracterizado por uma abrupta mudança do valor da derivada quando a mesma se aproxima de zero, tornando a temperatura do material aproximadamente constante. O final da mudança de fase ocorre quando a temperatura do material atinge a diferença de 1 °C da temperatura inicial.

Como foi explanado anteriormente na seção 4.4.3, um ajuste polinomial foi realizado para ser possível calcular a derivada da curva. A Figura 16 representa o ajuste polinomial realizado para o cálculo da derivada, a qual também pode ser visualizada na Figura 17. Evidencia-se que o mesmo procedimento foi adotado para a análise das outras ceras estudadas neste trabalho.

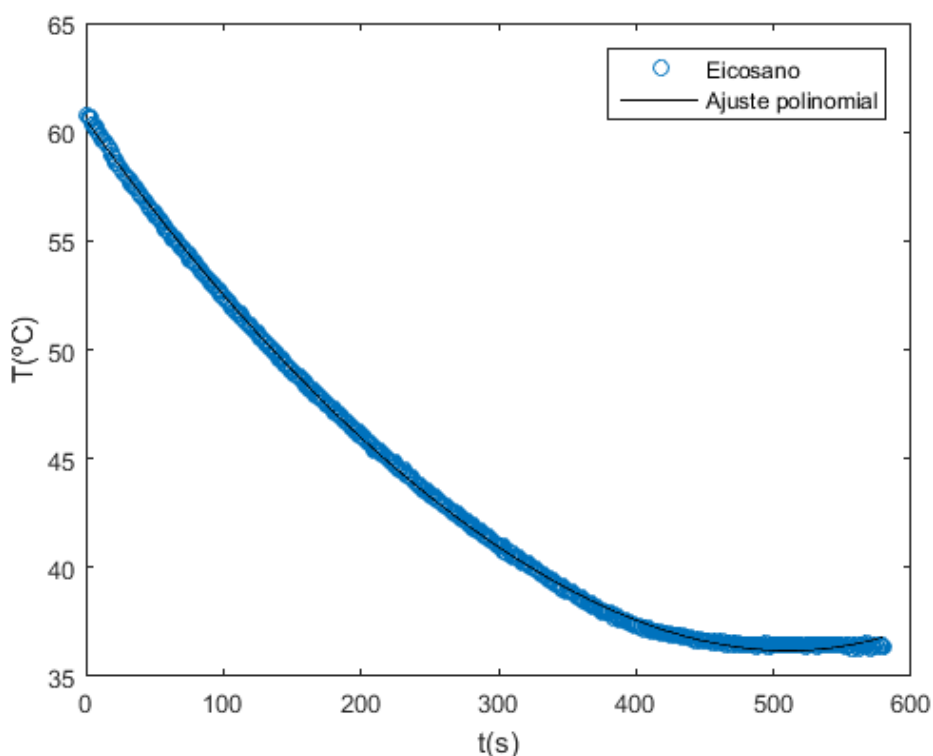


Figura 16 – Ajuste polinomial para a região inicial da mudança de fase do eicosano.

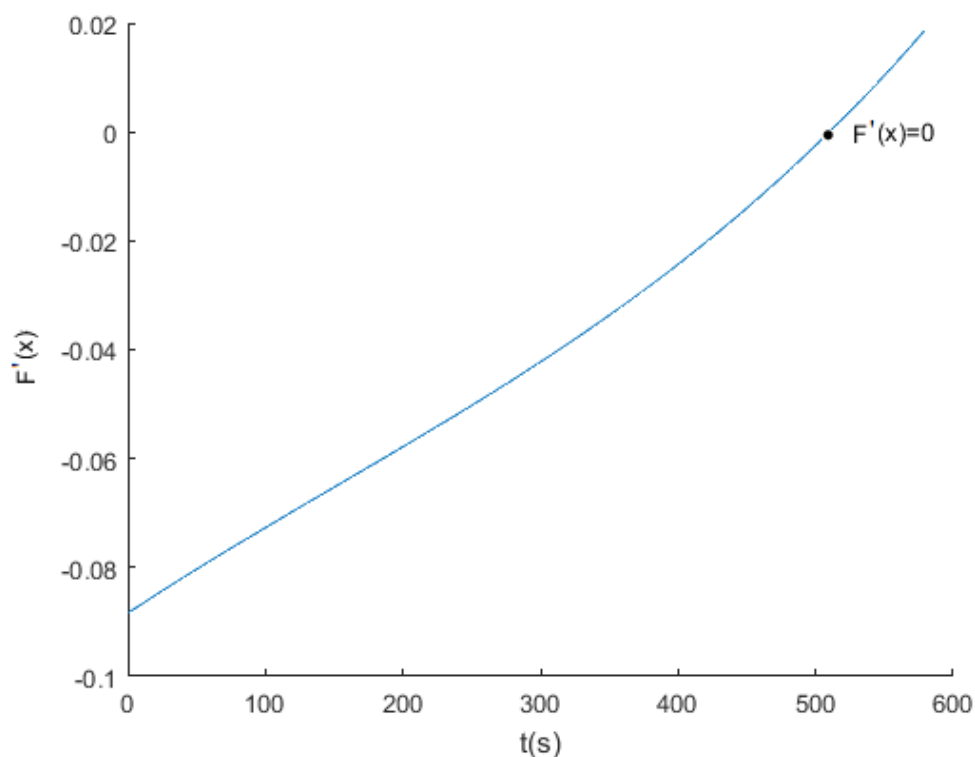


Figura 17 – Primeira derivada da região inicial da mudança de fase do eicosano.

O critério utilizado aproxima-se do critério visual, no entanto diminui a influência da subjetividade de se escolher visualmente os pontos. Na Figura 15, é possível visualizar os pontos que delimitam a região em que ocorre a mudança de fase, apresentando um grau de diferença nas temperaturas. Sugere-se que um critério mais rigoroso baseado em um modelo matemático deve ser considerado na determinação de pontos mais precisos para definir a região de mudança de fase.

Após demarcar os limites da mudança de fase do n-eicosano, a entalpia de fusão/calor latente de fusão ( $H_m$ ), o calor específico líquido ( $cp_L$ ) e sólido ( $cp_S$ ) foram calculados respectivamente por meio das Equações (4.6), (4.4) e (4.4) e estão apresentados na Tabela 2 juntamente com outras propriedades termofísicas e suas respectivas incertezas de medição. A massa do n-eicosano, a massa de água, a massa e o raio de seus respectivos tubos que são utilizadas nos cálculos do  $H_M$ ,  $cp_L$ ,  $cp_S$  e  $k_S$  estão apresentadas na Tabela 1 na seção 4.3.2 do Capítulo 4.

A metodologia experimental utilizada no cálculo da condutividade térmica é diferente da metodologia proposta para o cálculo das outras propriedades. Tanto a metodologia experimental quanto a modelagem matemática da condutividade térmica estão apresentadas na seção 4.2.1.2 do Capítulo 4. A diferença consiste no fato de que o material analisado deve ser repentinamente imerso em um banho de água fria,

conforme a orientação dos autores. Cinco corridas experimentais foram realizadas em um banho de água fria a 19 °C e assim foi possível gerar a curva média do n-eicosano para o ensaio da condutividade térmica (Fig. 18).

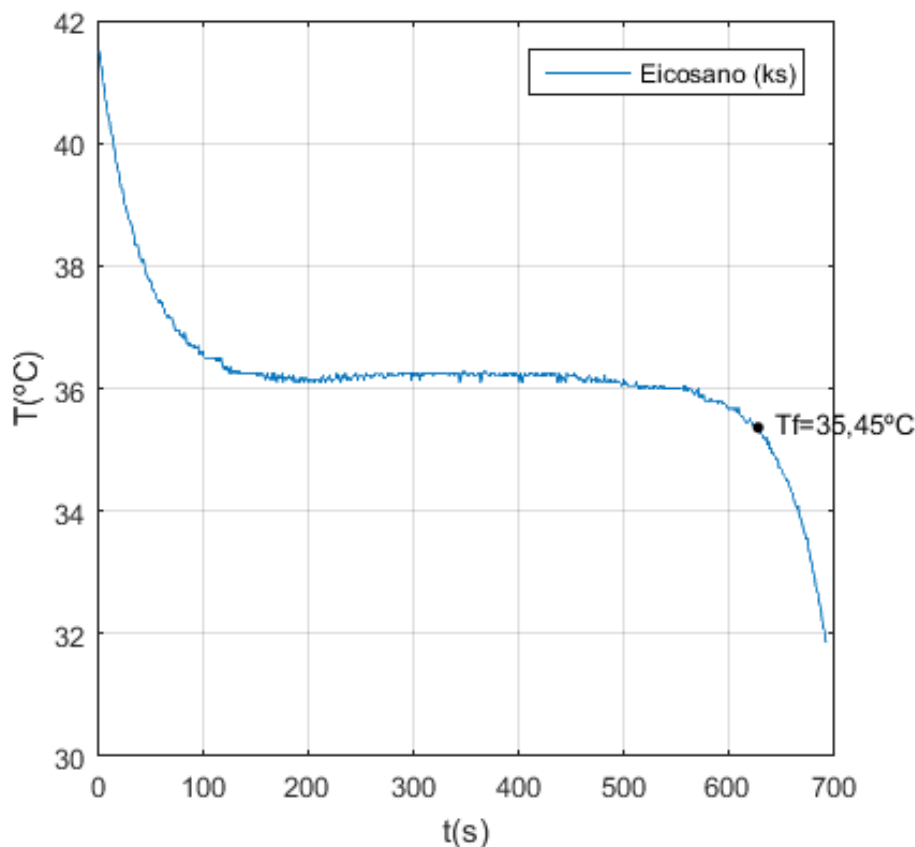


Figura 18 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para o eicosano.

A curva iniciou a uma temperatura um pouco superior à temperatura de mudança de fase do material, apresentando 5 °C de diferença, e o tempo de solidificação completa do material foi de aproximadamente 620 segundos.

É possível visualizar que a temperatura onde ocorreu a mudança de fase no teste da condutividade térmica apresentou-se ligeiramente menor do que a temperatura de mudança de fase já previamente determinada para o n-eicosano. Isso pode ser atribuído às diferenças na amostra, à incerteza do termopar e a homogeneidade do material. A influência da taxa de resfriamento sobre o formato da curva T-History será apresentada e discutida de maneira mais aprofundada posteriormente.

A condutividade térmica ( $k_S$ ) foi calculada por meio da Equação (4.7) e seu valor juntamente com sua incerteza de medição estão apresentados na Tabela 2. A densidade líquida e sólida determinada por meio dos procedimentos experimentais descritos na seção 4.4.2 do Capítulo 4, bem como a difusividade térmica do eicosano também estão presentes nesta mesma tabela.

Tabela 2 – Propriedades termofísicas do Eicosano (ar ambiente).

Propriedades termofísicas	Valor médio $\pm$ Incertezas expandida (IC 95,45%)	Valores de referência
$T_M$ [°C]	$36,45 \pm 0,26$	36,8 (E.; ACREE JR., 1991) 36,6 (LIDE, 2003) 36,6 (SHLOSINGER; BENTILLA, 1965) 38 (MEHLING; CABEZA, 2008a) 36,4 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977)
$H_M$ [kJ/kg]	$251 \pm 24$	247,3 (E.; ACREE JR., 1991) 247,3 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977) 246,5 (SHLOSINGER; BENTILLA, 1965) 283 (MEHLING; CABEZA, 2008a)
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	$2,02 \pm 0,21$	1,92 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977) 2,2 (SHLOSINGER; BENTILLA, 1965)
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	$2,54 \pm 0,26$	2,46 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977) 2,34 (SHLOSINGER; BENTILLA, 1965)
$\overline{\rho}_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$838 \pm 11$	815 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977) 856 (SHLOSINGER; BENTILLA, 1965)
$\overline{\rho}_l$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$753 \pm 10$	775 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977) 780 (SHLOSINGER; BENTILLA, 1965)
$\overline{k}_s$ [W/m·k]	$0,279 \pm 0,025$	0,150 (HUMPHRIES; GRIGGS, 1977) 0,287 (VÉLEZ; ZÁRATE, 2015) 0,266 (YARBROUGH; KUAN, 1981) 0,420 (NABIL; KHODADADI, 2012)
$\overline{\alpha}$ [m <sup>2</sup> /s]	$1,53 \cdot 10^{-7} \pm 0,18 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$ (VÉLEZ; ZÁRATE, 2015)

A Tabela 2 resume alguns valores das propriedades do eicosano que foram reportados em outros estudos, os quais estão próximos dos obtidos neste trabalho. Ressalta-se que os calores específicos e a densidade foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material e a condutividade e a difusividade térmica foram calculados como valores médios apenas para a fase sólida, dado que estas propriedades variam de acordo com a temperatura.

Os erros encontrados comparando-se os resultados deste trabalho com os valores reportados por Humphries e Griggs (1977) foram de aproximadamente 1,5%, 5,2%, 3,2%, 2,8% e 2,8% para  $H_M$ ,  $cp_S$ ,  $cp_L$ ,  $\rho_S$  e  $\rho_L$  respectivamente. Com relação a temperatura de mudança de fase uma diferença de 0,05 °C foi obtida. Assim, nota-se uma boa concordância dos resultados. Os erros são atribuídos principalmente à incerteza associada ao processo de medição e à aproximação das integrais pelo método do trapézio repetido.

Como pode ser observado, os menores erros obtidos foram com relação a temperatura de mudança de fase do eicosano, apresentando uma boa consistência e coerência entre si. Para a condutividade térmica, o erro foi de 86% o que evidenciou pouca coerência com o valor reportado por Humphries e Griggs (1977). Dessa forma, foi necessária uma busca aprofundada por trabalhos de análise específica da condutividade térmica do eicosano.

Após uma intensa pesquisa sobre o assunto, outros valores que possuem uma coerência maior com os deste trabalho foram encontrados. Vélez e Zárate (2015) analisaram em seu trabalho a condutividade e difusividade térmica do eicosano por meio da técnica hot wire (fio quente) para diferentes temperaturas do material. O trabalho verificou que a condutividade térmica do material é função da temperatura e é maior para o estado sólido do que para o líquido, existindo uma brusca variação do seu valor na faixa de temperatura em que ocorre a mudança de fase do material. Conforme os autores, isto é atribuído principalmente devido à variação da densidade do material.

Com relação ao estudo de Vélez e Zárate (2015), um desvio de aproximadamente 2,8% foi obtido para a condutividade térmica do eicosano no estado sólido, o que mostra uma maior consistência entre os resultados pois ambos estão tratando da condutividade térmica do material no mesmo estado físico da matéria. Um erro de 4,8% foi obtido com referência aos dados reportados por Yarbrough e Kuan (1981) que também avaliaram o valor da condutividade térmica do eicosano no estado sólido.

O valor de 0,150 [W/m·k] obtido por Humphries e Griggs (1977) e por outros autores, como Shlosinger e Bentilla (1965) e Vélez e Zárate (2015), é específico para o eicosano no estado líquido, o que justifica o aparecimento de valores tão distintos na literatura para sua condutividade térmica.

Consequentemente, o valor da difusividade térmica do material também varia muito entre o estado sólido e líquido pois, essa propriedade depende diretamente da condutividade térmica. No entanto, apenas os dados apresentados por Vélez e Zárate (2015) foram encontrados na literatura.

As incertezas apresentadas na Tabela 2 são as respectivas incertezas expandidas de cada propriedade. Ou seja, é a faixa dentro da qual, com uma determinada probabilidade, espera-se encontrar o valor medido. O intervalo de confiança considerado em todo trabalho foi de 95,45%, considerando-se um coeficiente t-Student igual a 2. É importante ressaltar que os erros reportados estão dentro das suas respectivas faixas de incerteza. Portanto, eles são justificados pela própria incerteza associada ao processo de medição das propriedades. Com relação aos erros, os resultados apresentam-se dentro do esperado.

Baseando-se nos dados apresentados para o eicosano, é possível concluir que o método T-History, originalmente proposto por Yinping, Yi e Yi (1999), foi adequado para a determinação das propriedades termofísicas do mesmo e sua aplicação gerou resultados consistentes com os valores reportados na literatura.

Outro ponto importante que deve ser destacado é o fato de que inicialmente o eicosano foi resfriado no ar atmosférico à temperatura ambiente, cuja taxa de resfriamento é menor do que nos banhos de água quente e água fria. Isto ocorre devido ao coeficiente de convecção natural ( $h$ ) da água ser maior do que o do ar, fazendo com que o calor seja transferido mais rapidamente.

Para caracterizar o experimento em diferentes meios de resfriamento, o tempo característico de resfriamento da água, que é o material de referência utilizado em todos os ensaios, foi calculado segundo a Equação (3.2) e o coeficiente de convecção natural foi calculado pela Equação (4.2). É possível observar que quanto menor o valor de  $t_c$  maior é a taxa de declínio da temperatura.

Assim, um baixo valor para  $t_c$  indica que o material se aproxima da temperatura ambiente em um curto espaço de tempo. O valor de  $t_c$ ,  $h$  e  $B_i$  calculado para o ensaio do eicosano exposto ao ar atmosférico foi de aproximadamente 863 segundos, 11 [W/m<sup>2</sup>·K] e 0,17 respectivamente. Para os ensaios realizados no banho de água quente e de água fria os valores para  $t_c$  foram menores, dado que o coeficiente de transferência de calor convectivo, que é maior para a água, é também inversamente proporcional ao  $t_c$ .

Na literatura, alguns autores como Mehling, Ebert e Schossig (2006), Rudtsch (2002), He, Martin e Setterwall (2004), Gmelin e Sarge (2000) e He (2004) discutem sobre a influência da taxa de resfriamento e aquecimento sobre as análises das propriedades de determinados materiais, que dependendo do seu valor pode resultar

em grandes erros na determinação das propriedades térmicas do material.

Mehling, Ebert e Schossig (2006), concluíram que os materiais de mudança de fase não podem ser estudados apenas usando padrões de medição que foram desenvolvidos para a análise de outros materiais. Devido à baixa condutividade térmica e alta entalpia de fusão destes materiais, as taxas de resfriamento recomendadas para outras classes de materiais levam a erros inadmissíveis. No entanto, se as taxas forem suficientemente baixas os erros são minimizados e uma boa precisão pode ser atingida.

Como salientado anteriormente, os materiais estudados no presente trabalho foram analisados em diferentes ambientes para avaliar justamente como a taxa de resfriamento pode influenciar tanto no formato da curva quanto nos valores encontrados para as propriedades térmicas de cada material. As Figuras 19 e 20 apresentam respectivamente as curvas obtidas nas cinco corridas experimentais e a curva T-History (média) para o eicosano resfriado em um banho de água quente a aproximadamente 30 °C.

Por meio da Figura 19 é possível observar que a mudança de fase aconteceu aproximadamente à mesma temperatura em todas corridas experimentais. As diferenças mais perceptíveis ainda se apresentaram no final da mudança de fase. Analisando a Figura 20, verifica-se que a mudança de fase ocorreu em 36,25 °C, temperatura um pouco mais baixa do que a observada no primeiro ensaio. O tempo característico de resfriamento foi de 57 segundos. Um valor também menor que já era esperado devido à alteração do meio em que o material foi exposto.

Os critérios ressaltados anteriormente para definir o início e o fim da mudança de fase também foram adotados nestas análises. A Tabela 3 apresenta tanto os resultados obtidos no ensaio reproduzido no banho de água quente quanto para o de água fria.

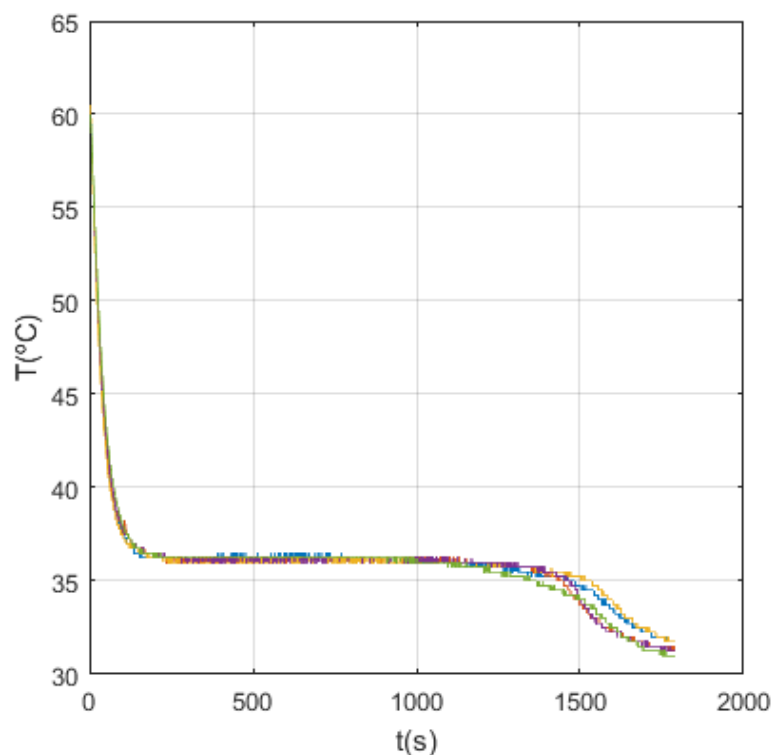


Figura 19 – Curvas experimentais do eicosano (banho de água quente a 30 °C. ).

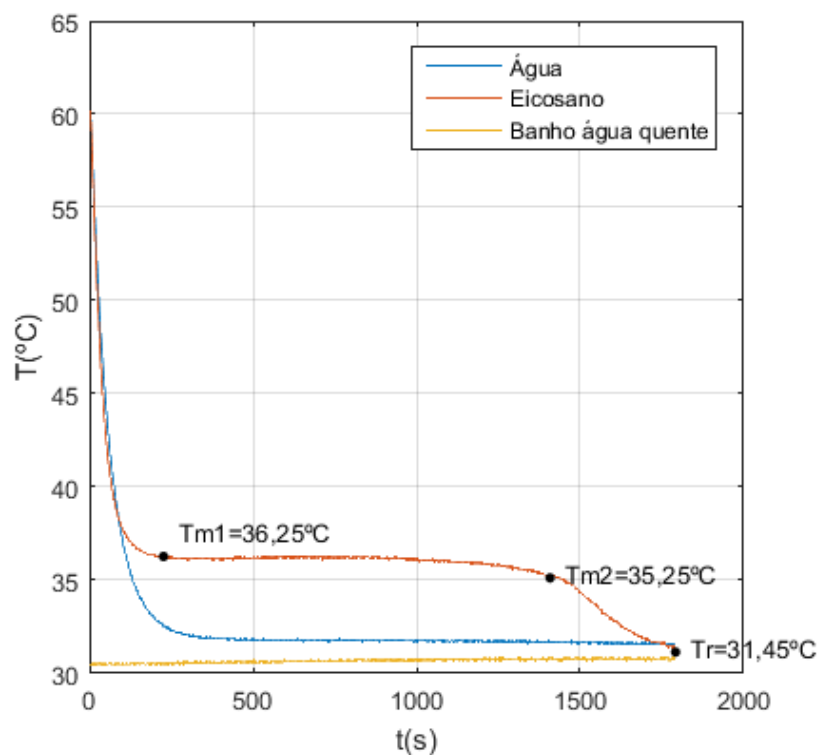


Figura 20 – Curva T-History do eicosano (banho de água quente a 30 °C. ).

O terceiro e último ensaio foi realizado em um banho de água fria a 20 °C e as



curvas obtidas podem ser visualizadas nas Figuras 21 e 22. As curvas ainda apresentaram uma boa consistência entre si e praticamente não houve alteração nem na temperatura de mudança de fase registrada nem no tempo característico de resfriamento que foram respectivamente  $36,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $50\text{ s}$ .

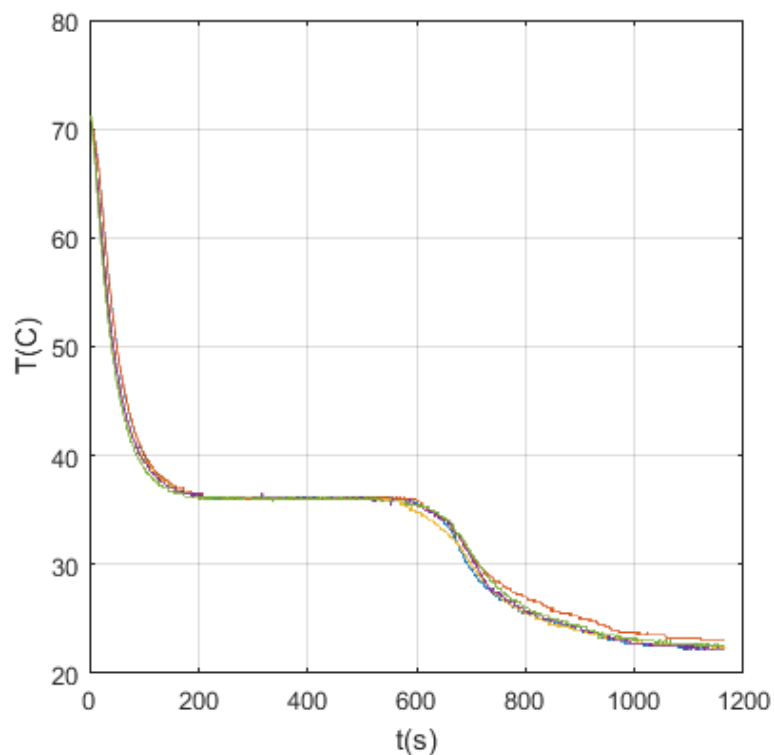


Figura 21 – Curvas experimentais do eicosano (banho de água fria a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

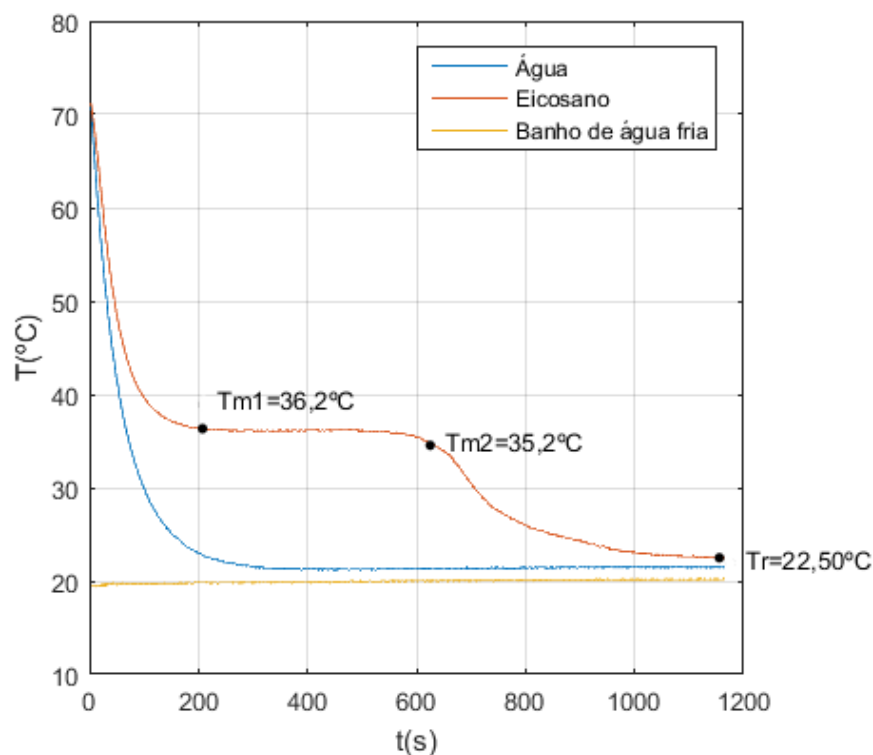


Figura 22 – Curva T-History do eicosano (banho de água fria a 20 °C).

Tabela 3 – Propriedades termofísicas do eicosano (banhos térmicos de água).

Propriedades termofísicas	Banho de água quente (30 °C)	Banho de água fria (20 °C)
$T_M$ [°C]	36,25 ± 0,26	36,20 ± 0,26
$H_M$ [kJ/kg]	536 ± 51	618 ± 59
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	1,86 ± 0,20	15, 5 ± 1,5
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	6,54 ± 0,64	12,7 ± 1,2

Por meio da Tabela 3 , é possível verificar que os valores possuem uma grande discrepância em comparação com os dados obtidos no ensaio realizado no ar atmosférico (Tab. 2) mostrando assim a influência de taxas de resfriamento sobre os valores calculados para as propriedades termofísicas.

Os erros encontrados comparando-se esses resultados (Tab. 3) também com os valores reportados por Humphries e Griggs (1977) foram respectivamente para  $cp_S$ ,  $cp_L$ , e  $H_M$  de 3%, 166% e 117% para o ensaio no banho térmico de água quente e 707%, 416% e 150% no banho térmico de água fria. A diferenças entre as temperaturas de mudança de fase também com relação a esta referência foram 0,15°C e 0,2°C. Como os erros obtidos foram inadmissíveis para estes ensaios, a condutividade térmica não foi calculada já que a mesma depende de  $cp_S$ ,  $cp_L$ ,  $H_M$  e  $T_M$ .

Os desvios encontrados entre os valores calculados para os diferentes ambientes de resfriamento também podem ser atribuídos às diferentes formas de cristalização do material para uma dada taxa de transferência de calor. Para trabalhos futuros, é sugerido a realização de um pré-tratamento para apagar a memória térmica do material e assim evitar que o material entre em processos de cristalização diferentes.

Em ambos os ensaios, os erros foram maiores para o calor específico líquido e para o calor latente de fusão do material, o que é atribuído pelo fato da água resfriar de forma mais rápida nos banhos de água e conseqüentemente também modificar a proporção entre as áreas que são utilizadas para o cálculo das propriedades. As curvas geradas para os três ambientes de resfriamento podem ser visualizadas na Figura 23.

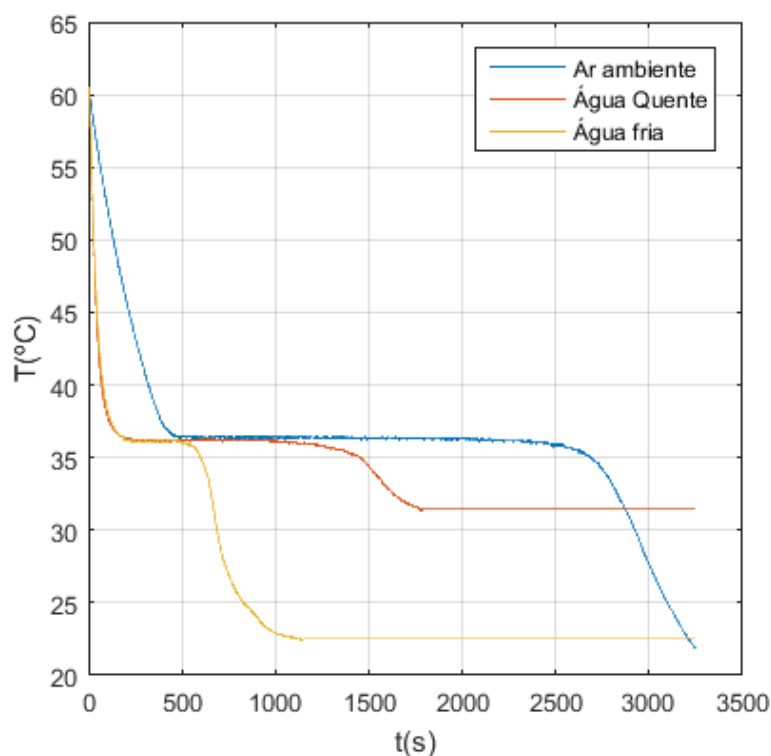


Figura 23 – Curvas T-History do eicosano para os três ambientes de resfriamento.

Observa-se que a curva do eicosano não sofreu deformações significativas, apesar de apresentar pequenas alterações na temperatura de mudança de fase que foi a única propriedade que manteve baixos erros. O que já era esperado, dado que a temperatura de mudança de fase do material deve ser a mesma independentemente da taxa de transferência de calor que o material é submetido no seu processo de aquecimento ou resfriamento.

O fator que mais contribuiu para os desvios obtidos para as outras propriedades térmicas foi a curva da água que apresentou um declínio de temperatura muito acentuado entrando em equilíbrio térmico com o meio ambiente antes do eicosano. O que não possibilitou calcular adequadamente as propriedades contribuindo para um aumento progressivo do erro em função do aumento da taxa de resfriamento. Ressalta-se que para a aplicação do método T-History é de fundamental importância que o material de referência entre em equilíbrio térmico com o meio ambiente juntamente com o material analisado, para que de fato valores consistentes possam ser determinados. O que corrobora o fato de que dados de termodinâmica devem ser obtidos lentamente.

Deste modo, é possível verificar experimentalmente que o aumento da taxa de resfriamento influencia negativamente os dados obtidos, resultando em grandes desvios e baixa precisão na determinação das propriedades termofísicas. Portanto, o uso de taxas elevadas não é adequado para a análise desses materiais por meio da metodologia T-History.

Após Yinping, Yi e Yi (1999) desenvolverem a metodologia T-History, outros autores também estudaram esse método, realizando modificações tanto na modelagem matemática como no próprio sistema de medição. Hong, Kim e Kim (2004) abordaram a modelagem matemática de maneira diferente assumindo alguns pressupostos que não foram considerados no trabalho de Yinping, Yi e Yi (1999). As principais alterações realizadas foram o uso do ponto de inflexão como o final da mudança de fase do material e a consideração do calor sensível durante a mudança de fase do material.

Para comparar os resultados obtidos e verificar qual método é mais apropriado para a determinação das propriedades termofísicas, o método T-History modificado por Hong, Kim e Kim (2004) também foi utilizado para o mesmo conjunto de dados. A descrição da metodologia proposta por Hong, Kim e Kim (2004) bem como as equações utilizadas por esse método estão apresentadas na seção 4.2.2 do Capítulo 4 do presente trabalho. Os resultados obtidos por meio da aplicação deste método estão apresentados na Tabela 4 juntamente com os dados obtidos por meio da metodologia original para efeitos de comparação.

Tabela 4 – Propriedades termofísicas do eicosano (método original e modificado).

Propriedades termofísicas	Método original	Método modificado
$T_M$ [°C]	36,45 ± 0,26	36,45 ± 0,26
$H_M$ [kJ/kg]	251 ± 24	226 ± 33
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	2,02 ± 0,21	1,42 ± 0,16
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	2,54 ± 0,26	2,87 ± 0,29
$\overline{k}_s$ [W/m·K]	0,279 ± 0,025	0,222 ± 0,029
$\overline{\alpha}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,53 · 10 <sup>-7</sup> ± 0,18 · 10 <sup>-7</sup>	1,30 · 10 <sup>-7</sup> ± 0,20 · 10 <sup>-7</sup>

É importante destacar que o método modificado foi aplicado apenas para o ensaio realizado no ar atmosférico, o qual apresentou os menores erros e mostrou ser o mais apropriado devido a sua baixa taxa de resfriamento. As alterações realizadas nesta análise foram a utilização do ponto de inflexão como final da mudança de fase e o uso das Equações (4.8), (4.9) e (4.10) para calcular o valor das propriedades.

Por meio da Tabela 4, observa-se que em geral os valores não apresentaram uma discrepância significativa, sendo que a maioria dos desvios estão dentro das incertezas associadas a cada propriedade. Os erros são de aproximadamente 9%, 26%, 17% e 23% para respectivamente  $H_M$ ,  $cp_s$ ,  $cp_L$  e  $k_s$  calculados pelo método modificado quando comparados com os valores de referência de Humphries e Griggs (1977) para  $T_M$ ,  $H_M$ ,  $cp_s$ ,  $cp_L$  e Vélez e Zárate (2015) para  $k_s$ .

Todos os desvios aumentaram, exceto o desvio referente a temperatura de mudança de fase que é a mesma em ambas as análises. Dessa forma, a utilização do método modificado resultou em erros maiores, tornando-se menos adequado para a análise do eicosano do que o método original.

Isto é justificado pelo fato de que Jinping, Yi e Yi (1999) desenvolveram sua modelagem matemática para materiais que possuem uma mudança de fase bem definida e aproximadamente constante. Hong, Kim e Kim (2004) especificaram que sua

metodologia deve ser aplicada a materiais que apresentam uma diminuição gradual de temperatura na região de mudança de fase e que este é o principal fator que dificulta a determinação do seu fim. Assim, o método modificado torna-se mais apropriado para materiais em que o efeito do calor sensível é dominante na mudança de fase.

O fato de que para alguns materiais a temperatura tende a diminuir continuamente nesta região, exigiu dos autores o estabelecimento de um critério para delimitá-la, indicando que o método original pode não ser adequado para a análise de determinados PCMs. Ele deve ser aplicado para obter as propriedades termofísicas apenas quando a temperatura de mudança de fase permanece aproximadamente constante. O que conseqüentemente o torna mais apropriado para o estudo do eicosano e justifica os baixos erros obtidos com a aplicação deste método.

A ceras vegetais estudadas no presente trabalho também foram caracterizadas por meio das duas metodologias e para os três ambientes de resfriamento conforme será apresentado nas próximas seções. Por falta de dados reportados na literatura sobre as suas propriedades termofísicas, não foi possível fazer comparações e nem determinar os erros associados para todas as propriedades calculadas. Contudo, tanto a metodologia envolvida quanto o aparato experimental foram validados por meio da análise do eicosano.

## **5.2 Cera de Palma**

O estudo experimental da cera de palma foi primeiramente desenvolvido expondo este material ao ar a uma temperatura de aproximadamente 30 °C. Foram realizadas cinco corridas experimentais (Fig. 24) as quais foram usadas para obter a curva T- History média para a cera de palma (Fig. 25).

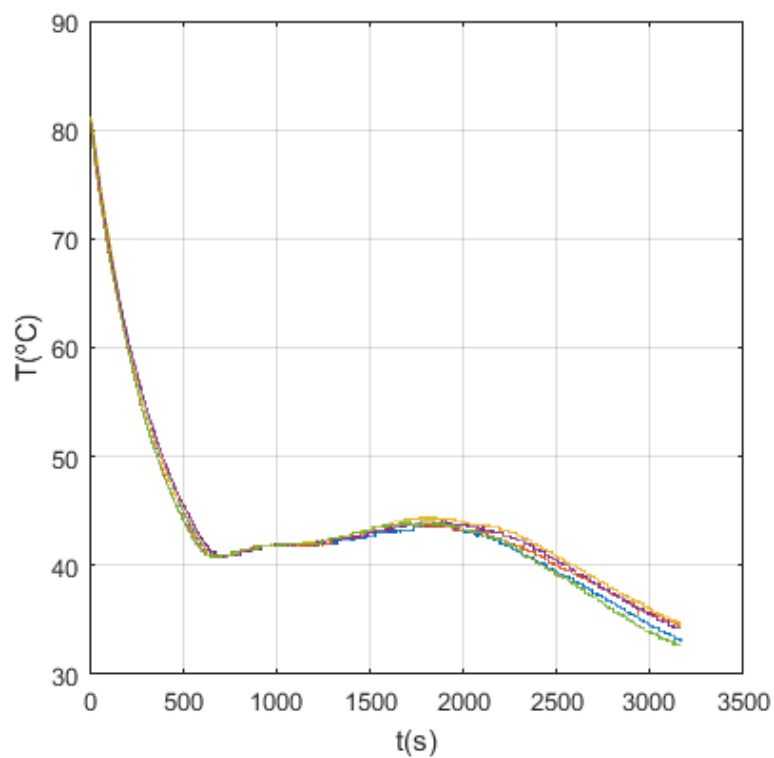


Figura 24 – Curvas experimentais da cera de palma (ar ambiente).

Na Figura 24 é possível observar que as curvas apresentam características similares entre uma corrida experimental e outra. Novamente as variações entre as curvas são mais perceptíveis no final da mudança de fase, gerando assim uma incerteza de medição maior para essa região.

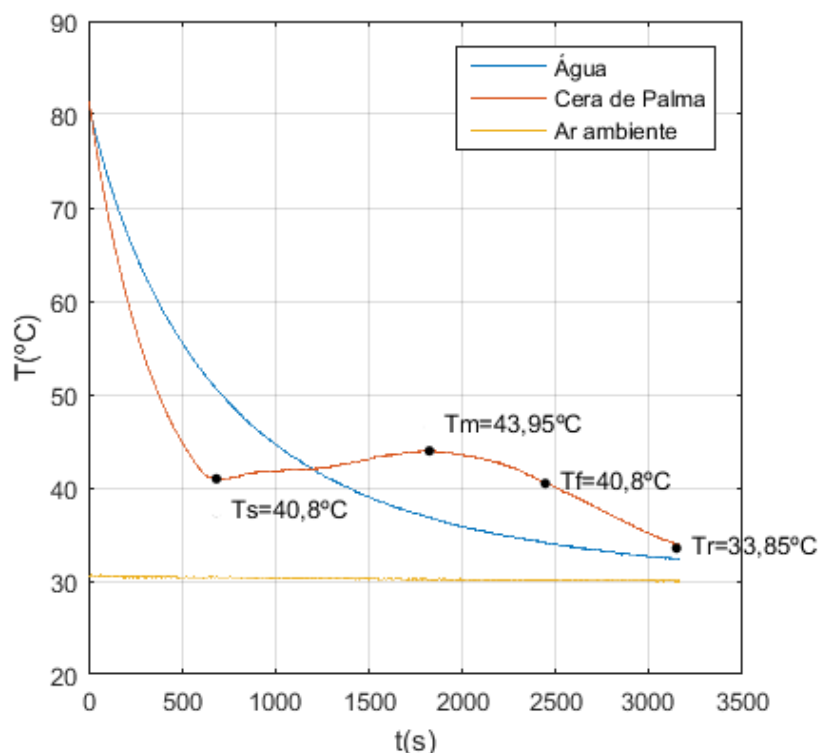


Figura 25 – Curva T-History da cera de palma (ar ambiente).

A Figura 25 apresenta a curva T-History da cera de palma bem como as curvas de temperatura do material de referência e do ambiente de resfriamento. Por meio desta curva, é possível notar que a cera de palma apresentou o fenômeno do sub-resfriamento que atingiu uma temperatura de sub-resfriamento ( $T_S$ ) igual a  $40,8\text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura de mudança de fase foi igual a  $43,95\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentando então  $3,15\text{ }^\circ\text{C}$  de sub-resfriamento. A temperatura atmosférica permaneceu aproximadamente constante durante todo o experimento.

Ressalta-se que as ceras vegetais estudadas neste trabalho são misturas e, portanto, mudam de estado físico em faixas de temperaturas e não em um valor fixo, conforme pode ser observado na Figura 25, que não apresenta um patamar de mudança de fase bem definido como ocorre para o n-eicosano.

O tempo característico de resfriamento ( $t_c$ ) da água, o coeficiente de transferência de calor convectivo ( $h$ ) e o número de Biot ( $B_i$ ) para o ensaio da cera de palma resfriada no ar atmosférico foram de aproximadamente 684 segundos,  $13\text{ [W/m}^2\cdot\text{k]}$  e 0,3. Eles foram calculados por meio das Equações (3.2) e (4.2). Para os ensaios realizados nos banhos térmicos de água, os valores encontrados para  $t_c$  foram menores uma vez que  $h$  é maior para a água. O ensaio realizado para cera de palma apresentou o maior tempo característico de resfriamento, apresentando assim uma menor taxa de declínio de temperatura.



Conforme já evidenciado anteriormente, o método T-History original é modelado de forma diferente para os casos que apresentam o sub-resfriamento. Deste modo, a análise para a cera de palma foi realizada conforme o explanado na seção 4.2.1 utilizando-se Equações (4.3),(4.4) e (4.5). Para esta análise, a delimitação da região onde ocorre a mudança de fase segue as orientações do método original, no qual a temperatura de sub-resfriamento, quando atingida novamente após o início da mudança de fase, marca o final da solidificação do material. Assim o final da mudança de fase é caracterizada pelo valor da temperatura de sub-resfriamento  $T_S$ .

Para a determinação da condutividade térmica, a cera de palma, após atingir uma temperatura ligeiramente superior à sua temperatura de mudança de fase, foi repentinamente imersa em um banho de água fria à 20 °C. Cinco corridas experimentais também foram realizadas e assim foi possível gerar a curva para o ensaio da condutividade térmica (Fig.26). O tempo de solidificação completa do material foi de aproximadamente 480 segundos.

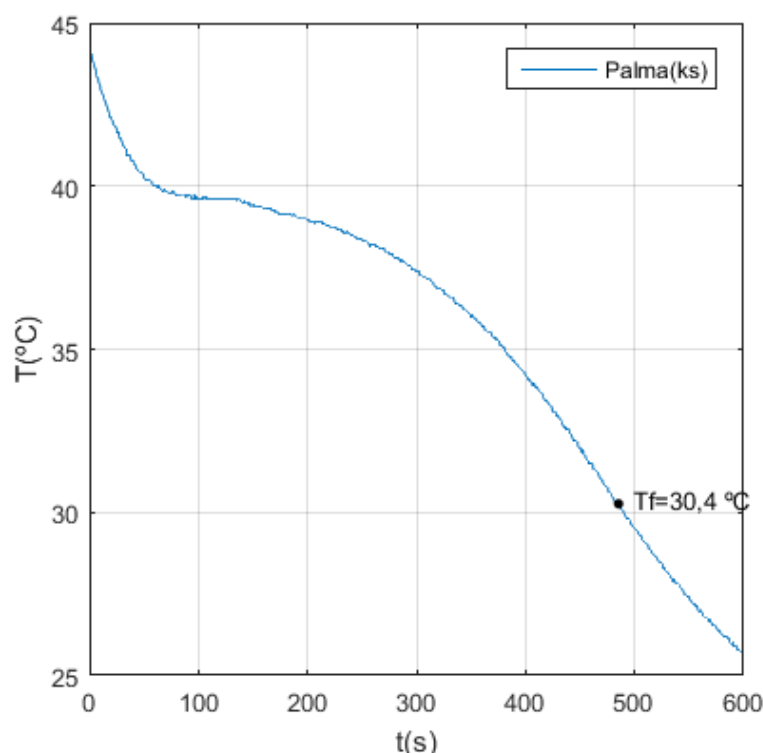


Figura 26 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de palma.

Evidencia-se que o ponto escolhido para a solidificação completa do material foi o ponto de inflexão  $T_F$ , pois a taxa de resfriamento deste ensaio influenciou o formato da curva. Posteriormente, a análise desta influência será discutida.

Após demarcar os limites da região da mudança de fase da cera de palma, o calor latente de fusão ( $H_m$ ), a temperatura de mudança de fase ( $T_M$ ), o calor específico

líquido ( $cp_L$ ) e sólido ( $cp_S$ ) foram calculados. A determinação das propriedades termofísicas para a cera de palma foi primeiramente realizada por meio do método proposto por Yinping, Yi e Yi (1999) e posteriormente por meio do método modificado de Hong, Kim e Kim (2004).

A condutividade térmica foi calculada também para ambos os métodos, pois ela depende do calor latente, do calor específico líquido e sólido do material que foram distintos na aplicação de cada um. A equação utilizada para o cálculo dessa propriedade foi a Equação (4.10). Conforme descrito no método de Hong et al. (2004), o final da mudança de fase foi alterado para o ponto de inflexão da curva e o calor sensível também foi considerado durante o processo de solidificação. Assim, as Equações (4.7), (4.8) e (4.9) foram utilizadas respectivamente para o método original e o método modificado para o mesmo conjunto de dados.

Os resultados obtidos pelas duas metodologias estão expostos na Tabela 5 juntamente com suas respectivas incertezas de medição. Como a densidade líquida e sólida do material foi obtida pelo mesmo procedimento experimental, optou-se por apresentá-las apenas uma vez. Os dados relativos às massas dos materiais e dos tubos que são utilizados nos cálculos das propriedades estão reunidos na Tabela 1 do Capítulo 4.

Tabela 5 – Propriedades termofísicas da cera de palma (método original e modificado).

<b>Propriedades termofísicas</b>	<b>Método original (Valor médio ± Incertezas expandida)</b>	<b>Método modificado (Valor médio ± Incertezas expandida)</b>
$T_M$ [°C]	43,95 ± 0,22	43,95 ± 0,22
$H_M$ [kJ/kg]	133 ± 12	113 ± 29
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	2,76 ± 0,27	2,26 ± 0,22
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	2,00 ± 0,20	2,24 ± 0,22
$\overline{k}_s$ [W/m·K]	0,193 ± 0,013	0,297 ± 0,053
$\overline{\alpha}$ [m <sup>2</sup> /s]	$9,06 \cdot 10^{-8} \pm 0,89 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-7} \pm 0,28 \cdot 10^{-7}$
$\overline{\rho}_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	924 ± 13	—————
$\overline{\rho}_l$ [kg/m <sup>3</sup> ]	870 ± 12	—————

Ressalta-se que os calores específicos e a densidade foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material e a condutividade e a difusividade térmica foram calculados como valores médios apenas para a fase sólida, dado que estas propriedades variam de acordo com a temperatura. Nota-se uma discrepância considerável entre os resultados, com desvios de aproximadamente 15%, 18%, 12% e 54% para  $H_M$ ,  $\overline{cp}_s$ ,  $\overline{cp}_l$ , e  $\overline{k}_s$  respectivamente com relação ao método original. Estes desvios estão fora da faixa de incerteza e são atribuídos principalmente pela diferente metodologia de análise aplicada.

Conforme Powers, Craig e Peiyton (1969) analisaram em seu trabalho, os valores encontrados para o calor latente para diferentes lotes de ceras do mesmo tipo indicaram uma variação significativa na composição, o que dependendo da origem da amostra analisada resulta em diferentes valores para as propriedades térmicas das ceras. Eles também concluíram que, em comparação com ceras parafínicas, a cera

vegetal estudada possui o menor grau de pureza que pode influenciar também os resultados obtidos.

Em conformidade com a ficha de especificação técnica da cera de palma (Anexo 1), a faixa encontrada para a temperatura de fusão foi de 50 a 62 °C pelo método ASTM D-127, cujo método é específico para ceras parafínicas. Assim, a diferença entre o intervalo do laudo e o obtido neste trabalho pode ser atribuído a análise de amostras de diferentes lotes e ao uso de uma metodologia específica para ceras parafínicas.

Como os dados referentes às propriedades da cera de palma são pouco encontrados na literatura, optou-se por apresentar também os dados sobre o óleo de palma hidrogenado. Rezaei, Wang e Johnson (2002) mencionaram uma mudança de fase faixa de 20 a 40 °C para o óleo de palma parcialmente hidrogenado e Nassu e Gonçalves (1994) apontaram uma temperatura de fusão de 44,8°C e calor latente de aproximadamente 122 kJ/kg.

Especificamente para a cera de palma analisada em seu trabalho, Fort et al. (2015) reportaram um valor de 55,45 °C e 166,8 kJ/kg respectivamente para a temperatura de mudança de fase e o calor latente, resultando assim em um erro de aproximadamente 25% e 48% para a entalpia de fusão com relação aos dados obtidos neste trabalho pelo método original e modificado respectivamente. Novamente, ressalta-se que esses desvios podem ser atribuídos devido ao grau de impureza e a composição de cada amostra que pode variar de um lote para outro e entre fabricantes. Dessa forma não é possível determinar qual é o método mais apropriado, devido à falta de dados reportados na literatura acerca das propriedades termofísicas da cera de palma.

Outros métodos de análise como o de Marín et al. (2003) que usam gráficos de entalpia versus temperatura para determinação da região da mudança de fase e, podem ser utilizados para a obtenção e comparação de mais resultados. Apesar do DSC não ser apropriado para a análise de materiais de mudança de fase, devido ao uso de pequenas amostras e altas taxas de resfriamento, a sua aplicação seria uma boa opção para confrontar os resultados obtidos neste trabalho.

É importante salientar que o método proposto por Hong, Kim e Kim (2004) foi desenvolvido justamente para analisar os materiais que apresentam uma diminuição gradual de temperatura na região de mudança de fase como é o caso da cera de palma, o que o torna possivelmente mais adequado para a determinação das propriedades desse material.

Os valores obtidos para a condutividade térmica foram os mais discrepantes, pois seu cálculo envolveu os resultados obtidos para  $H_M$ ,  $cp_S$  e  $cp_L$  acumulando seus desvios. No entanto, permaneceram de acordo com os baixos valores reportados na literatura para PCMs orgânicos.

O método modificado foi aplicado apenas para o ensaio realizado no ar ambiente, uma vez que altas taxas de resfriamento influenciam os resultados, como foi apresentado para o eicosano. Com respeito aos ensaios realizados nos outros ambientes de resfriamento, as análises foram desenvolvidas por meio da metodologia original. As curvas obtidas nas corridas experimentais e a curva T-History (média) da cera de palma resfriado no banho de água quente a 35 °C são mostradas nas Figuras 27 e 28.

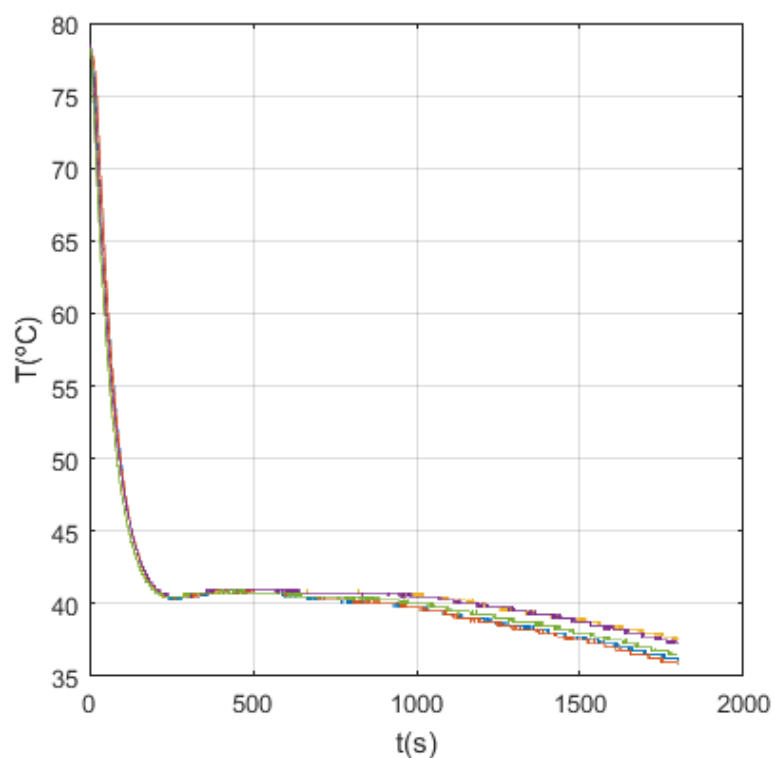


Figura 27 – Curvas experimentais da cera de palma (banho de água quente 35 °C).

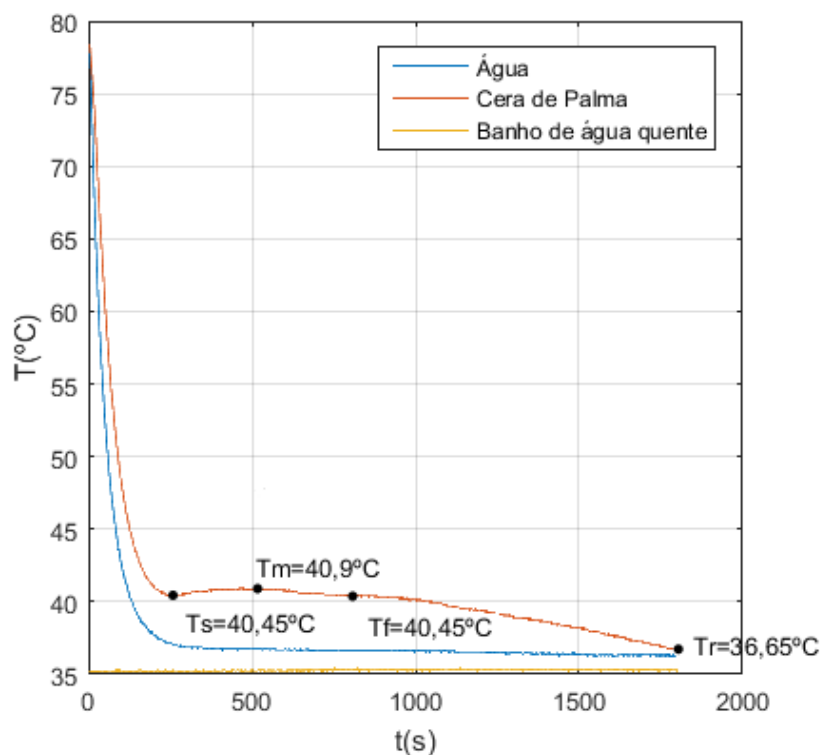


Figura 28 – Curva T-History da cera de palma (banho de água quente 35 °C).

Verifica-se que a mudança de fase ocorreu aproximadamente a mesma temperatura em todas as corridas experimentais (Fig.27), mostrando uma boa similaridade. Observa-se também na Figura 28, que o ponto de sub-resfriamento e a temperatura de mudança de fase foram menores, atingindo apenas 0,45 °C de sub-resfriamento. O tempo característico de resfriamento da água para este ensaio foi de aproximadamente 48 segundos, o que já era esperado devido ao banho de água.

O ponto de sub-resfriamento também foi utilizado como critério para definir o início e o fim da mudança de fase. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para ambos os ensaios realizados em banho térmico de água. O último ensaio foi realizado em um banho de água fria a 20 °C, e as curvas obtidas podem ser visualizadas nas Figuras 29 e 30. A similaridade entre as curvas das cinco corridas experimentais ainda se mostrou presente, no entanto a curva sofreu deformações significativas quando comparadas com as curvas gerada resfriando a cera no ar ambiente (Fig. 25).

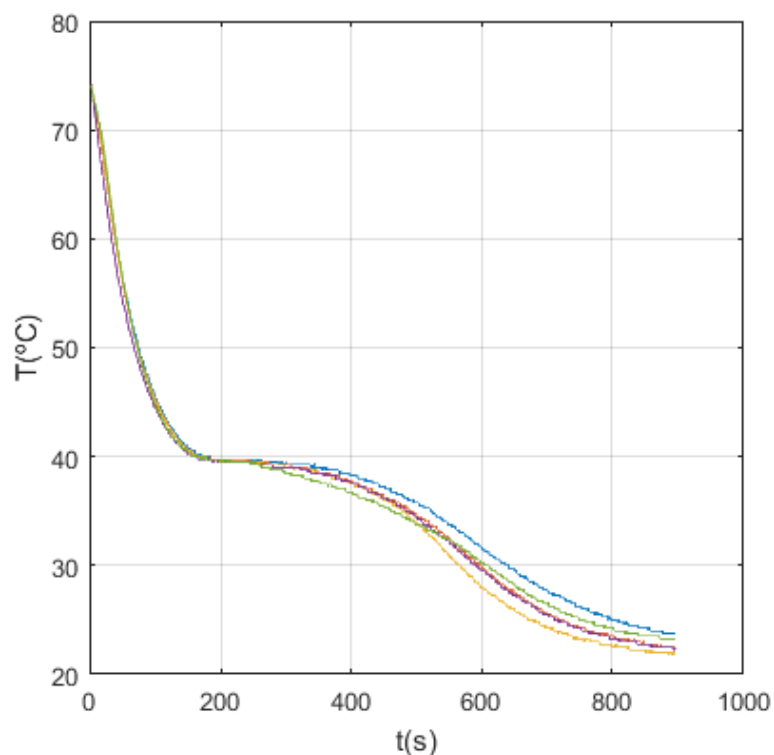


Figura 29 – Curvas experimentais da cera de palma (banho de água fria a 20 °C).

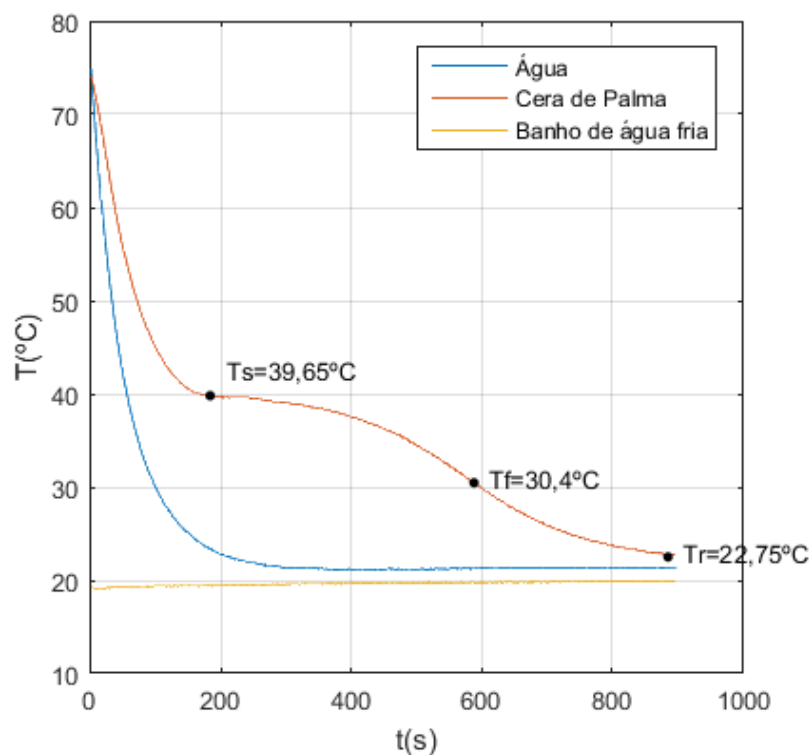


Figura 30 – Curva T-History da cera de palma (banho de água fria a 20 °C).

A alteração mais visível foi o desaparecimento do fenômeno do sub-resfriamento

e a diminuição da temperatura de mudança de fase que caiu para 39,65 °C. Segundo Hong et. al (2004) menciona em seu trabalho, os graus de sub-resfriamento podem ser modificados por meio de alterações realizadas na taxa de resfriamento, pureza e vibração do material e que o ponto de inflexão da curva deve ser considerado como o fim da mudança de fase. O que claramente pode ser observado para este ensaio, onde este fenômeno não é mais encontrado.

Dessa forma, o ponto de inflexão foi definido como o final da mudança de fase ( $T_{m,2}$ ) conforme pode ser observado na Figura 30. O tempo característico de resfriamento foi de aproximadamente 51 segundos.

Tabela 6 – Propriedades termofísicas da cera de palma (banhos térmicos de água).

Propriedades termofísicas	Banho de água quente (35 °C)	Banho de água fria (20 °C)
$T_M$ [°C]	40,90 ± 0,22	39,65 ± 0,26
$H_M$ [kJ/kg]	241 ± 21	564 ± 50
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	11,0 ± 1,0	6,00 ± 0,56
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	8,09 ± 0,74	13,8 ± 1,2

Por meio da Tabela 6 é possível observar que os valores apresentados para os banhos térmicos de água possuem uma grande disparidade entre si e entre os resultados obtidos para o ar ambiente, o que era esperado devido às perceptíveis alterações das curvas. Em geral, as maiores diferenças foram alcançadas para o ensaio realizado no banho térmico água fria. O maior desvio foi de aproximadamente 590% para o calor específico líquido obtido no banho de água fria com relação ao valor obtido aplicando-se o método original, o que evidencia o quanto altas taxas interferem no valor propriedades termofísicas calculadas.

Também para a cera de palma, o fator que mais contribuiu para as diferenças encontradas entres os ensaios realizados foi a curva da água que apresentou um declínio de temperatura muito acentuado entrando em equilíbrio térmico com o meio ambiente o antes do PCM analisado. O que não possibilitou calcular adequadamente as propriedades contribuindo para um aumento progressivo do erro em função do aumento da taxa de resfriamento.



Ressalta-se que os dados obtidos para o eicosano não foram tão distintos, pois sua curva não apresentou grandes modificações. O que é atribuído ao fato do eicosano ser um material puro e menos sensível às variações das taxas de resfriamento. Portanto, o aumento da taxa de resfriamento também comprometeu a precisão dos resultados obtidos para a cera de palma em outros ambientes de resfriamento, comprovando que o uso de taxas elevadas não é adequado para a análise desse material por meio da metodologia T-History.

As curvas geradas para os três ambientes de resfriamento podem ser visualizadas em conjunto na Figura 31 onde pode ser observado que, mesmo a curva sofrendo alterações em seu formato, o início da mudança de fase ocorre aproximadamente a mesma temperatura para os três ensaios.

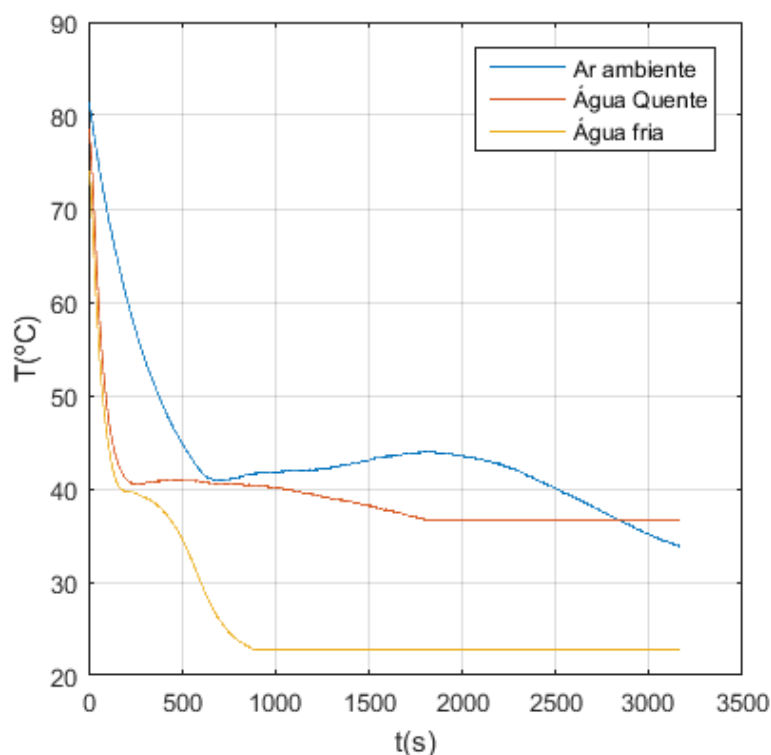


Figura 31 – Curvas T-History da cera de palma para os três ambientes de resfriamento.

### 5.3 Cera de Soja

A cera de soja foi inicialmente estudada tendo como ambiente de resfriamento o ar atmosférico a 30 °C. As curvas obtidas para as cinco corridas experimentais bem como a curva T-History da cera de soja estão apresentadas nas Figuras 32 e 33.

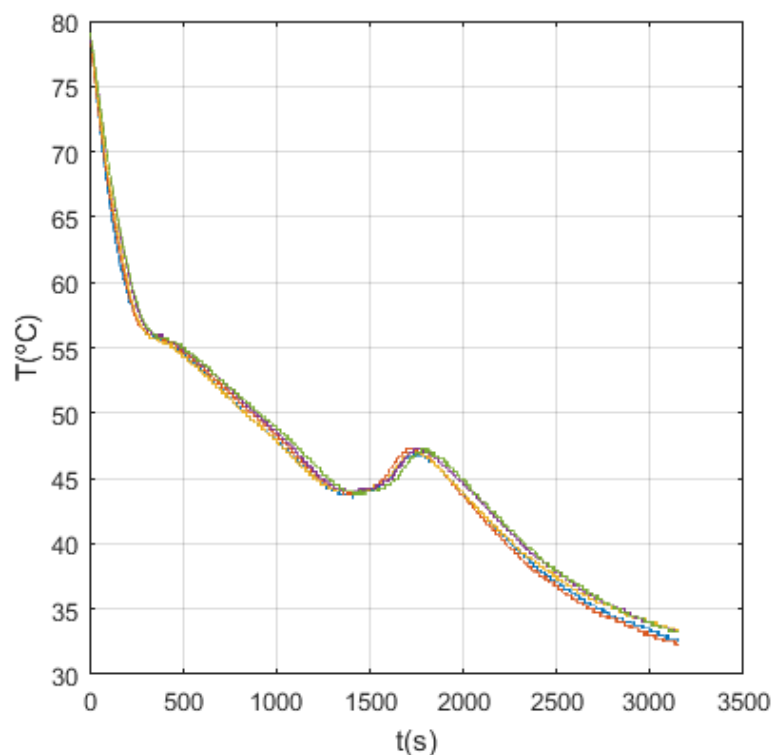


Figura 32 – Curvas experimentais da cera de soja (ar ambiente).

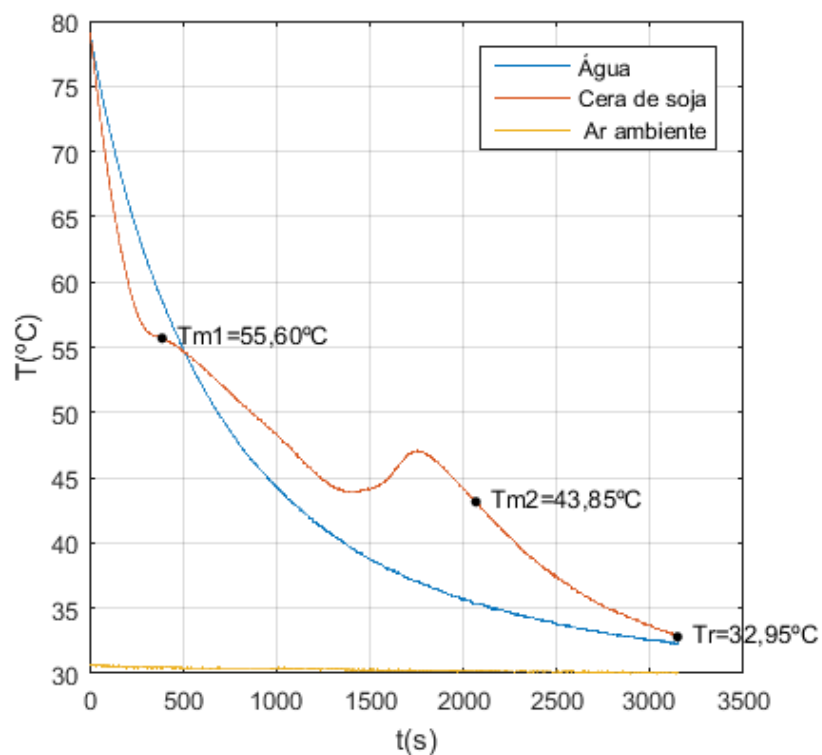


Figura 33 – Curva T-History da cera de soja (ar ambiente).

Observa-se na Figura 32, que as curvas apresentaram uma boa similaridade

entre as corridas experimentais. A cera de soja também apresentou o fenômeno do sub-resfriamento no final da sua mudança de fase, que atingiu uma temperatura de 43,85 °C com 3,25°C de sub-resfriamento. Por também ser uma mistura, a mudança de fase da cera de soja ocorreu em uma faixa de temperatura de 55,6 °C a 43,85°C, não apresentando um patamar bem definido. O tempo característico de resfriamento ( $t_c$ ) da água, o coeficiente de transferência de calor convectivo ( $h$ ) e o número de Biot ( $B_i$ ) para o ensaio da cera de soja resfriada no ar atmosférico foram de aproximadamente 652 segundos, 12 [W/m<sup>2</sup>·k] e 0,16.

O ensaio da condutividade térmica foi realizado em um banho térmico de água fria a 25 °C e o tempo de solidificação completa do material foi de aproximadamente 260 segundos onde a temperatura do material atingiu novamente o valor de 43,85 °C. A curva média para o ensaio da condutividade obtida por meio das cinco corridas experimentais está apresentada na Figura 34.

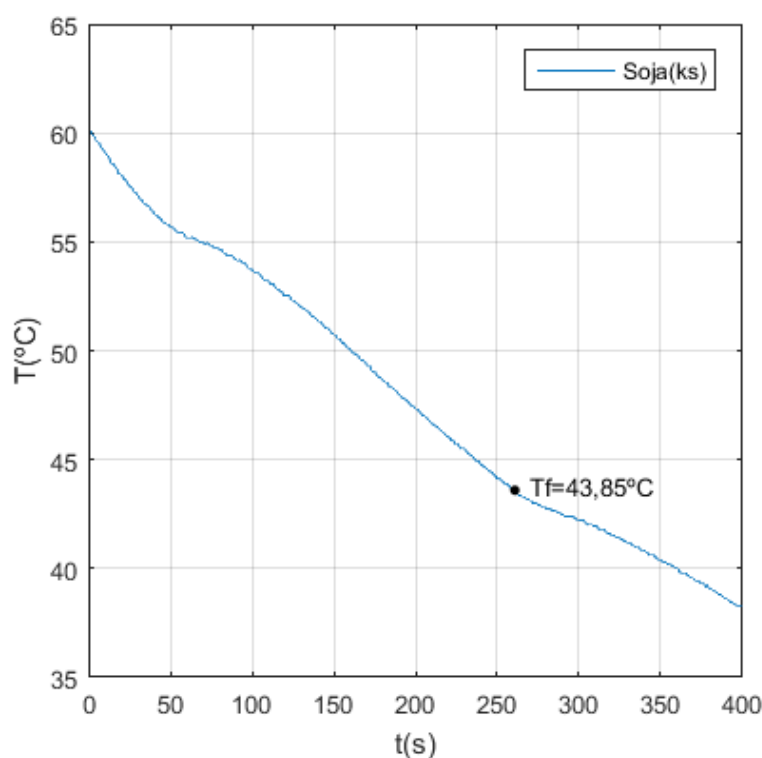


Figura 34 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de soja.

É possível observar na Figura 34 que a curva sofreu grandes alterações em seu formato devido o uso de uma taxa de resfriamento maior neste ensaio, o que será discutido de forma aprofundada mais adiante.

O cálculo das propriedades termofísicas da cera de soja resfriada no ar ambiente (Fig.33) foi realizado por meio da metodologia original proposta por Yinping, Yi e Yi (1999) e pelo método modificado para o mesmo conjunto de dados. Hong, Kim e Kim

(2004) apontam em seu trabalho que determinar o ponto inicial da mudança de fase é mais difícil para materiais que não apresentam sub-resfriamento, como é o caso da cera de soja que apresenta esse fenômeno apenas no final.

Portanto, o ponto em que a derivada da curva se torna mais próxima de zero foi adotado como alternativa para caracterizar o início da mudança de fase, dado que a temperatura tende a descer continuamente, conforme pode ser observado em sua curva T-History (Fig. 33). Já as temperaturas consideradas como o final da mudança de fase foram iguais para ambos os métodos, pois o ponto de inflexão coincidiu com o valor da temperatura de sub-resfriamento. Assim, apenas as equações utilizadas foram diferentes, dado que Hong, Kim e Kim (2004) consideram o calor sensível na mudança de fase.

Os resultados obtidos por meio das duas metodologias estão reunidos na Tabela 7 juntamente com suas respectivas incertezas de medição. A densidade líquida e sólida do material foi apresentada apenas uma vez, pois foram obtidas pelo mesmo procedimento. Os dados relativos às massas dos materiais e dos tubos estão reunidos na Tabela 1 do Capítulo 4.

Tabela 7 – Propriedades termofísicas da cera de soja (método original e modificado).

Propriedades termofísicas	Método original (Valor médio ± Incertezas expandida)	Método modificado (Valor médio ± Incertezas expandida)
$T_M$ [°C]	55,6 — 43,85 ±0,28	55,6—43,85 ±0,28
$H_M$ [kJ/kg]	195 ± 18	133 ± 18
$\overline{cp_s}$ [kJ/kg·K]	1,29 ± 0,14	3,21 ± 0,31
$\overline{cp_l}$ [kJ/kg·K]	3,32 ± 0,32	3,72 ± 0,36
$\overline{k_s}$ [W/m·K]	0,382 ± 0,028	0,344 ± 0,028
$\overline{\alpha}$ [m <sup>2</sup> /s]	$1,94 \cdot 10^{-7} \pm 0,21 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-7} \pm 0,12 \cdot 10^{-7}$
$\overline{\rho_s}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	871 ± 12	—————
$\overline{\rho_l}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	838 ± 11	—————

Os calores específicos e a densidade foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material e a condutividade e a difusividade térmica foram calculados como valores médios apenas para a fase sólida, dado que estas propriedades variam de acordo com a temperatura. Analisando-se a Tabela 7, verifica-se que a diferença entre os dados foi de aproximadamente 32%, 149%, 12%, 10% e 40% para  $H_M$ ,  $cp_S$ ,  $cp_L$ ,  $k_S$  e  $\alpha$  respectivamente com relação ao método original, os quais são atribuídos pela diferença metodológica.

Mesmo considerando pontos iguais para o final da mudança de fase, os resultados apresentaram diferenças significativas. A consideração do calor sensível na mudança de fase foi o fator que mais contribuiu para a obtenção do erro associado ao calor latente de fusão. O maior erro encontrado foi de 149% para o calor específico sólido. Erro que pode ser justificado pelo fato de que o uso do método modificado causa alteração na proporção entre as áreas que são utilizadas no cálculo dessa

propriedade.

A ficha de especificação técnica da cera de soja (anexo 1) não apresentou dados relativos à sua entalpia de fusão e à sua temperatura de mudança de fase. Apenas a densidade sólida de  $890 \text{ kg/m}^3$  foi informada indicando um erro de aproximadamente 2%. Poucos dados referentes a algumas das propriedades térmicas dessa cera foram encontrados, assim optou-se por apresentar também os dados referentes ao óleo de soja. Para o óleo de soja parcialmente hidrogenado, Rezaei, Wang e Johnson (2002) mencionaram uma temperatura de fusão inicial e de pico de respectivamente 20 e 39 °C. Segundo Santos et al. (2016), a temperatura de transição sólido-líquido encontrada para o óleo de soja totalmente hidrogenado por meio da análise DSC foi de 60 °C, que possui um desvio de 4,4 °C com relação a temperatura inicial de mudança de fase (Tab. 7). Essas diferenças podem ser atribuídas ao fato de que os dados se referem ao óleo e não à cera de soja.

Especificamente para a cera, Hu e Yu (2012) apontam uma temperatura de fusão de 50 °C, apresentando 5,6 °C de desvio com a temperatura inicial de mudança de fase determinada neste trabalho, e um calor latente de 69,97 kJ/kg, cujo o maior erro associado é aproximadamente de 64% com relação ao método original. Cui et al. (2011) reportaram um valor de 0,324 W/m·K para a condutividade que resultou em um maior erro de aproximadamente 15% com relação ao resultado obtido pelo método original. No entanto, os resultados foram obtidos por meio da metodologia DSC, que pode influenciar o valor das propriedades devido ao uso de altas taxas de resfriamento. Esses desvios também podem ser atribuídos ao grau de impureza e a composição de cada amostra que pode variar de um lote para outro e entre fabricantes.

Como não existem dados reportados na literatura para algumas das propriedades termofísicas calculadas para a cera de soja, não é possível comprovar qual método é o mais adequado para sua análise. No entanto, o método modificado torna-se hipoteticamente mais apropriado, pois foi desenvolvido para materiais que não apresentam sua mudança de fase em um patamar bem definido. Novamente, é importante salientar que outros métodos podem e devem ser utilizados para a obtenção e comparação de mais resultados.

Com respeito aos ensaios realizados nos outros ambientes de resfriamento, as análises foram desenvolvidas apenas por meio da metodologia original. As curvas obtidas nas corridas experimentais e a curva T-History (média) da cera de soja resfriado no banho de água quente a 35 °C são mostradas nas Figuras 35 e 36.

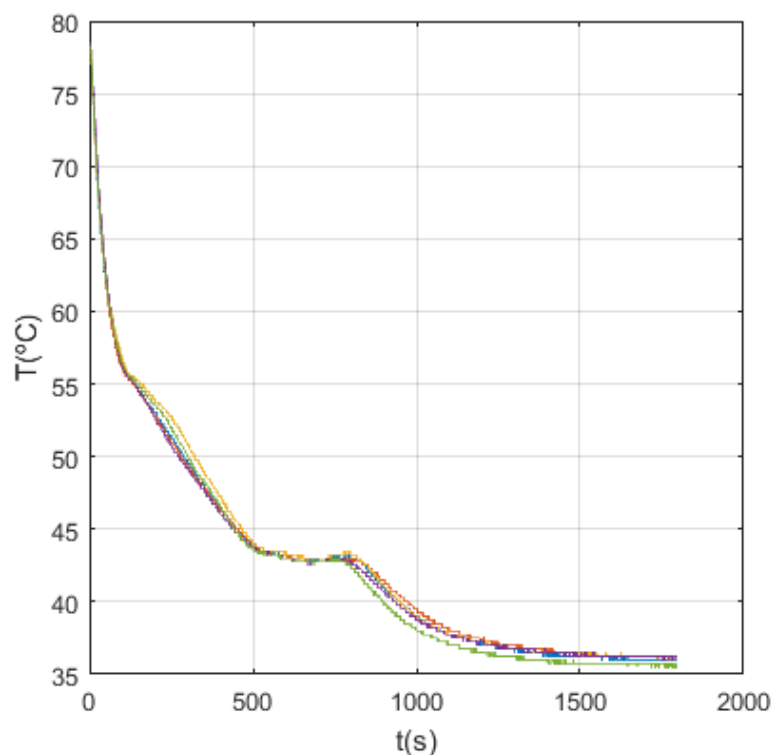


Figura 35 – Curvas experimentais da cera de soja (banho de água quente a  $35^{\circ}\text{C}$ ).

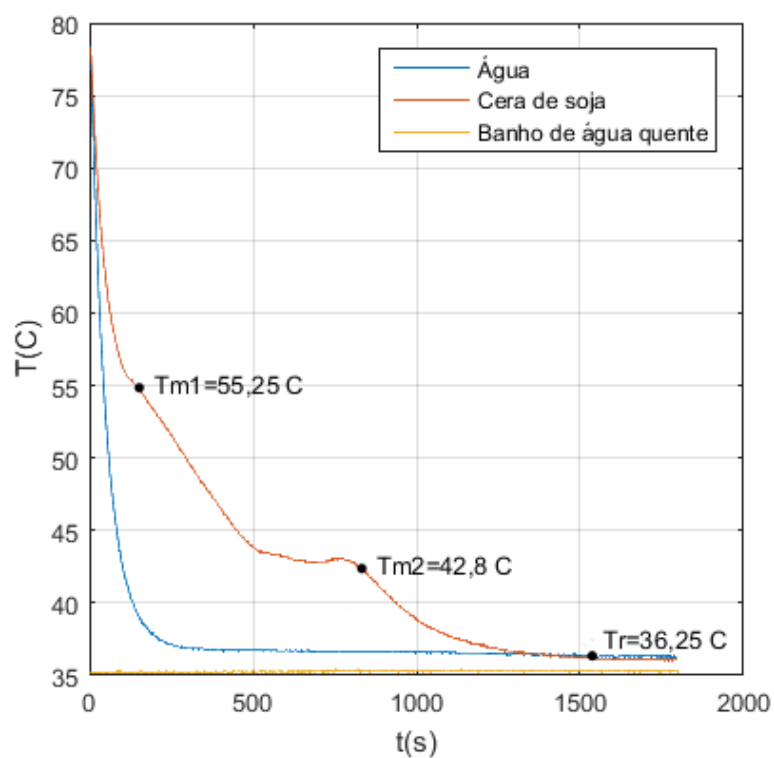


Figura 36 – Curva T-History da cera de soja (banho de água quente a  $35^{\circ}\text{C}$ ).

Conforme pode ser observado na Figura 35, as curvas obtidas nas corridas experimentais apresentaram diferenças mais perceptíveis, gerando uma incerteza de medição maior para este ensaio.

O critério adotado anteriormente para delimitar a mudança de fase permaneceu o mesmo para este ensaio. Por meio da Figura 36, verifica-se que a mudança de fase ocorreu em uma faixa de temperatura de  $55,25^{\circ}\text{C}$  a  $42,8^{\circ}\text{C}$ , apresentando pouca disparidade com os resultados discutidos anteriormente para o ensaio realizado no ar ambiente. Observa-se também que o ponto de sub-resfriamento diminuiu, atingindo apenas  $0,25^{\circ}\text{C}$  de sub-resfriamento. O tempo característico de resfriamento da água para este ensaio foi de aproximadamente 46 segundos.

Por fim, as curvas obtidas para o ensaio realizado no banho térmico de água fria a  $20^{\circ}\text{C}$  podem ser visualizadas nas Figuras 37 e 38. A diferenças entre as curvas de cada corrida experimental tornaram-se ainda mais evidente neste ensaio, o que resultou em uma maior incerteza experimental.

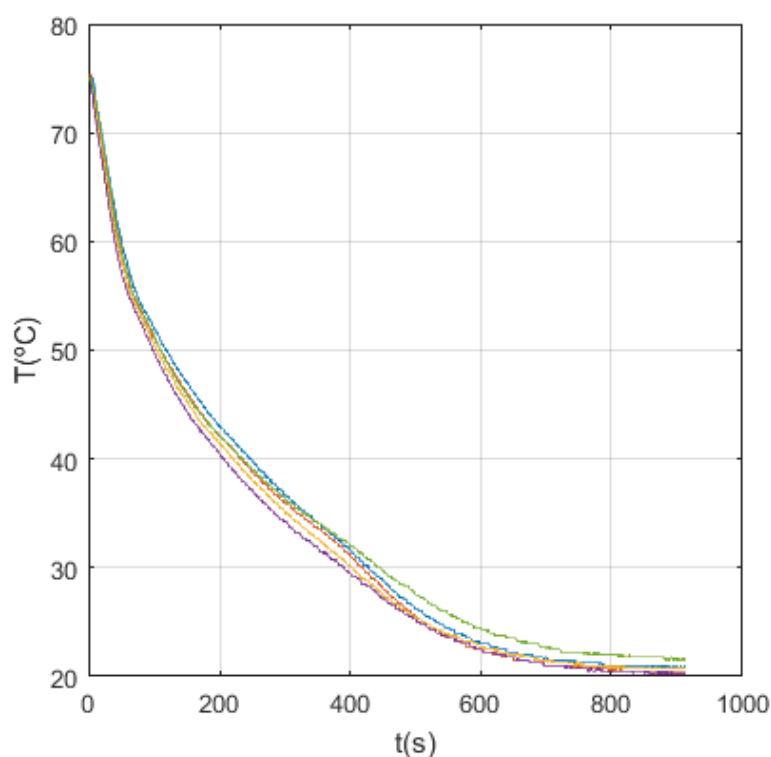


Figura 37 – Curvas experimentais da cera de soja (banho de água fria a  $20^{\circ}\text{C}$ )



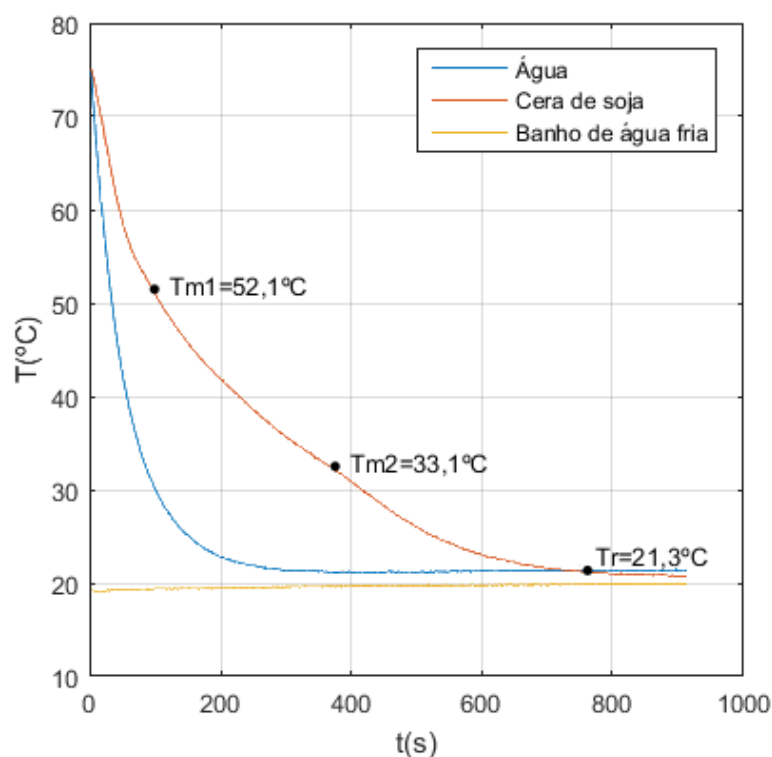


Figura 38 – Curva T-History da cera de soja (banho de água fria a 20 °C).

A curva T-History da cera de soja (Fig. 38) sofreu deformações significativas neste ensaio, onde o sub-resfriamento não foi mais observado. Como mencionado na análise da cera de palma, os graus de sub-resfriamento foram alterados devido ao aumento da taxa de resfriamento, o que provocou seu desaparecimento. Identificar os pontos inicial e final da mudança de fase tornou-se ainda mais complexo, no entanto o mesmo critério inicial foi adotado.

A mudança de fase ocorreu em uma faixa de  $52,1^{\circ}\text{C}$  a  $33,1^{\circ}\text{C}$ , diferentemente das apresentadas para os outros ensaios. O tempo característico de resfriamento foi de aproximadamente 48 segundos. A Tabela 8 apresenta tanto os resultados obtidos no ensaio reproduzido no banho de água quente quanto para o de água fria.

Tabela 8 – Propriedades termofísicas da cera de soja (banhos térmicos de água).

Propriedades termofísicas	Banho de água quente (35 °C)	Banho de água fria (20 °C)
$T_M$ [°C]	55,25—42,8 ± 0,26	52,10—33,1 ± 0,72
$H_M$ [kJ/kg]	734 ± 67	525 ± 51
$\overline{c_{p_s}}$ [kJ/kg·K]	2,50 ± 0,25	2,98 ± 0,29
$\overline{c_{p_l}}$ [kJ/kg·K]	13,9 ± 1,3	14,8 ± 1,36

Os resultados para os banhos térmicos de água apresentam diferenças significativas de até 452% para a entalpia de fusão comparando-se o valor obtido no banho de água quente com o obtido para o ar ambiente aplicando-se o método modificado, que podem ser atribuídas às perceptíveis alterações no formato das curvas, evidenciando novamente o quanto o uso de altas taxas influencia os valores obtidos para as propriedades termofísicas desses materiais. Conseqüentemente, o aumento da taxa de resfriamento não é adequado para a análise da cera de soja assim como para a cera de palma, pois compromete a precisão dos resultados.

As curvas geradas para os três ambientes de resfriamento podem ser visualizadas em conjunto na Figura 39, onde é possível notar que o ponto inicial da mudança de fase ocorre aproximadamente a mesma temperatura para o ensaio realizado no ar ambiente e no banho de água quente. Este ponto é caracterizado por uma abrupta mudança no valor da derivada que se torna mais próxima de zero.

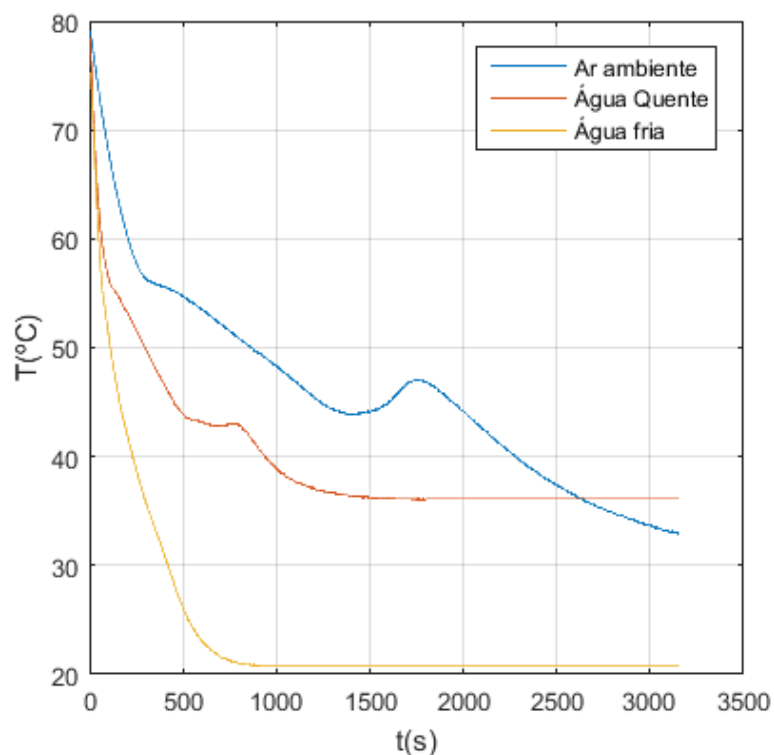


Figura 39 – Curvas T-History da cera de soja para os três ambientes de resfriamento.

#### 5.4 Cera de Carnaúba tipo 3

Inicialmente, a cera de carnaúba do tipo 3 foi resfriada no ar ambiente, onde foi possível obter as curvas para cinco corridas experimentais (Fig. 40) e gerar então sua curva T-History (Fig. 41). A temperatura do ar atmosférico estava de próxima de 30 °C e permaneceu aproximadamente constante no decorrer dos experimentos.

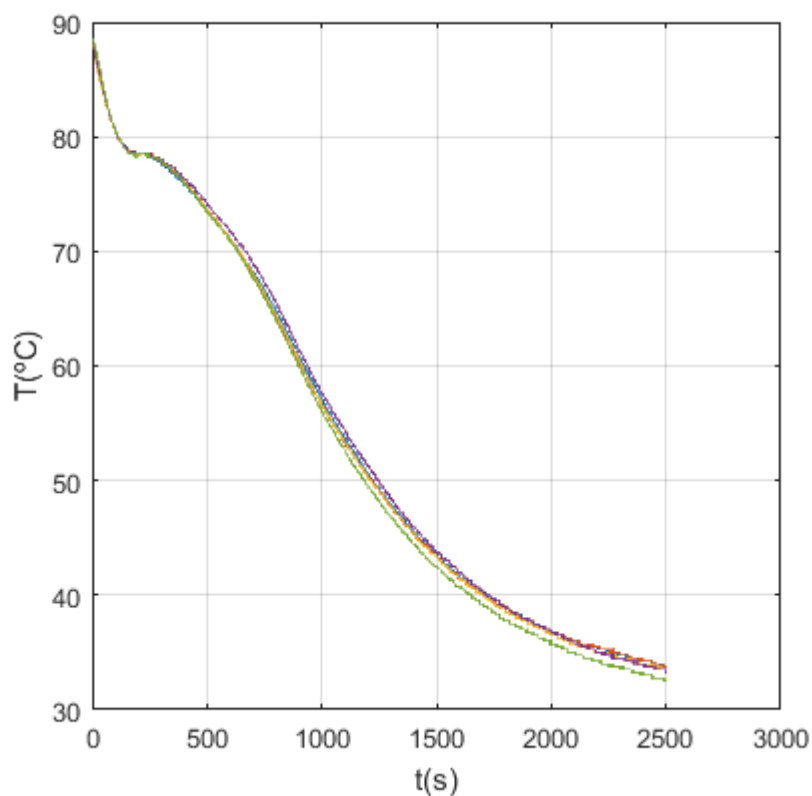


Figura 40 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 3 (ar ambiente).

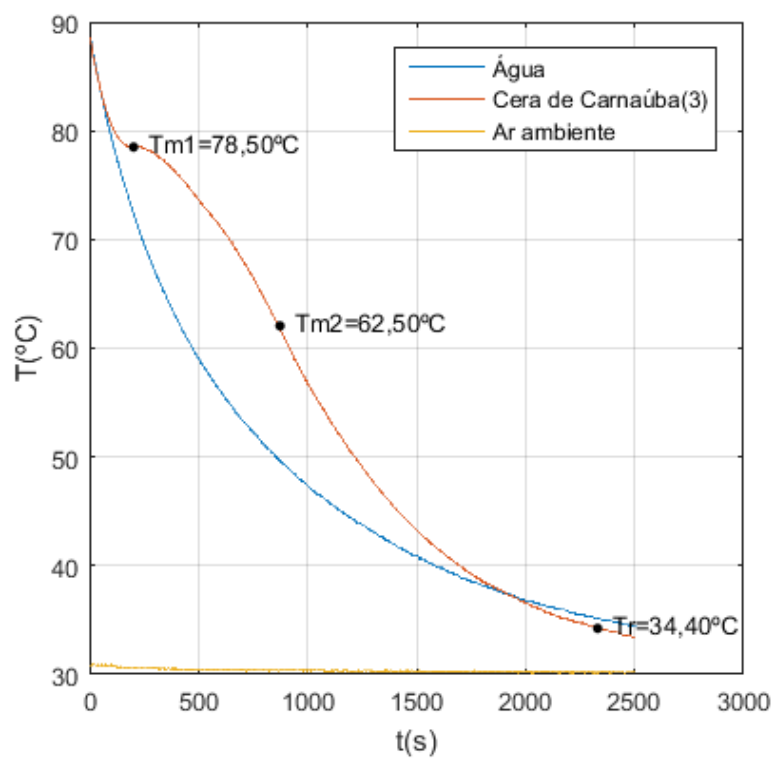


Figura 41 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 3 (ar ambiente).

Por meio da Figura 40, verifica-se que houve pequenas variações entre cada corrida experimental, o que diminuiu a incerteza associada à medição de temperatura no decorrer do tempo. Essas variações foram observadas com mais clareza no final das curvas. A mudança de fase iniciou a uma temperatura de 78,50 °C (Fig. 41) sendo a maior temperatura de mudança de fase constatada entre as ceras estudadas no presente trabalho.

O fenômeno do sub-resfriamento não foi observado no processo de solidificação da cera de carnaúba tipo 3 e a temperatura diminuiu continuamente no processo de mudança de fase. Assim, o ponto de inflexão foi considerado como o final da mudança de fase para todas as análises realizadas para a cera de carnaúba. A faixa de temperatura onde visualmente aconteceu a mudança de fase foi de 78,50 °C a 62,50°C, também não apresentando um patamar bem definido como é característico das misturas.

O número de Biot ( $B_i$ ), o tempo característico de resfriamento da água ( $t_c$ ) e o coeficiente de transferência de calor convectivo ( $h$ ) foram de aproximadamente 0,16, 519 segundos e 22 [W/m<sup>2</sup>·K], que foi um dos maiores coeficientes encontrados no trabalho devido à alta temperatura inicial dos materiais.

O teste da condutividade térmica foi realizado em um banho de água a aproximadamente 40 °C. A temperatura do banho não pôde ser mais baixa, pois o tubo de vidro frequentemente trincava devido à rápida contração volumétrica do material, conforme foi detalhado na seção 4.2.1.2. O tempo de solidificação completa neste ensaio foi de aproximadamente 267 segundos como pode ser observado na Figura 42. Evidencia-se que a temperatura inicial da mudança de fase diminuiu para 78 °C, entretanto a curva não sofreu alterações significativas em seu formato.

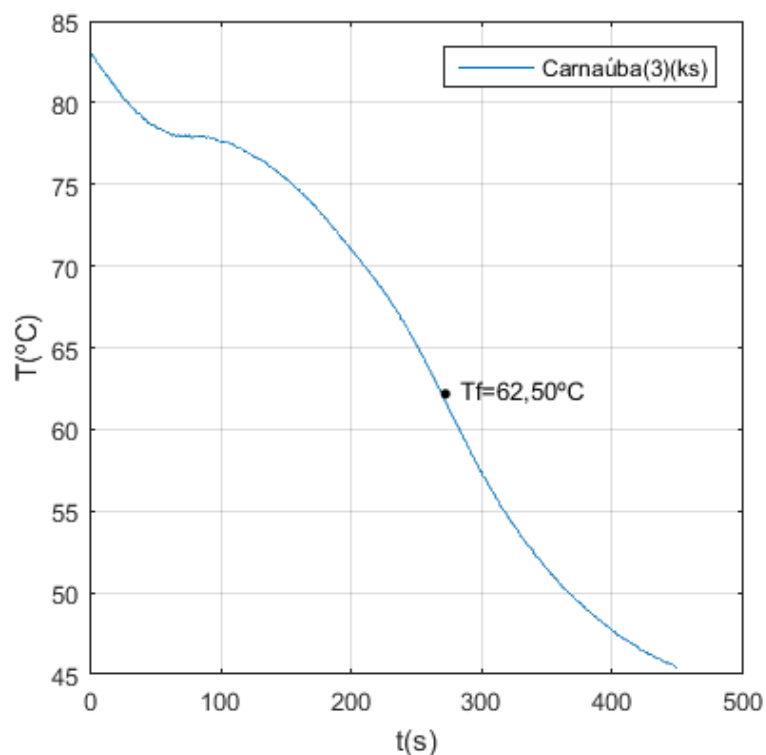


Figura 42 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de carnaúba tipo 3.

As propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 3 foram calculadas por meio do método original e do método modificado para o mesmo conjunto de dados, conforme foi realizado para as outras ceras. O início da mudança de fase (Fig. 42) foi caracterizado quando a o valor da derivada aproximou-se de zero, tornando a temperatura do material aproximadamente constante mesmo que por um curto período.

Como ressaltado anteriormente, o ponto de inflexão foi adotado como final da mudança de fase, dado que a temperatura não permaneceu constante e nem foram observados graus de sub-resfriamento. Dessa forma, o mesmo critério para delimitar a região de mudança de fase foi adotado na aplicação dos dois métodos, modificando-se apenas as equações utilizadas em cada um.

Os resultados obtidos, por meio de ambas as metodologias, encontram-se na Tabela 9. Por serem obtidas pelo mesmo procedimento experimental, a densidade líquida e sólida foram apresentadas apenas uma vez. A massa da cera de carnaúba 3, da água e dos tubos estão reunidos na Tabela 1 do Capítulo 4.

Tabela 9 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 3 (método original e modificado).

Propriedades termofísicas	Método original (Valor médio ± Incertezas expandida)	Método modificado (Valor médio ± Incertezas expandida)
$T_M$ [°C]	78,50 — 62,50 ± 0,20	78,50 — 62,50 ± 0,20
$H_M$ [kJ/kg]	241 ± 23	98 ± 19
$\overline{cp_s}$ [kJ/kg·K]	2,03 ± 0,21	3,17 ± 0,31
$\overline{cp_l}$ [kJ/kg·K]	8,07 ± 0,75	8,26 ± 0,77
$\overline{k_s}$ [W/m·k]	0,506 ± 0,033	0,371 ± 0,029
$\overline{\alpha}$ [m <sup>2</sup> /s]	$1,10 \cdot 10^{-7} \pm 0,1110^{-7}$	$0,7110^{-7} \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$
$\overline{\rho_s}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	938 ± 13	—————
$\overline{\rho_l}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	889 ± 12	—————

Os calores específicos e a densidade foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material e a condutividade e a difusividade térmica foram calculados como valores médios apenas para a fase sólida, dado que estas propriedades variam de acordo com a temperatura. Por meio da Tabela 9, é possível verificar que o erro relativo entre os dados obtidos pelos dois métodos foi de aproximadamente 59%, 56%, 2%, 27% e 35% para  $H_M$ ,  $\overline{cp_s}$ ,  $\overline{cp_l}$ ,  $\overline{k_s}$  e  $\overline{\alpha}$  respectivamente com relação ao método original, os quais também são atribuídos pela diferença entre as metodologias.

Os resultados apresentaram uma discrepância significativa mesmo considerando o ponto de inflexão como final da mudança de fase em ambos os casos. Dentre as ceras estudadas no trabalho, a cera de carnaúba tipo 3 foi uma das que, em geral, apresentaram os maiores desvios entre um método e outro. O maior desvio encontrado

foi para o calor latente de fusão, pois a consideração do calor sensível na sua mudança de fase contribuiu consideravelmente para a diminuição do seu valor.

Os calores específicos líquidos da cera de carnaúba 3 calculados pelos dois métodos foram os maiores valores encontrados dentre os obtidos para as ceras estudadas neste trabalho e permaneceram aproximadamente iguais (erro de 2%) na aplicação dos diferentes métodos. Assim, a cera de carnaúba 3 é a que mais armazena energia térmica na forma de calor sensível em sua fase líquida, o que dependendo da aplicação se torna uma relevante característica. O seu alto calor específico líquido pode também ter contribuído para a diminuição da entalpia de fusão considerada no método modificado, pois por ser tão elevado acabou se tornando dominante no processo de mudança de fase.

Conforme a ficha de especificação técnica da cera de carnaúba tipo 3 (Anexo 1), o ponto de fusão é 82,5 °C com um desvio de 4 °C em relação a temperatura inicial da mudança de fase determinada neste trabalho (Tabela 9. Os dados acerca das outras propriedades não foram apresentados, no entanto foram encontrados alguns valores reportados na literatura.

Os pontos de fusão encontrados nos trabalhos de Currell e Robinson (1967), Nielson e Cox (2013) foram respectivamente 80 °C, 82 °C e 82,1 °C por meio da análise térmica diferencial (DTA) e pelo DSC. Powers, Craig e Peiyton (1969) determinaram uma entalpia de fusão de 207 kJ/kg via DTA, resultando em um erro de aproximadamente 16% com relação ao resultado obtido neste trabalho pelo método original.

Entretanto, Nielson e Cox (2013) apontaram valores de 150 kJ/kg e 1000 kg/m<sup>3</sup> respectivamente para o calor latente e para a densidade. Os erros foram 35 % para a entalpia de fusão determinada pelo método modificado e 6% com relação à densidade sólida. Nenhum dos autores especificaram qual o tipo da cera de carnaúba analisada em seus trabalhos.

Os valores calculados para a condutividade térmica da cera de carnaúba 3 foram os mais altos dentre as ceras estudadas no trabalho, no entanto o resultado obtido por meio da aplicação do método de Hong, Kim e Kim (2004) entra em consonância com os valores reportados na literatura que são mais baixos para PCMs orgânicos, já que dados sobre sua condutividade térmica não foram encontrados

Conclui-se, portanto, que apesar de existirem poucos dados na literatura referentes às propriedades termofísicas da cera de carnaúba, o uso do método modificado tonou-se mais adequado, pois além de ter sido desenvolvido para materiais que mudam de fase em uma faixa temperatura, gerou resultados mais coerentes com os reportados para PCMs orgânicos. Convém ressaltar que outras metodologias



experimentais devem ser utilizadas para a comparação e análise de um maior número de dados.

Com relação aos ensaios realizados nos outros ambientes de resfriamento, apenas a metodologia original foi utilizada. As curvas obtidas nas corridas experimentais e a curva T-History estão apresentadas nas Figuras 43 e 44 para o ensaio realizado no banho de água quente a 60 °C.

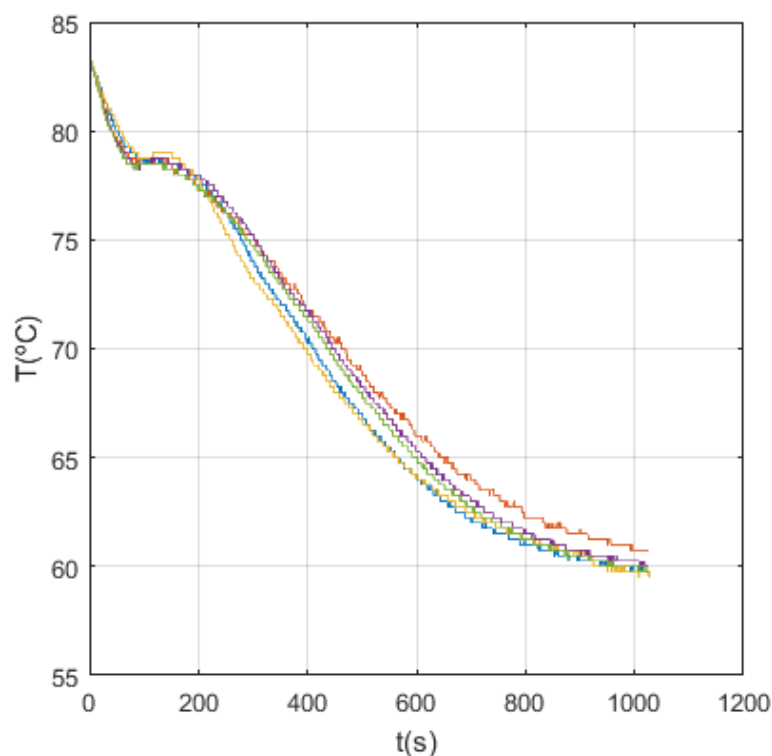


Figura 43 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água quente a 60 °C).

As curvas obtidas para cada corrida experimental apresentaram diferenças mais significativas neste ensaio principalmente na região após a mudança de fase, resultando assim em uma incerteza de medição maior nos resultados alcançados.

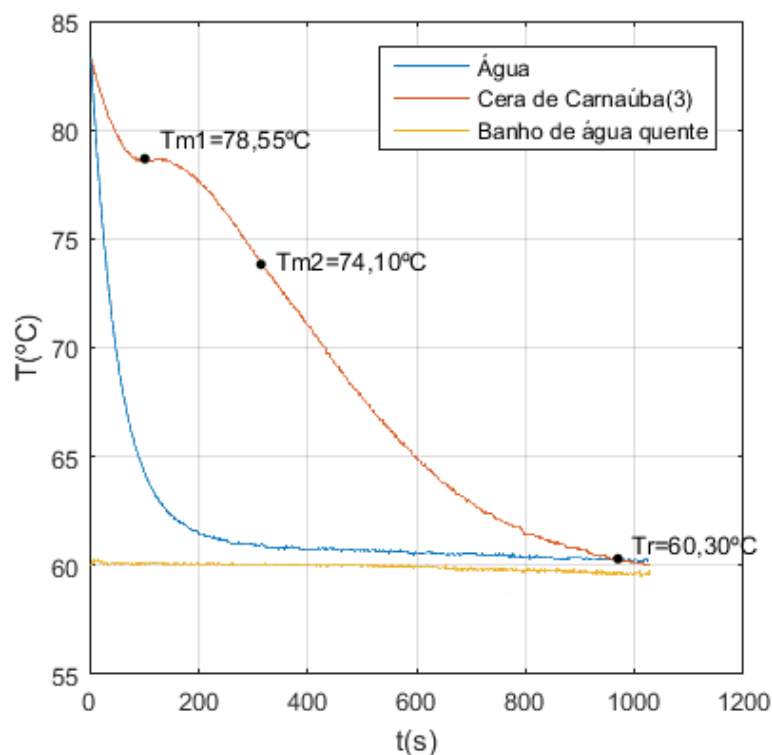


Figura 44 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água quente a 60 °C).

Os critérios adotados para a determinação do início e o fim da mudança de fase permaneceram os mesmos para os ensaios no banho de água quente e de água fria. Verifica-se por meio da Figura 44 que o ponto inicial da mudança de fase permaneceu aproximadamente igual ao do ensaio realizado no ar ambiente, no entanto a temperatura final foi consideravelmente superior (74,10 °C), resultando assim em uma diferença significativa com o ensaio anterior que foi de 62,50 °C. Observa-se que para este ensaio, o formato da curva não sofreu alterações tão perceptíveis quanto o das outras ceras já estudadas, entretanto o período em que ocorreu a mudança de fase foi reduzido. O tempo característico de resfriamento da água foi de 48 segundos para este ensaio.

É importante evidenciar que a terminologia usada para o banho de água fria foi considerada apenas para diferencia-lo do ensaio da água quente, dado que a temperatura do banho foi de 40 °C. Como no ensaio da condutividade térmica, a temperatura do banho não pôde ser mais baixa devido à rápida contração volumétrica da cera no seu processo de solidificação que ocasionava a quebra do tubo de vidro. As curvas obtidas neste ensaio podem ser visualizadas nas Figuras 45 e 46.

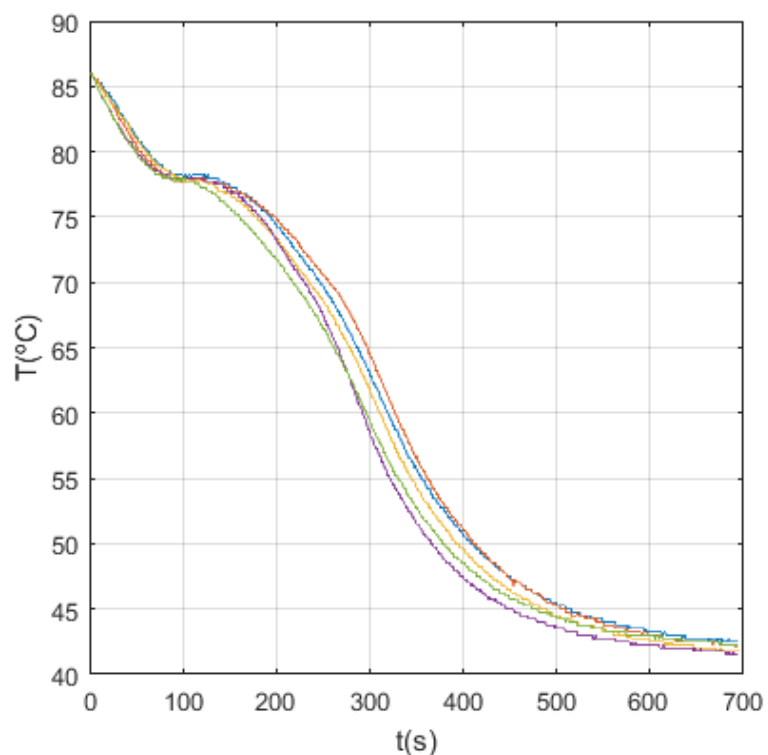


Figura 45 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água fria a 40 °C).

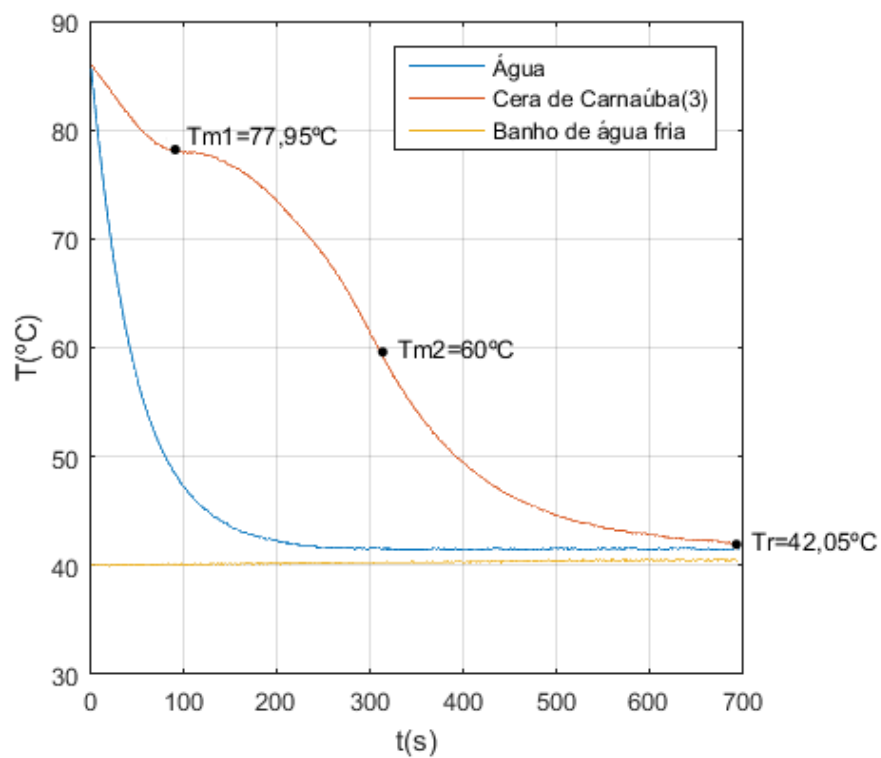


Figura 46 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 3 (banho de água fria a 40 °C).

O formato da curva também não foi muito modificado onde foi possível identificar claramente a mudança de fase, entretanto a mesma ocorreu em outro intervalo de temperatura (77,5 a 60 °C) conforme pode ser observado nas Figuras 45 e 46. O tempo característico de resfriamento foi de aproximadamente 47 segundos. Os resultados obtidos para as propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 3 estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 3 (banhos térmicos de água).

Propriedades termofísicas	Banho de água quente (60 °C)	Banho de água fria (40 °C)
$T_M$ [°C]	78,55 — 74,10 ± 0,22	77,95 — 60 ± 0,22
$H_M$ [kJ/kg]	315 ± 35	632 ± 63
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	10,17 ± 0,95	5,45 ± 0,52
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	43,5 ± 4,0	49,1 ± 4,5

Os resultados obtidos nos ensaios realizados em banho térmico de água apresentam uma grande discrepância de até aproximadamente 545% para a entalpia de fusão comparando-se a valor calculado no banho de água fria com o resultado obtido pela a aplicação do método modificado no ar ambiente. Como o formato da curva foi alterado, diferentes pontos de inflexão foram obtidos para os ensaios realizados nos banhos térmicos de água e conseqüentemente a faixa de temperatura em que ocorre a região de mudança de fase também variou, o que enfatiza a limitação do método de usar o ponto de inflexão como critério para definir o final mudança de fase.

Dessa forma, o método torna-se limitado para a análise desse material, pois com a sua aplicação a região de mudança de fase pode variar, o que termodinamicamente é inconsistente já que a faixa de temperatura deve ser a mesma para qualquer que seja a taxa de resfriamento utilizada. Assim, um método mais rigoroso deve ser utilizado para que de fato seja possível delimitar a região de mudança de fase do material e assim, com uma maior precisão, calcular as propriedades termofísicas dos materiais estudados.

Como para as outras ceras nos ensaios realizados nos banhos térmicos de água, a curva do material de referência apresentou um declínio de temperatura muito acentuado entrando em equilíbrio térmico com o meio ambiente antes do PCM analisado. O que também contribuiu para um aumento progressivo do erro em função do aumento da taxa de resfriamento. Dessa forma, conclui-se que o uso do ponto de inflexão como critério e o uso de altas taxas também influenciaram os resultados obtidos para a cera de carnaúba tipo 3, comprometendo assim a coerência e a precisão dos dados.

As curvas geradas nos três ambientes de resfriamento podem ser analisadas na Figura 47. Percebe-se que o início da mudança de fase ocorre aproximadamente à mesma temperatura nos três ensaios, no entanto o período em que a mesma ocorre é alterado devido à modificação do ponto de inflexão em cada curva.

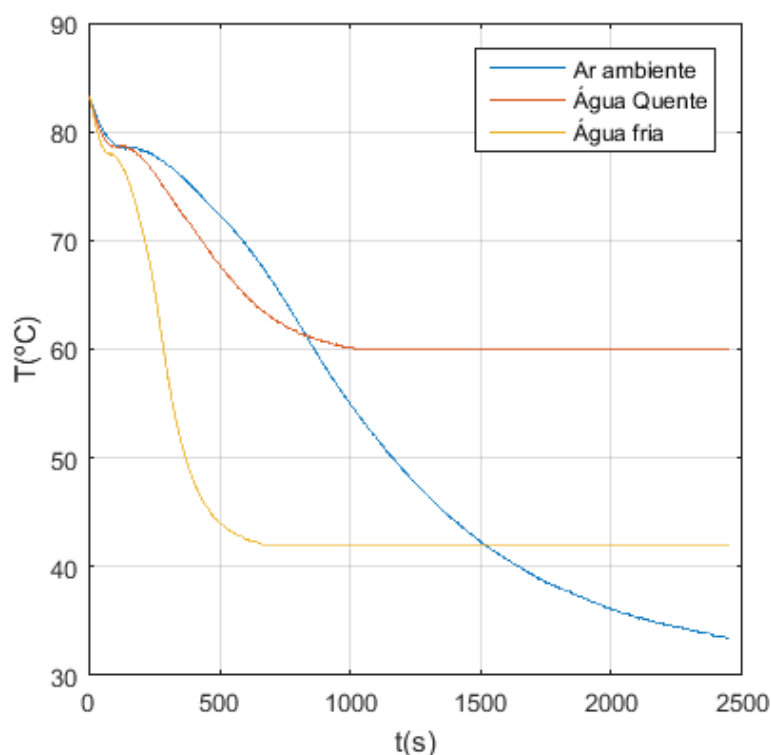


Figura 47 – Curvas T-History da cera de carnaúba tipo 3 para os três ambientes de resfriamento.

## 5.5 Cera de Carnaúba tipo 4

A determinação das propriedades termofísicas da cera de carnaúba do tipo 4 foi primeiramente realizada expondo este material ao ar atmosférico, onde foi possível obter as curvas para as cinco corridas experimentais (Fig. 48) e a sua curva T-History (Fig. 49). A temperatura do ar atmosférico permaneceu a aproximadamente 30 °C, durante os experimentos apresentado pequenas variações de temperatura.

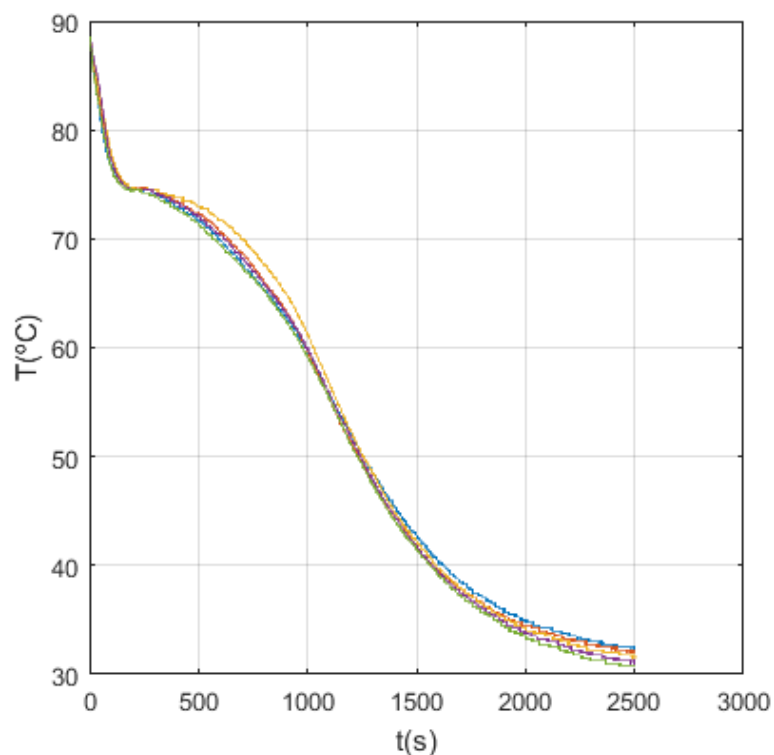


Figura 48 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 4 (ar ambiente).

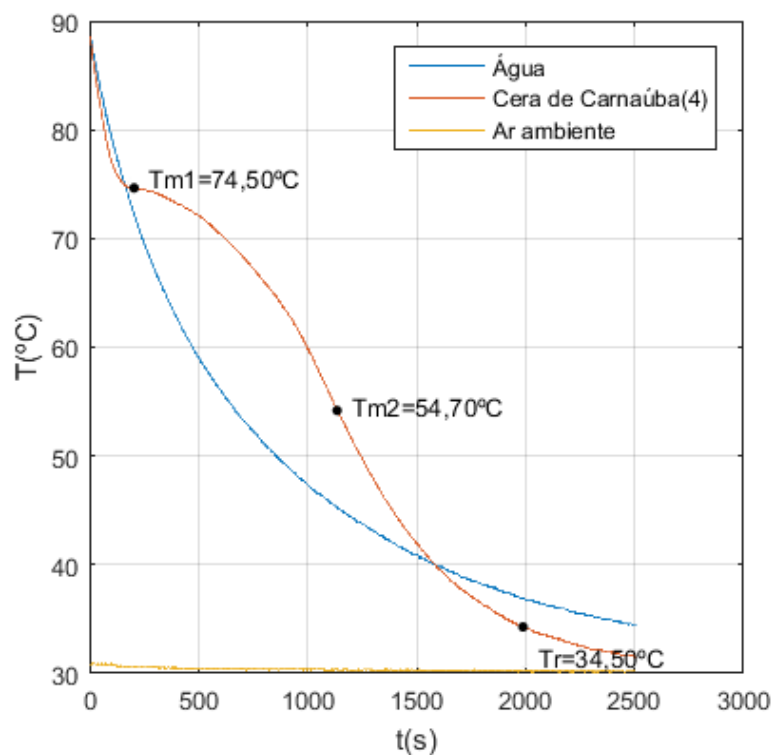


Figura 49 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 4 (ar ambiente).

Por meio da Figura 48, é possível observar que as curvas obtidas nas corridas

experimentais apresentaram maiores diferenças na região após a sua mudança de fase. A mudança de fase ocorreu em um intervalo de temperatura de 74,50 °C a 54,70 °C, faixa na qual foi próxima da obtida para a cera de carnaúba do tipo 3. Estas ceras possuem sua mudança de fase nas faixas de temperatura mais altas encontradas no trabalho. O sub-resfriamento também não foi observado e a sua temperatura diminuiu de forma contínua no seu processo de solidificação não apresentando um patamar bem definido. Dessa forma, o final da sua mudança de fase foi caracterizado como o ponto de inflexão onde existe a mudança da concavidade da curva.

O tempo característico de resfriamento da água ( $t_c$ ), o coeficiente de transferência de calor convectivo ( $h$ ) e o número de Biot ( $B_i$ ) foram de aproximadamente 540 segundos, 22 [W/m<sup>2</sup>·k] e 0,18, valores muito próximos dos obtidos para a cera de carnaúba tipo 4 dado que os ensaios foram realizados simultaneamente.

O teste da condutividade também foi realizado de forma simultânea com a cera de carnaúba do tipo 3 em um banho térmico de água a 40 °C, pois ambas possuem sua mudança de fase na mesma faixa de temperatura. Esta cera também apresentou uma rápida contração volumétrica, o que dificultou o desenvolvimento do experimento pois os tubos de vidro trincavam com frequência.

O tempo de solidificação completa do material foi de aproximadamente 325 segundos e a temperatura inicial da mudança de fase visualmente diminuiu para 72,7 °C, no entanto a curva não sofreu deformações muito perceptíveis em seu formato conforme pode ser observado na Figura 50.

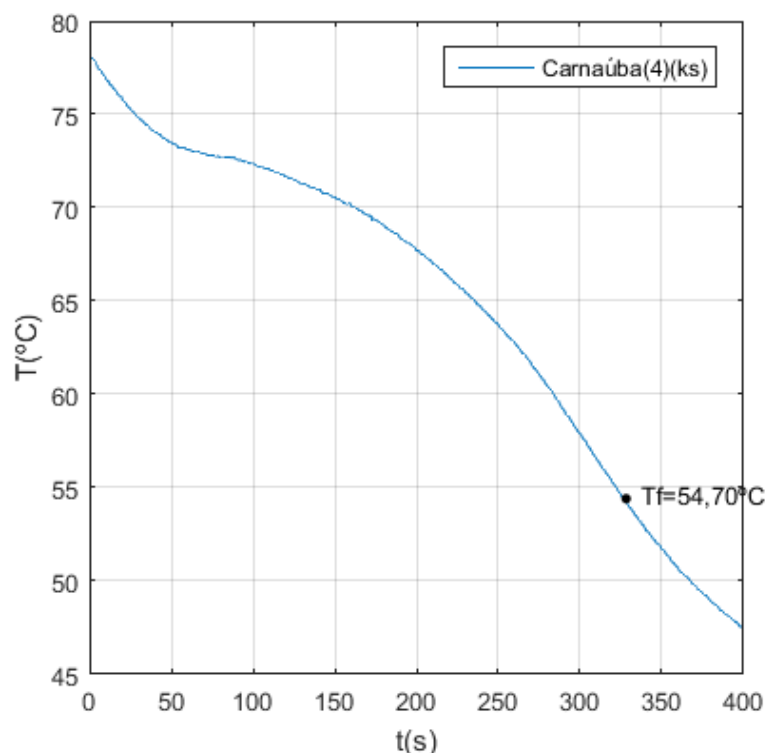


Figura 50 – Curva obtida no ensaio da condutividade térmica para a cera de carnaúba tipo 4.

O método original e o método modificado também foram utilizados para o cálculo das propriedades termofísicas da cera de carnaúba do tipo 4. Os mesmos critérios considerados para a determinação da região de mudança de fase da cera de carnaúba tipo 3 foram adotados para este ensaio. Assim o ponto inicial e final da mudança de fase foram caracterizados respectivamente quando o valor da derivada se aproxima de zero e como o ponto de inflexão. Apenas as equações utilizadas para cada método foram diferentes, visto que o método modificado considera a predominância do calor sensível na mudança de fase.

Tanto a densidade líquida e a densidade sólida quanto resultados obtidos por meio das duas metodologias estão apresentados na Tabela 11. A massa da cera de carnaúba 4, da água e dos tubos utilizados nos ensaios estão reunidos na Tabela 1 do Capítulo 4.



Tabela 11 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 4 (método original e modificado)

Propriedades termofísicas	Método original (Valor médio ± Incertezas expandida)	Método modificado (Valor médio ± Incertezas expandida)
$T_M$ [°C]	74,50 — 54,70 ± 0,20	74,50 — 54,70 ± 0,20
$H_M$ [kJ/kg]	289 ± 27	136 ± 20
$\overline{cp}_s$ [kJ/kg·K]	0,87 ± 0,11	1,90 ± 0,20
$\overline{cp}_l$ [kJ/kg·K]	5,39 ± 0,51	5,35 ± 0,51
$\overline{k}_s$ [W/m·k]	0,432 ± 0,032	0,285 ± 0,025
$\overline{\alpha}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,48·10 <sup>-7</sup> ± 0,17·10 <sup>-7</sup>	0,842·10 <sup>-7</sup> ± 0,097·10 <sup>-7</sup>
$\overline{\rho}_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	972 ± 13	—————
$\overline{\rho}_l$ [kg/m <sup>3</sup> ]	891 ± 12	—————

Os calores específicos e a densidade foram calculados como valores médios para a fase sólida e líquida do material e a condutividade e a difusividade térmica foram calculados como valores médios apenas para a fase sólida, dado que estas propriedades variam de acordo com a temperatura.

Por meio da Tabela 11, é possível verificar que o erro relativo entre os dados obtidos pelos dois métodos foi de aproximadamente 53%, 118%, 1%, 34% e 43% para  $H_M$ ,  $cp_S$ ,  $cp_L$ ,  $k_S$  e  $\alpha$  respectivamente, os quais também são atribuídos pela diferença metodológica. Os resultados em geral também foram bem diferentes para cada metodologia, mesmo adotando-se critérios iguais para determinação da região de mudança de fase. A cera de carnaúba tipo 4 foi a que apresentou as maiores diferenças entre os resultados obtidos para cada método.

O maior desvio encontrado foi de 118% para o calor específico sólido, o qual

pode ser justificado pelo fato de que o uso do método modificado causa alteração na proporção entre as áreas que são utilizadas no cálculo dessa propriedade. No entanto, os valores do calor específico líquido permaneceram aproximadamente iguais (erro de 0,7%).

Dentre as ceras vegetais estudadas no trabalho, a cera de carnaúba do tipo 4 apresentou o maior calor latente de fusão para as duas metodologias. Portanto, essa cera é a que mais armazena energia térmica na forma de calor latente no seu processo de mudança de fase, o que é uma importante característica para os PCMs utilizados em sistemas de armazenamento térmico de calor latente.

A densidade líquida e sólida da cera de carnaúba do tipo 4 foram as maiores encontradas no trabalho. Assim, para um determinado volume, uma maior quantidade de material poderá ser utilizada e conseqüentemente o armazenamento de energia térmica na forma de calor latente também será maior.

Conforme apresentado anteriormente, poucos dados acerca das propriedades térmicas da cera de carnaúba foram encontrados. Com relação aos dados reportados nos trabalhos de Currell e Robinson (1967), Nielson e Cox (2013) e Oliveira (2003), os desvios obtidos foram de respectivamente 5,5 °C e 9 °C para a temperatura de mudança de fase.

Os erros obtidos para a entalpia de fusão com relação aos dados relatados por Powers, Craig e Peiyton (1969) e Nielson e Cox (2013) (respectivamente 207 kJ/kg e 150 kJ/kg) foram de 34% e 10% comparando-se o valor calculado neste trabalho pelo método modificado.

Como os dados relatados na literatura são escassos, é difícil identificar qual método de análise é o mais apropriado para o estudo da cera de carnaúba. No entanto, conclui-se que como o método modificado foi desenvolvido justamente para analisar materiais em que o calor sensível é dominante no processo de mudança de fase e a mesma não ocorre a uma temperatura constante, ele se torna possivelmente mais adequado para a determinação das propriedades termofísicas.

Para a análise do comportamento da cera em outros ambientes de resfriamento, é importante evidenciar que apenas a metodologia original foi utilizada calcular as propriedades. As curvas obtidas na corridas experimentais e a curva T-History estão apresentadas respectivamente na Figura 51 e 52, ambas com respeito ao banho térmico de água quente a 60 °C.

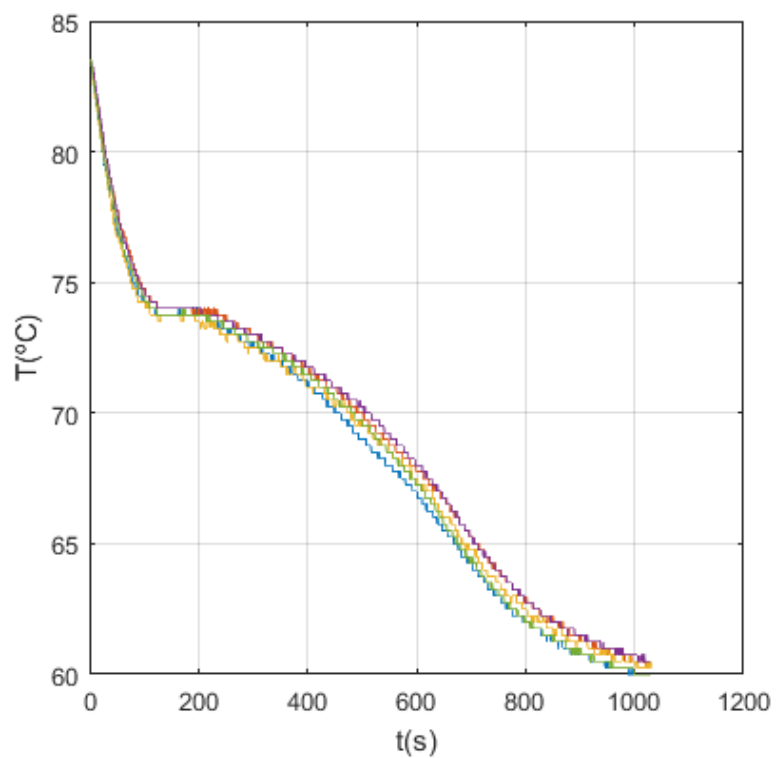


Figura 51 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água quente a 60 °C).

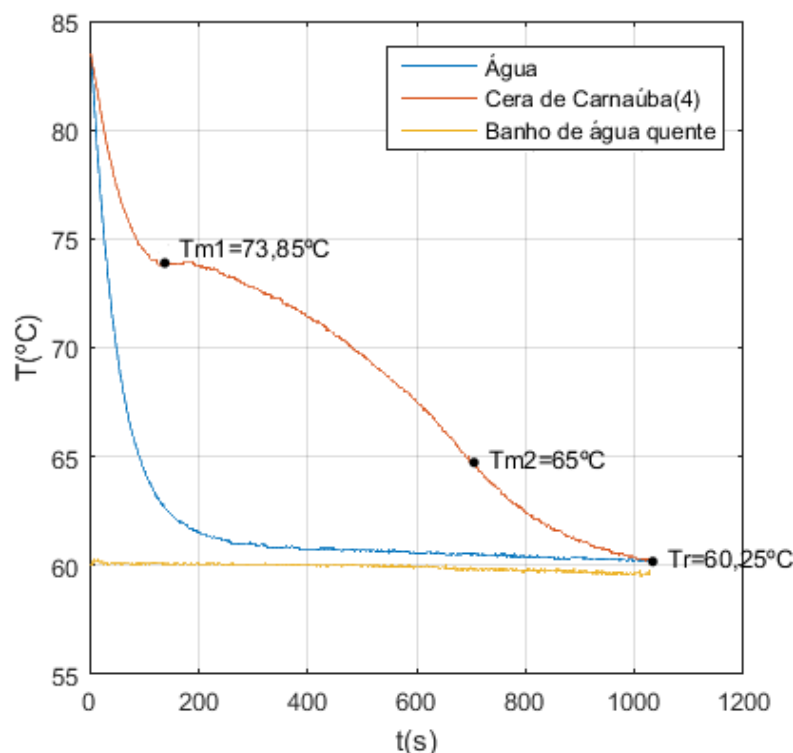


Figura 52 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água quente a 60 °C).

As curvas obtidas nas cinco corridas experimentais apresentaram pequenos desvios que são mais perceptíveis após a mudança de fase da cera implicando em uma incerteza de medição maior nesta região.

A região da mudança de fase nos ensaios realizados nos banhos de água foi determinada por meio da utilização do mesmo critério adotado anteriormente. Observa-se por meio da Figura 52, que o ponto inicial da mudança de fase apresentou pouca discrepância (0,65 °C) com relação ao ensaio anterior. Contudo, o final da mudança de fase ocorreu a uma temperatura superior de 65 °C, indicando assim uma diferença de 11 °C entre os ensaios. Como para a cera de carnaúba tipo 3, também não foram observadas grandes alterações no formato das curvas.

O tempo característico de resfriamento para este ensaio foi de 49 segundos. Por fim, o último ensaio foi realizado em um banho de água fria a 40 °C, tal como para a cera de carnaúba 3. As curvas podem ser visualizadas nas Figuras 53 e 54.

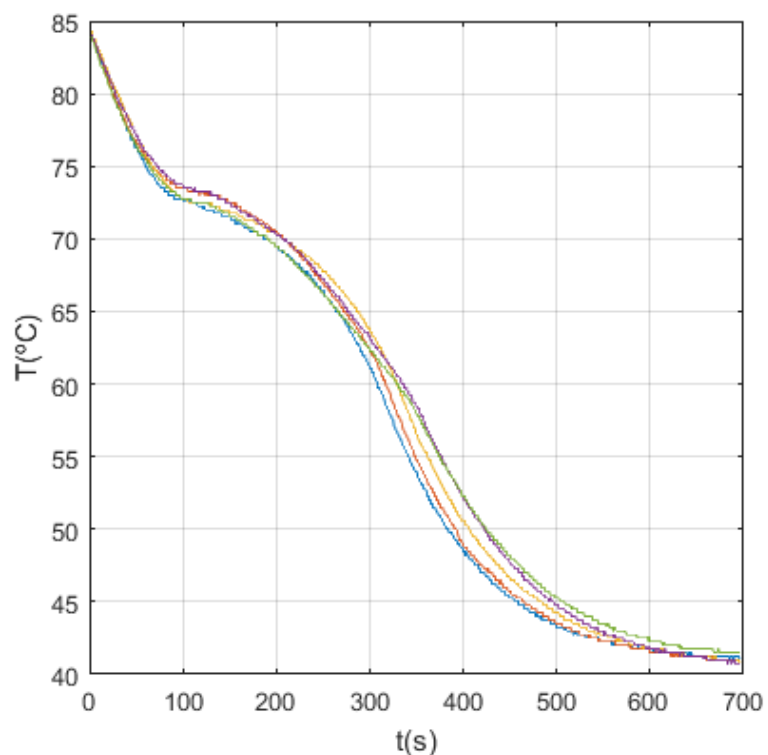


Figura 53 – Curvas experimentais da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água fria a 40  $^{\circ}\text{C}$ ).

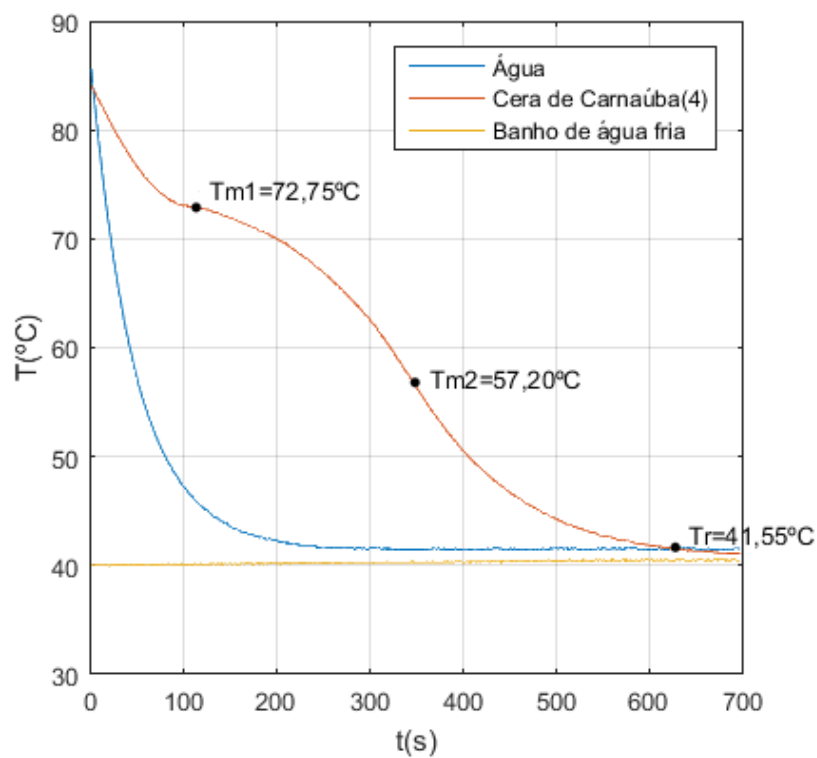


Figura 54 – Curva T-History da cera de carnaúba tipo 4 (banho de água fria a 40  $^{\circ}\text{C}$ ).

As diferenças entre as curvas obtidas nas corridas experimentais no final da mudança de fase foram mais nítidas para este ensaio. Como para o banho de água quente, o formato da curva também não apresentou deformações tão significativas. O intervalo da mudança de fase para este ensaio ocorreu entre 72,75 °C e 57,20 °C segundo pode ser observado na Figura 54. Os resultados obtidos para as propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 4 estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Propriedades termofísicas da cera de carnaúba tipo 4 (banhos térmicos de água).

Propriedades termofísicas	Banho de água quente (60 °C)	Banho de água fria (40 °C)
$T_M$ [°C]	73,85 — 65 ± 0,24	72,75 — 57,20 ± 0,46
$H_M$ [kJ/kg]	559 ± 54	529 ± 54
$\overline{cp_s}$ [kJ/kg·K]	2,21 ± 0,23	3,22 ± 0,32
$\overline{cp_l}$ [kJ/kg·K]	19,6 ± 1,8	31,7 ± 2,9

Com relação ao ensaio realizado no ar atmosférico, o maior desvio encontrado foi de aproximadamente 492% para o calor específico líquido. Como para a cera de carnaúba do tipo 3, o formato da curva também foi alterado e assim diferentes pontos de inflexão foram obtidos para os ensaios realizados nos banhos térmicos de água. Conseqüentemente a faixa de temperatura em que ocorre a região de mudança de fase variou, enfatizando a limitação do método de usar o ponto de inflexão como critério para definir o final mudança de fase.

Dessa forma, o método é limitado para a análise desse material, pois com a sua aplicação a região de mudança de fase variou, o que termodinamicamente é inconsistente. Assim, sugere-se a utilização de um método mais rigoroso para delimitar a região de mudança de fase do material.

Como para as outras ceras nos ensaios realizados nos banhos térmicos de água, a curva do material de referência apresentou um declínio de temperatura muito acentuado entrando em equilíbrio térmico com o meio ambiente antes do PCM analisado. O que também contribuiu para um aumento progressivo do erro em função do aumento

da taxa de resfriamento, evidenciando o uso inadequado de altas taxas de resfriamento e comprometimento da precisão e coerência dos resultados obtidos.

As curvas geradas nos três ambientes de resfriamento podem ser analisadas na Figura 55.

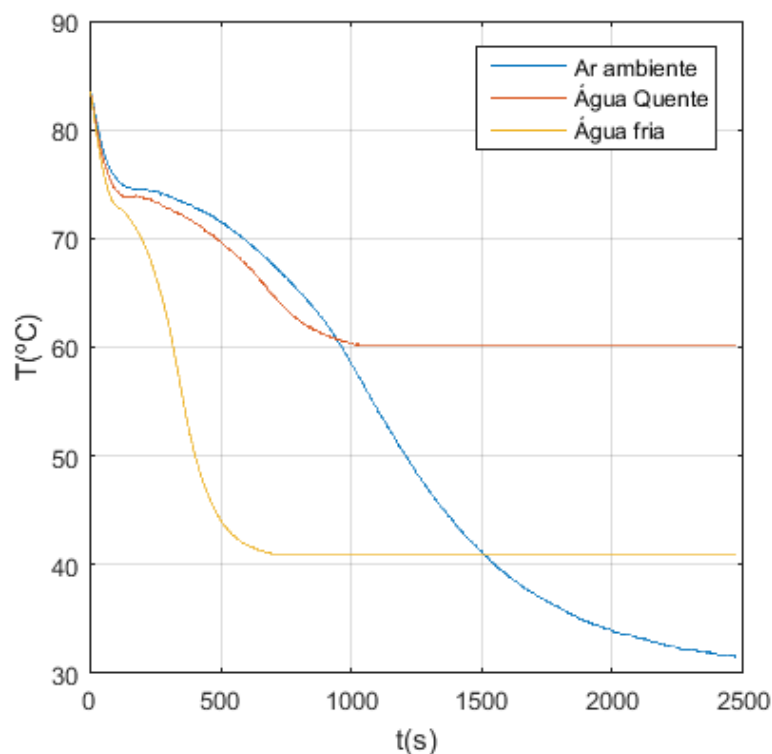


Figura 55 – Curvas T-History da cera de carnaúba tipo 4 para os três ambientes de resfriamento.

## 5.6 Discussões

A parafina eicosano, por ser um material amplamente estudado no meio científico e possuir suas propriedades termofísicas reportadas na literatura, também foi caracterizada no intuito de validar tanto o sistema de medição quanto a metodologia de análise utilizada.

Os erros encontrados para o eicosano, comparando-se os resultados deste trabalho com os valores reportados em outros estudos, foram menores do que 5%, apresentando uma boa concordância entre os dados. Os desvios foram atribuídos principalmente à incerteza associada ao processo de medição das propriedades. Baseando-se nos resultados apresentados é possível concluir que o método T-History original foi apropriado para a caracterização termofísica do eicosano e sua aplicação gerou resultados consistentes com os reportados na literatura. Assim, tanto a metodologia envolvida quanto o aparato experimental foram validados por meio do

estudo térmico da parafina eicosano.

As curvas obtidas nas corridas experimentais de todas as ceras apresentaram em geral características similares com pequenas variações após a mudança de fase, o que gerou maiores incertezas de medição nessa região.

Entretanto, os comportamentos térmicos das ceras foram diferentes. Por meio da curva T-History, verificou-se que o início da mudança de fase das ceras de carnaúba ocorreu em uma faixa de temperatura mais alta, acima de 70 °C, enquanto para as ceras de palma e soja foi abaixo de 55 °C. Ressalta-se que o fenômeno do sub-resfriamento foi observado no processo de solidificação apenas da cera de palma e soja.

Dentre as ceras vegetais estudadas no trabalho, a cera de carnaúba do tipo 4 apresentou o maior calor latente de fusão com aplicação das duas metodologias. Portanto, essa cera é a que mais armazena energia térmica na forma de calor latente no seu processo de mudança de fase, o que é uma das características mais importantes para PCMs utilizados em sistemas de armazenamento térmico de calor latente.

A densidade líquida e sólida da cera de carnaúba do tipo 4 também foram as maiores encontradas no trabalho. Assim, para um determinado volume, uma maior quantidade de material pode ser utilizada para mais armazenar energia térmica.

Os calores específicos líquidos da cera de carnaúba 3 foram os maiores valores encontrados e permaneceram aproximadamente iguais (erro de 2%) na aplicação do método original e o modificado. Portanto, a cera de carnaúba 3 é a que mais armazena energia térmica na forma de calor sensível em sua fase líquida, o que dependendo da aplicação torna-se uma propriedade fundamental. As ceras de carnaúba tipo 3 e a cera de soja apresentaram os maiores valores para condutividade térmica.

Apesar de um alto calor latente e uma alta condutividade térmica serem propriedades essenciais e relevantes para a seleção de potenciais PCMs, uma adequada temperatura de mudança de fase e requisitos físicos, técnicos e econômicos também devem ser levados em consideração de acordo com a aplicação desejada.

Os desvios encontrados, comparando-se os resultados obtidos para as ceras vegetais com os poucos dados relatados na literatura, podem ser atribuídos ao grau de impureza e à composição de cada amostra que pode variar de um lote para outro e entre diferentes fabricantes.

A influência da taxa de resfriamento sobre o comportamento térmico e o valor das propriedades calculadas também foi analisada por meio do uso de diferentes ambientes de resfriamento.

Por meio das curvas T-History geradas nos ensaios realizados nos banhos térmicos de água, deformações significativas no comportamento térmico do eicosano



não foram notadas. No entanto, verificou-se que, em comparação com os resultados obtidos anteriormente, os erros foram grandes. Mostrando assim que mesmo não apresentando alterações significativas na curva, o uso de altas taxas de resfriamento influenciou os resultados obtidos para as propriedades termofísicas do eicosano.

Para a análise das ceras vegetais nos outros ambientes de resfriamento, as modificações observadas nas curvas T-History foram mais acentuadas e os erros aumentaram progressivamente. Destaca-se que a alteração mais visível foi o desaparecimento do fenômeno do sub-resfriamento nas curvas da cera de palma e de soja.

Em geral, observa-se que os valores apresentados para os banhos térmicos de água possuem uma grande disparidade entre si e entre os resultados obtidos para o ar ambiente, o que era esperado devido às perceptíveis alterações das curvas do PCM e da água.

O fator que mais contribuiu para os desvios obtidos foi a curva da água que apresentou um declínio de temperatura muito acentuado entrando em equilíbrio térmico com o ambiente de resfriamento antes dos PCMs analisados. Assim, não foi possível calcular adequadamente as propriedades, o que contribuiu para um aumento progressivo do erro em função do aumento da taxa de resfriamento. Ressalta-se que para a aplicação do método T-History é de fundamental importância que o material de referência entre em equilíbrio térmico com o meio ambiente juntamente com o material analisado, para que de fato valores consistentes possam ser determinados. O que corrobora o fato de que dados de termodinâmica devem ser obtidos lentamente.

Os desvios encontrados entre os valores calculados para os diferentes ambientes de resfriamento também podem ser atribuídos às diferentes formas de cristalização do material para uma dada taxa de transferência de calor. Para trabalhos futuros, é sugerido a realização de um pré-tratamento para apagar a memória térmica do material e assim evitar esse fenômeno, conhecido como polimorfismo.

Deste modo, é possível verificar experimentalmente que de fato o aumento da taxa de resfriamento influencia negativamente os dados obtidos, resultando em grandes desvios e baixa precisão na determinação das propriedades termofísicas dos PCMs. Portanto, o uso de taxas elevadas não é adequado para a análise desses materiais por meio da metodologia T-History.

Um controle de temperatura se faz necessário para buscar uma independência com relação à taxa de resfriamento, que deve ser pequena o suficiente para que as curvas obtidas por diferentes taxas entrem em colapso. E que quanto menor a condutividade térmica do material, menor deve ser a taxa de resfriamento utilizada nas análises para que a curva T-History de fato represente o comportamento térmico do

material.

O método T-History original e o modificado foram utilizados para a comparação dos resultados obtidos por diferentes metodologias de análise, dado que poucos dados sobre as propriedades das ceras foram encontrados na literatura.

Com relação ao estudo do eicosano por meio da metodologia T-History modificada, todos os erros aumentaram, exceto o erro referente a temperatura de mudança de fase que foi a mesma em ambas as análises. Dessa forma, a utilização do método modificado resultou em desvios maiores para as propriedades, tornando-se menos adequado para o eicosano do que o método original.

Isto foi atribuído ao fato de que a modelagem matemática do método original foi desenvolvida para materiais que possuem uma mudança de fase bem definida e aproximadamente constante. Já o método modificado foi proposto justamente para analisar os materiais que apresentam uma diminuição gradual de temperatura na região de mudança de fase.

Como os dados relatados na literatura são escassos, é difícil identificar qual método de análise é o mais apropriado, dentre os aplicados neste trabalho, para a caracterização termofísica das ceras vegetais estudadas. No entanto, conclui-se que, como o método modificado foi desenvolvido justamente para analisar materiais que não apresentam sua mudança de fase em um patamar bem definido, ele se tornou possivelmente mais adequado para a determinação das propriedades.

Apesar de ser um método que ainda apresenta grandes limitações para a definição da região de mudança de fase, ele mostrou grandes avanços com relação à metodologia T-History original. Verificou-se que diferentes pontos de inflexão foram obtidos para os ensaios realizados nos banhos térmicos de água e que conseqüentemente a faixa de temperatura em que ocorre a região de mudança de fase também variou, enfatizando a limitação do método de usar o ponto de inflexão como critério para definir o final mudança de fase.

Dessa forma, o método torna-se limitado para a análise desses materiais, pois com a sua aplicação a região de mudança de fase pode variar, o que termodinamicamente é inconsistente já que a faixa de temperatura deve ser a mesma para qualquer que seja a taxa de resfriamento utilizada. Assim, um método mais rigoroso deve ser utilizado para que de fato seja possível delimitar a região de mudança de fase do material e assim, com uma maior precisão, calcular as propriedades termofísicas dos materiais estudados. Convém salientar que outras metodologias experimentais e outros modelos matemáticos mais rigorosos devem ser utilizados para a obtenção, comparação e análise de dados.

## 6 CONCLUSÕES

As ceras de palma, soja e carnaúba foram estudadas neste trabalho como bio materiais de mudança de fase e suas propriedades termofísicas foram determinadas por meio da metodologia experimental T-History, onde também foi possível desenvolver um aparato experimental local capaz de aplicar essa metodologia para a caracterização termofísica das ceras vegetais.

Os resultados obtidos para a parafina n-eicosano apresentaram desvios menores do que 5% com relação aos dados reportados na literatura, evidenciando que a montagem experimental e a metodologia utilizada apresentaram boa capacidade preditiva das propriedades termofísicas, validando assim tanto o sistema de medição quanto a metodologia de análise utilizada.

Com o trabalho foi possível concluir que os experimentos foram realizados em uma taxa de transferência de calor relativamente alta e assim o erro devido à incorporação do calor sensível e à consideração do ponto de inflexão como final da mudança de fase foi significativo, o que enfatiza a limitação do método T-History modificado utilizar um único critério para a delimitação da região de transição de fase para as ceras vegetais analisadas. Apesar de possuir limitações, ele apresentou grandes avanços com relação à metodologia T-History original.

Para a utilização deste método devem ser considerados os seguintes aspectos: tamanho da amostra, temperatura dos banhos térmicos e condutividade térmica do material, de forma que a variação de temperatura com relação ao tempo seja pequena e, portanto, o modelo matemático utilizado apresente baixa sensibilidade a pequenas variações do ponto de inflexão. Deve-se ressaltar que os artigos presentes na literatura não avaliaram essas limitações do método T-History, sendo esta também uma importante contribuição desta dissertação de mestrado para a área.

Como sugestões para próximos trabalhos é possível citar o estudo do comportamento térmico de ceras vegetais como material de mudança de fase em um sistema de armazenamento térmico de calor latente. Tal trabalho poderia analisar as ceras vegetais em uma aplicação prática e assim verificar como elas se comportam na carga e descarga do sistema. Determinação das propriedades termofísicas de outras bioPCMs por meio do aparato experimental desenvolvido.

Outra importante sugestão é analisar o comportamento térmico das ceras vegetais em um ambiente de temperatura controlada para obter uma independência das curvas T-History com relação à taxa de resfriamento. E por fim, um estudo que proponha otimizações e melhorias na configuração experimental do aparato desenvolvido neste trabalho. Estes trabalhos contribuirão para a popularização da metodologia T-History e

de materiais pouco explorados como bioPCMs, que são recursos naturais e renováveis que podem ser aproveitados de maneira sustentável.

## REFERÊNCIAS

- AGYENIM, F. et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 615 – 628, Agosto 2010. ISSN 1364-0321.
- CABEZA, L. F. et al. Unconventional experimental technologies available for phase change materials (PCM) characterization. Part 1. Thermophysical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 1399 – 1414, Março 2015. ISSN 1364-0321.
- CUI, Y. et al. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, n. 4, p. 1208 – 1212, Dezembro 2011. ISSN 0927-0248.
- CURRELL, B. R.; ROBINSON, B. Characterization and analysis of waxes by differential thermal analysis. *Talanta*, v. 14, n. 3, p. 421 – 424, Setembro 1967. ISSN 0039-9140.
- E., W.; ACREE JR. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation. *Thermochimica Acta*, v. 189, n. 1, p. 37 – 56, Outubro 1991. ISSN 0040-6031.
- FANG, X. et al. Increased Thermal Conductivity of Eicosane-Based Composite Phase Change Materials in the Presence of Graphene Nanoplatelets. *Energy & Fuels*, p. 4041 – 4047, junho 2013.
- FLAHERTY, B. Characterisation of waxes by differential scanning calorimetry. *Research Division, Laboratory of the Government Chemist, London, S.E. I*, p. 144 – 148, Maio 1971.
- FORT, J. et al. Diatomite/Palm Wax Composite as a Phase Change Material for Latent Heat Storage. *Advanced Materials Research*, p. 33 – 38, Maio 2015.
- FRUTUOSO, E. S. *Extração, refinação e estudo das propriedades termodinâmicas de cera de cana de açúcar*. 1989. 78 p. Dissertação (Mestrado em ciência físico-química) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.
- GMELIN, E.; SARGE, S. Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. *Thermoquímica*, v. 347, p. 9 – 13, 2000.
- HE, B. *High-Capacity Cool Thermal Energy Storage for Peak Shaving*. 2004. 81 p. Tese (Engenharia Química e Tecnologia) — Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes KTH.
- HE, B.; MARTIN, V.; SETTERWALL, F. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials. *Energy*, v. 29, n. 11, p. 1785 – 1804, Março 2004. ISSN 0360-5442.
- HONG, H.; KIM, S. K.; KIM, Y. Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials. *International Journal of Refrigeration*, v. 27, n. 4, p. 360 – 366, 2004. ISSN 0140-7007.

- HU, W.; YU, X. Encapsulation of bio-based PCM with coaxial electrospun ultrafine fibers. *RSC Advances*, p. 5580 – 5584, abril 2012.
- HU, W.; YU, X. Thermal and mechanical properties of bio-based PCMs encapsulated with nanofibrous structure. *Renewable Energy*, v. 62, p. 454 – 458, 2014. ISSN 0960-1481.
- HUMPHRIES, W. R.; GRIGGS, E. I. A design handbook for phase change thermal control and energy storage devices. *NTRS NASA Technical Reports Server M - 230*, Novembro 1977.
- INMETRO. *Avaliação de dados de medição: Guia para a expressão da incerteza de medição -GUM 2008*. 1. ed. Rio de Janeiro, 2012.
- KENAR, J. A. Latent heat characteristics of biobased oleochemical carbonates as potential phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 94, n. 10, p. 1697 – 1703, Outubro 2010. ISSN 0927-0248.
- KENISARIN, M.; MAHKAMOV, K. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1913 – 1965, Maio 2007. ISSN 1364-0321.
- LÁZARO, A. et al. Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials. *Measurement Science and Technology*, p. 2168 – 2174, Julho 2006.
- LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 84. ed. [S.l.]: CRC, 2003.
- MARÍN, J. M. et al. Determination of enthalpy–temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature dependent properties. *Measurement Science and Technology*, p. 184 – 189, Janeiro 2003.
- MAZO, J. et al. A theoretical study on the accuracy of the T-history method for enthalpy–temperature curve measurement: analysis of the influence of thermal gradients inside T-history samples. *Measurement Science and Technology*, v. 26, n. 12, p. 10 –, Outubro 2015.
- MEHLING, H.; CABEZA, L. F. *Heat and cold storage with PCM*. [S.l.]: Springer, 2008.
- MEHLING, H.; CABEZA, L. F. *Heat and Mass Transfer Heat and cold storage with PCM*. [S.l.]: Springer, 2008.
- MEHLING, H.; EBERT, H.; SCHOSSIG, P. Development of standards for materials testing and quality control of PCM. In: 7TH IIR CONFERENCE ON PHASE CHANGE MATERIALS AND SLURRIES FOR REFRIGERATION AND AIR CONDITIONING., 2006, França. França, 2006. p. 1 – 9.
- NABIL, N.; KHODADADI, J. M. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF TEMPERATURE-DEPENDENT THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID EICOSANE-BASED NANOSTRUCTURE-ENHANCED PHASE CHANGE MATERIALS. In: SUMMER HEAT TRANSFER CONFERENCE, 2012, Rio Grande, Puerto Rico. Rio Grande, Puerto Rico, 2012. p. 1 – 6.

- NASSU, R. T.; GONÇALVES, L. A. G. Avaliação de Parâmetros Térmicos de Óleo de Palma e seus Derivados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). p. 312 – 316, Maio 1994.
- NIELSON, K.; COX, J. T. *Design and Optimization of a Thermal Capacitor*. 2013. 135 p. Monografia (Mechanical Engineering in the Department of Mechanical and Aerospace Engineering) — UtahStateUniversity University Libraries.
- OLIVEIRA, F. F. de. *Contribuição da Análise Térmica no Desenvolvimento de Formulações de Batons*. 2003. 134 p. Dissertação (Química Analítica) — Instituto de Química.
- PIELICHOWSKA, K.; PIELICHOWSKI, K. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, v. 65, p. 67 – 123, Abril 2014. ISSN 0079-6425.
- POWERS, J. M.; CRAIG, R. G.; PEYTON, F. A. Calorimetric Analysis of Commercial and Dental Waxes. *SAGE JOURNALS*, v. 48, p. 1165 – 1170, Novembro 1969.
- REZAEI, K.; WANG, T.; JOHNSON, L. A. Hydrogenated Vegetable Oils as Candle Wax. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, p. 1241 – 1247, Dezembro 2002.
- RUDTSCH, S. Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*, v. 382, n. 1, p. 17 – 25, Janeiro 2002. ISSN 0040-6031.
- SANTOS, T. dos et al. Thermal properties of palm stearin, canola oil and fully hydrogenated soybean oil blends: Coupling experiments and modeling. *Journal of Food Engineering*, v. 185, p. 17 – 25, Setembro 2016. ISSN 0260-8774.
- SHARMA, A. et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 2, p. 318 – 345, Fevereiro 2009. ISSN 1364-0321.
- SHARMA, R. et al. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, v. 95, p. 193 – 228, 2015. ISSN 0196-8904.
- SHLOSINGER, A. P.; BENTILLA, E. W. Research and development study on thermal control by use of fusible materials Interim report. *Northrop Space Laboratories, NSL 65-16*, fevereiro 1965.
- SOLÉ, A. et al. Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 26, p. 425 – 436, Maio 2013. ISSN 1364-0321.
- STANKOVIC, S. B.; KYRIACOU, P. A. Improved measurement technique for the characterization of organic and inorganic phase change materials using the T-history method. *Applied Energy*, v. 109, p. 433 – 440, Janeiro 2013. ISSN 0306-2619.
- VÉLEZ, M. K. C.; ZÁRATE, J. O. de. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Applied Energy*, v. 143, p. 383 – 394, Janeiro 2015. ISSN 0306-2619.

YARBROUGH, D. W.; KUAN, C. Thermal Conductivity of Solid N-Eicosane, N-Octadecane, N-Heptadecane, N-Pentadecane and N-Tetradecano. *Thermal Conductivity*, v. 17, p. 265 – 274, 1981.

YINPING, Z.; YI, J.; YI, J. A simple method, the -history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology*, v. 10, n. 3, p. 201 – 205, dezembro 1999.



## APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS

A incerteza associada à medida de temperatura foi composta por três parcelas: a incerteza relacionada à aleatoriedade dos valores medidos das curvas experimentais, a incerteza da resolução e a incerteza da calibração dos termopares para cada faixa de temperatura. Assim, a incerteza total associada a medição de temperatura foi calculada pela Equação A.1.

$$u_t = \sqrt{u_{re}^2 + u_r^2 + u_{cal}^2} \quad (\text{A.1})$$

Em que  $u_{re}$  é a incerteza relacionada a aleatoriedade,  $u_r$  está relacionada à resolução do dispositivo e  $u_{cal}$  está relacionada à incerteza da calibração dos termopares.

A propagação de incertezas nas equações utilizadas para a determinação das propriedades termofísicas dos PCM e a expressão da incerteza de medição seguiu as orientações do INMETRO (2012) no Guia para Expressão da Incerteza de Medição. Quando medições não-correlacionada de diversas grandezas de entrada são combinadas por uma função matemática é possível estimar a incerteza da combinação. Seja a grandeza  $G$  indiretamente determinada pela função:

$$G = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Em que  $G$  é a grandeza a ser determina por uma medição indireta,  $f$  é a função matemática e  $X_i$  é a  $i$ -ésima grandeza de entrada que está sendo combinada. A incerteza combinada da grandeza  $G$  pode ser estimada pela Equação A.2.

$$u^2(G) = \left(\frac{\partial f}{\partial X_1}u(X_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_2}u(X_2)\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial X_n}u(X_n)\right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Em que  $u^2(G)$  é o quadrado da incerteza combinada da grandeza a ser estimada por medição indireta,  $\frac{\partial f}{\partial X_i}$  é a derivada parcial da função  $f$  em relação à grandeza de entrada  $X_i$  e  $u(X_i)$  é a incerteza da  $i$ -ésima grandeza de entrada que está sendo combinada.

Para o cálculo da incerteza combinada referente às áreas utilizadas nas equações das propriedades termofísicas, a Equação (A.2) também foi utilizada considerando o método do trapézio repetido para o cálculo das áreas que é expresso como:

Assim, foi possível determinar a incerteza combinada para as áreas estimadas por meio do método do trapézio repetido. As incertezas apresentadas nas tabelas no Capítulo 5 são as respectivas incertezas expandidas de cada propriedade. Ou seja, é a faixa dentro da qual, com uma determinada probabilidade, espera-se encontrar o

valor medido. O intervalo de confiança considerado em todo trabalho foi de 95,45%, considerando-se um coeficiente t-Student igual a 2.

## APÊNDICE B – CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Este apêndice apresenta a calibração dos termopares tipo k utilizados para a medição de temperatura do trabalho. O instrumento foi submetido a exame visual, verificação funcional e calibração. Os resultados apresentados são válidos apenas dentro da faixa em que o instrumento foi calibrado, que foi de 0 °C a 100 °C.

Os termopares foram calibrados em banho termostático por comparação direta com um sistema de medição padrão, constituído por uma termorresistência de platina tipo PT-100 ligada a quatro fios a um multímetro. O procedimento de calibração está de acordo com o Procedimento Técnico interno do Laboratório de Metrologia Dinâmica identificado por PT-07-01 “Calibração Estática de Transdutor de Temperatura entre -20 e 200 °C” 1ª edição/ revisão 0. Para cada ponto de calibração quatro leituras espaçadas de um minuto foram realizadas.

A temperatura foi relacionada com a resistência do termômetro pelas Equações (B.1) e (B.2) respectivamente para temperaturas acima e abaixo do ponto de gelo (0 °C).

$$\frac{R_T}{R_0} = 1 + At + Bt^2 \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{R_T}{R_0} = 1 + At + Bt^2 + Ct^3(t - 100) \quad (\text{B.2})$$

Em que :

$$A = 0,003908912;$$

$$B = -5,83432 \cdot 10^{-7} ;$$

$$C = -4,83545 \cdot 10^{-11};$$

As curvas de calibração dos termopares estão apresentadas nas Figuras 57, 57, 58, 59 e 60 . As incertezas foram calculadas de acordo com INMETRO (2012) para um nível de confiança de 95% e  $k = 2$ . A incerteza expandida considera efeitos de incerteza do padrão, dispersão das medidas e resolução do instrumento.

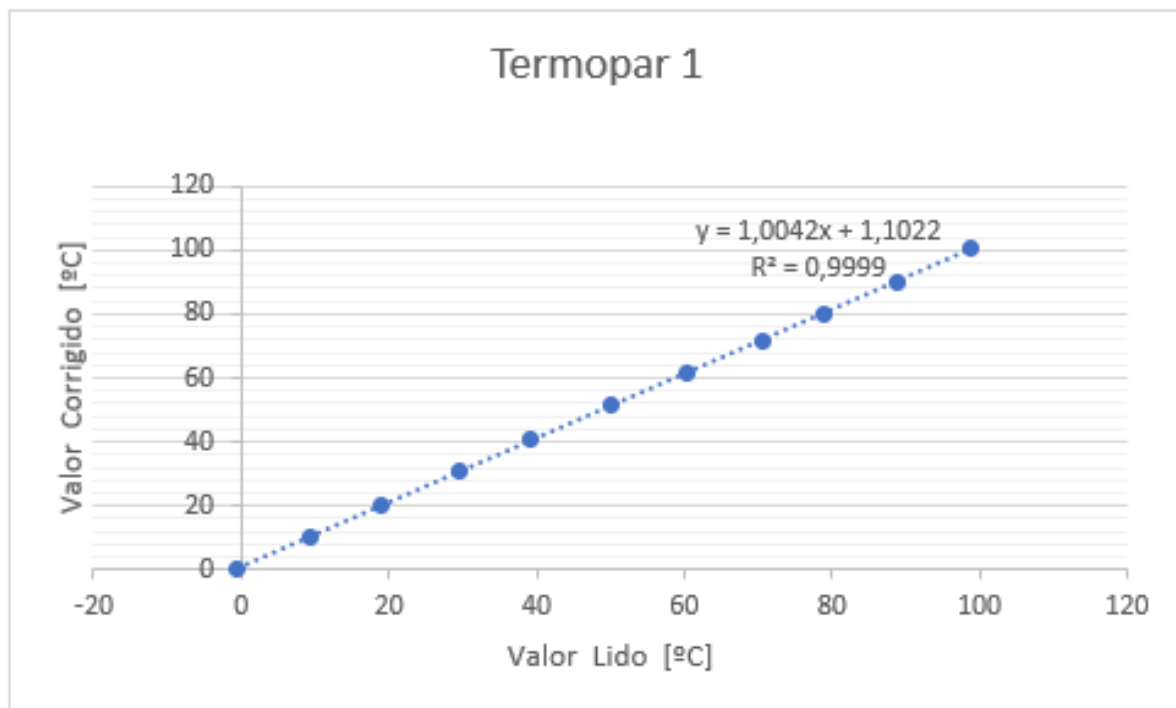


Figura 56 – Curva de calibração do termopar 1.

Fonte: Autoria própria.

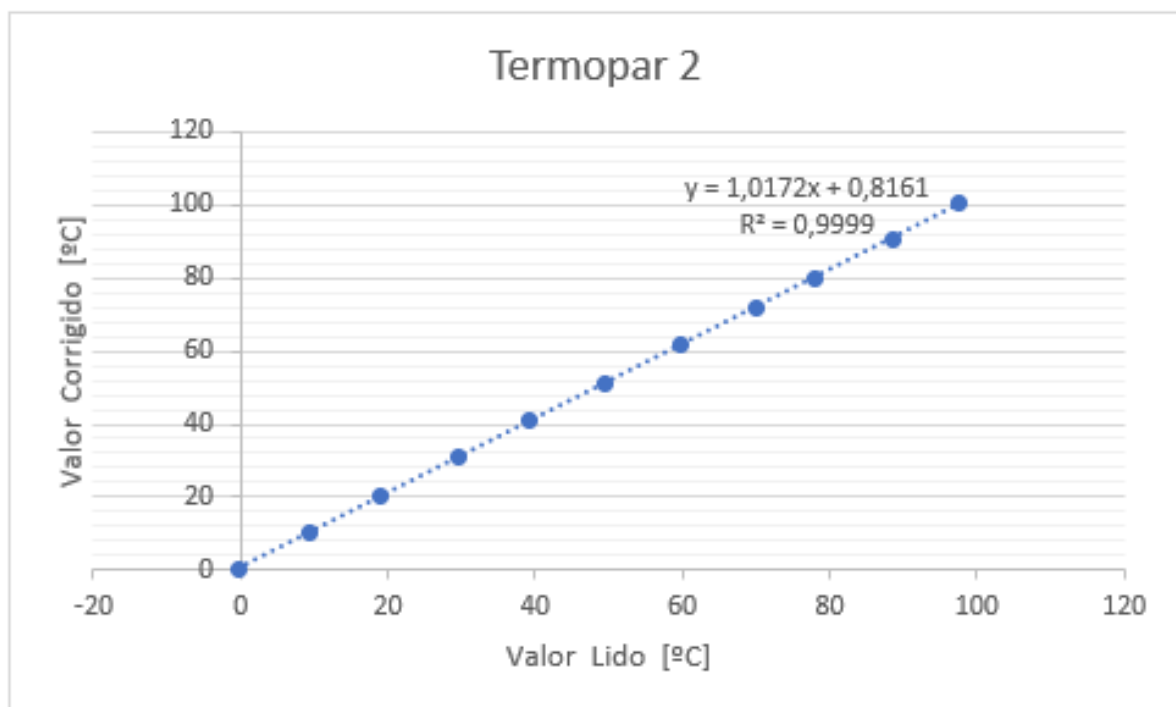


Figura 57 – Curva de calibração do termopar 2.

Fonte: Autoria própria.

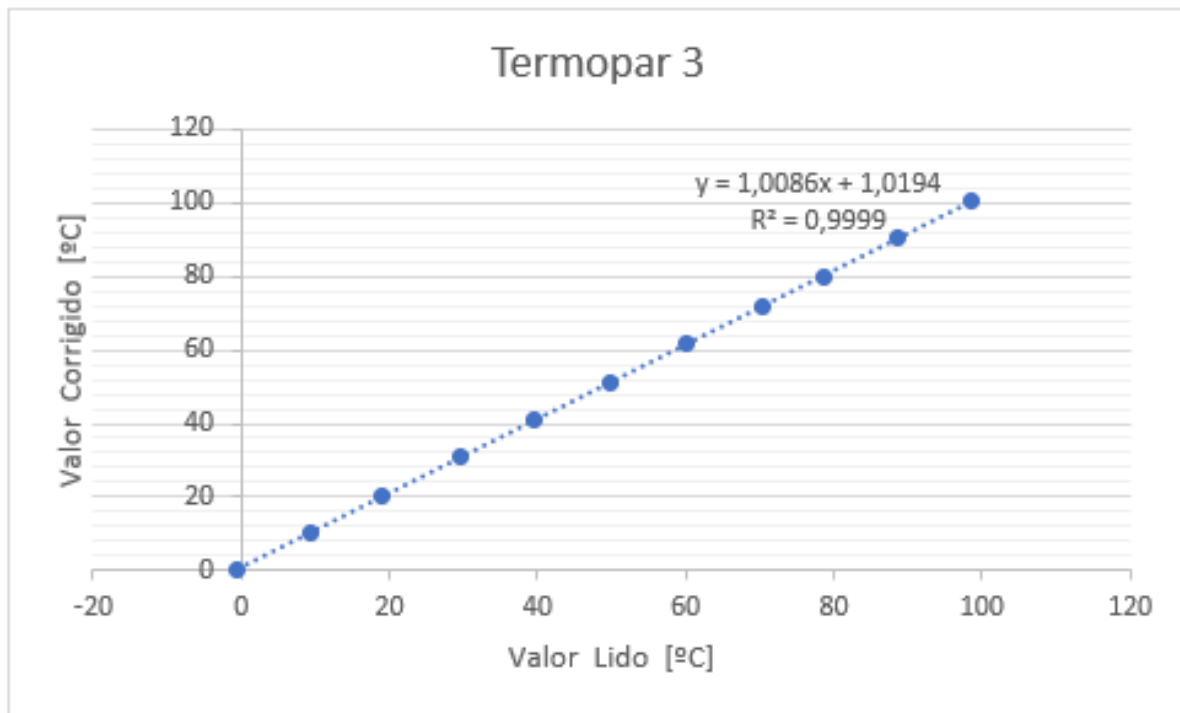


Figura 58 – Curva de calibração do termopar 3.

Fonte: Autoria própria.

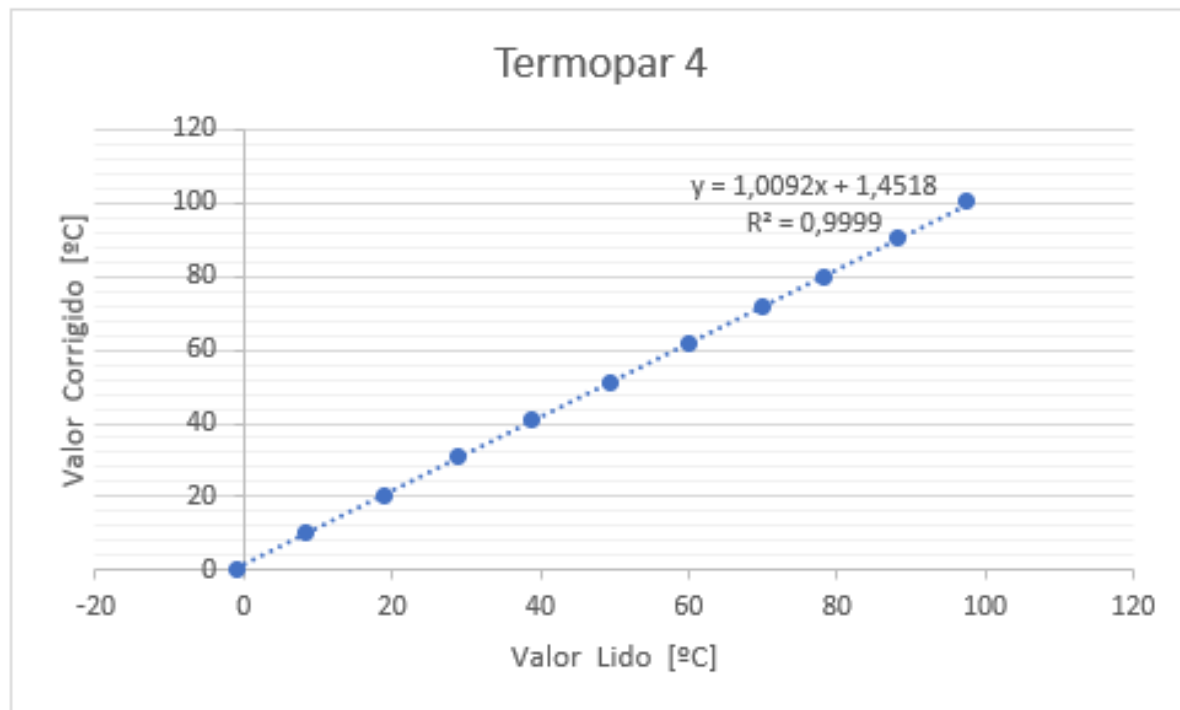


Figura 59 – Curva de calibração do termopar 4.

Fonte: Autoria própria.

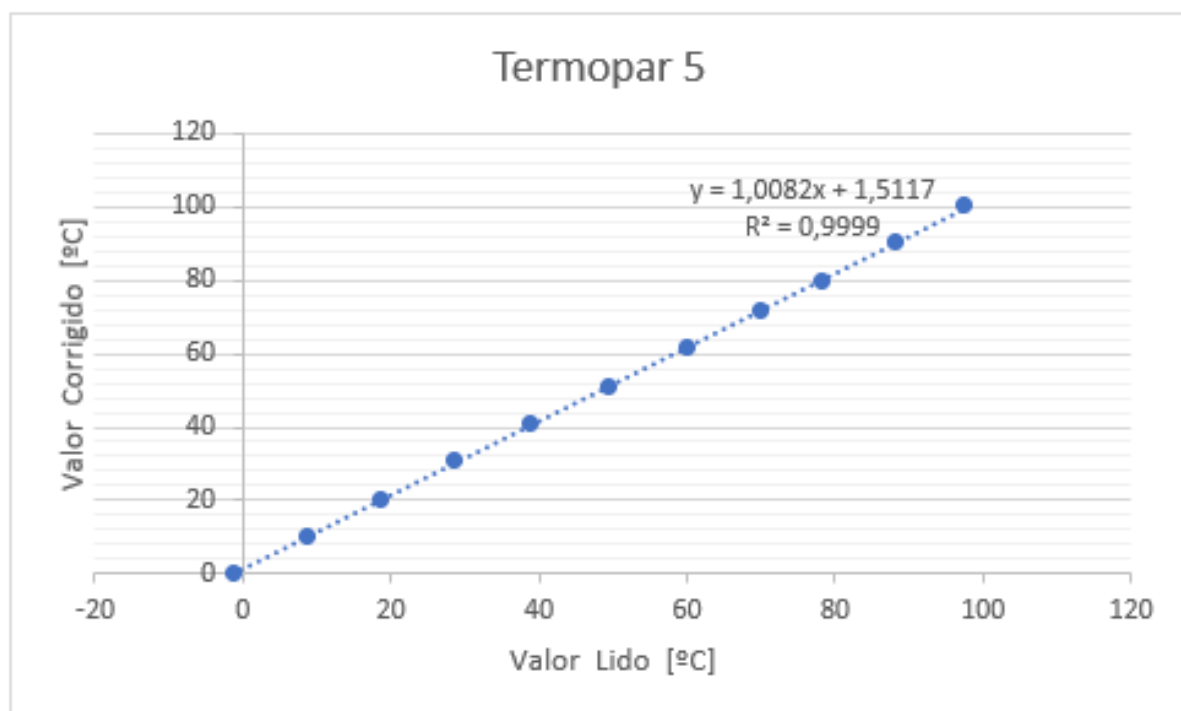


Figura 60 – Curva de calibração do termopar 5.

Fonte: Autoria própria.

## ANEXO A – FICHA DE INFORMAÇÕES TÉCNICAS DAS CERAS



### ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA

PRODUTO	Cera de Carnaúba Tipo 3
INCI Name	COPERNICIA CERIFERA CERA
Classificação Fiscal (NCM)	1521.10.00
Nº CAS	8015-86-9
VALIDADE	5 anos

ANALISE	ESPECIFICAÇÃO
COR	Amarela
ODOR	Característico
APARÊNCIA	Escamas
PONTO FUSÃO °C	81-86
INDICE SAPONIFICAÇÃO	78 - 88
% CINZAS	0,00 - 0,12
UMIDADE	0,00 – 0,50
INDICE ACIDEZ	2,0-6,0

Método: Amerwax

Figura 61 – Informações técnicas da cera de carnaúba tipo 3.

## INFORMAÇÕES TÉCNICAS

**GEWAX 5010**

Cera vegetal

**Descrição**

GEWAX 5010 é composto de cera vegetal.

**Especificações**

Características	Método	Parâmetro
Aspecto	Visual	Pó amarelado
Odor	Olfativo	Característico
Ponto de fusão	ASTM D-127	50,0 – 62,0°C
Ponto de Fulgor	ASTM D-92	Mín. 200°C
Penetração @ 25°C	ASTM D-1321	Máx. 18,0 (0,1mm)
Cor Saybolt	ASTM D-156	Máx. +20

**Aplicações**

Produto destinado à indústria de velas e outros segmentos, tais como: embalagens, papel, material escolar, cera depilatória, entre outros.

**Apresentação**

Sacos de papelão multifolhados com 25 (vinte e cinco) Kg.

**Armazenagem**

Área coberta:	Não expor ao sol.
Temperatura:	Manter em temperatura não superior a 35°C.
Empilhamento:	Máximo de 12 (doze) sacos.
Validade:	5 (cinco) anos da Data de Fabricação (DF), sob condições adequadas de armazenamento.

**Comentários**

Produto Certificado pelo Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO), órgão que concede certificados às empresas que não destroem áreas de alto valor de conservação para o óleo de palma.

As informações técnicas deste documento são fornecidas para dar assistência ao trabalho e pesquisa de nossos clientes, mas sem qualquer condição ou garantia, expressa ou implícita.

<b>ATENDIMENTO A CLIENTES</b>
<b>VENDAS e MATRIZ</b>
<b>End. Alameda Arapoema, 411 – Tamboré, Barueri – SP – CEP: 06460-080</b>
CNPJ: 67.033.332/0001-43
Tel.: (0xx11) 4133-8111      Fax: (0xx11) 4133-8100
Site: <a href="http://www.gequimica.com.br">www.gequimica.com.br</a>

Revisado por: Débora Rogenski

Aprovado por: Kleber Gütschow

Data de Revisão: 17/07/2012

Data de Impressão: 20 de julho de 2015

Figura 62 – Informações técnicas da cera de palma.



**SOLVEN SOLVENTES E QUÍMICOS LTDA**

R. Prof.ª Abigail Alves Pires, 301 – Chácara Nova Boa Vista – Hortolândia – SP  
 Fone/Fax: (19) 3865.9500 / 3865.9517 CEP: 13185-071  
 Site: www.solven.com.br / E-mail: qualidade@solven.com.br

**CERTIFICADO DE ANÁLISE****SOLVEN ECO T-22**

Lote: **295/16** Fabricação: **21/03/16** Validade: **24 MESES**

**RESULTADO DAS ANÁLISES**

Ensaio	Unidade	Resultado	Especificação	Metodologia
Aspecto, 25 °C	-	Conforme	Líquido Incolor	Visual
Densidade, 20/4 °C	g/cm <sup>3</sup>	0.809	0,805 - 0,825	ASTM D4052
Ponto de Fulgor, V.A	°C	102.0	Mín. +90	ASTM D-92
Cor, Saybolt	-	30.00	Mín. + 30	ASTM D-156
Ponto Inicial Ebulição	°C	235.0	Mín. 220,0	ASTM D-86
Ponto Final Ebulição	°C	270.0	Máx. 280,0	ASTM D-86
Teor de Aromáticos	%	0.30	Máx. 0.5	UV
Teor de Benzeno	ppm	0.0	Máx. 1,0	ASTM D6229
Teor de Enxofre	ppm	<2,0	Máx. 2,0	ASTM D1266

**Aprovação**

Este documento é aprovado eletronicamente sob a responsabilidade do Controle de Qualidade Solven.

Técnico Químico Responsável: Cristiano Rodrigues dos Santos  
 CRQ nº 004446432 – 4ª e 7ª Região

**Observações:**

- 1) Os resultados deste boletim referem-se somente a amostra acima indentificada.
- 2) Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da Solven Solventes e Químicos Ltda.

Figura 63 – Informações técnicas da cera de soja.