UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ADRIANO BONANGELO COSTA

**Estudo da cristalização e comportamento térmico de parafinas como materiais de
mudança de fase**

São Paulo

2020

ADRIANO BONANGELO COSTA

**Estudo da cristalização e comportamento térmico de parafinas como materiais de
mudança de fase**

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo referente à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Bonangelo Costa, Adriano

Estudo da cristalização e comportamento térmico de parafinas como materiais de mudança de fase / A. Bonangelo Costa -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

173 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Cristalização 2.Parafinas 3.Materiais de mudança de fase
4.Condutividade térmica 5.Troca térmica I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

ADRIANO BONANGELO COSTA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo

2020

Estenda a mão ao que necessita de apoio.

Chegará seu dia de receber cooperação.

Francisco Cândido Xavier.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, amigos e a todos os seres humanos que, por pouquinho que seja, auxiliam na melhora do nosso planeta e da condição de vida de seus habitantes, humanos ou não.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao acolhedor Professor Doutor Marcelo Seckler pela ótima orientação, paciência e pelos valiosos ensinamentos nos diversos campos desta dissertação e de outros aspectos da vida em geral.

À toda minha valiosa e querida família, em específico meus pais Flávio Costa e Sandra Bonangelo por toda ternura, apoio, suporte, inumeráveis conselhos e orientações em minha formação. Também ao meu pai Flávio por toda ajuda na manufatura dos dedos frios fundamentais ao trabalho e outros serviços de suporte.

À minha amável e cativante Priscila Gomes por todo carinho, motivação, paciência, suporte e dos inestimáveis momentos de diálogo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de pós-graduação Victor de Martino, Dr. Carlos Pantoja, M.^a Lúcia Carradori, João Lazzari, Amanda Lanzotti, Dr.^a Flávia Ronquim, Cleiton Beraldo, Dr. Frederico Penha, M. Gustavo Zago e Layane Souza por todos os valiosos auxílios, conselhos, momentos de descontração e aprendizado proporcionados durante este trabalho.

À técnica M.^a Denise Tavares por toda atenção, auxílio e momentos de aprendizado e conversas no decorrer desta empreitada.

Ao Professor Doutor José Paiva, pelo auxílio na modelagem e sua documentação; ao Prof. Dr. José Camacho pelo auxílio na parte experimental e na análise de resultados; à Prof.^a Dr.^a Maria Taqueda pelo auxílio na parte estatística e de planejamento experimental. Aos Professores Doutores Kleber Lanigra, Jorge Gut e Roberto Guardani, presentes em minha banca de qualificação, pelos valiosos conselhos e correções que proporcionaram uma dissertação de nível superior à anteriormente concebida.

Aos funcionários do departamento de Engenharia Química, Regina Pereira, Sônia Delfino, Caio Reginato, Alexandre Oliveira e demais funcionários por todo auxílio e suporte deste trabalho.

Aos colegas e amigos da graduação e iniciação científica Stephanie Baron, Isabela Barreto e Tainá pelo auxílio, aprendizado e pela oportunidade de ajudar colegas em formação.

Ao Instituto de Pesquisa Tecnológica, ao Denivaldo Mota e à Ariane Tunussi pela excelente cooperação e auxílio na parte experimental deste trabalho.

Ao Research Centre for Gas Innovation, ao Prof. Dr. Emílio Silva, ao Dr. Diego Prado e ao Dr. Ricardo Amigo por toda cooperação.

Ao Prof. Doutor Jorge Gut, À M.^a Bianca Marques e à Dr.^a Érica Siguemoto pelo auxílio e generosidade nos experimentos de condutividade.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro à pesquisa (processo 426482/2016-6) e pela bolsa de estudos e à FAPESP pelo auxílio financeiro à pesquisa (processo: 166807/2017-6).

À todas as empresas fornecedoras de materiais e serviços que estiveram envolvidas neste trabalho, nomeadamente à Santa Cruz, Solven e Rubitherm pelo ótimo atendimento e fornecimento de parafinas para este estudo.

Agradeço a Deus, à Jesus e demais espíritos superiores pela oportunidade de estar nesta encarnação, no Brasil, em São Paulo estado e cidade, tendo a oportunidade de interagir com todas as pessoas e instituições citadas anteriormente para minha evolução e aprendizado.

E por fim, aos meus mentores, guias e amigos espirituais por toda imensurável ajuda, intuição e proteção silenciosa que proporcionam em cada dia de minha vida.

RESUMO

COSTA, Adriano Bonangelo. **Estudo da cristalização e comportamento térmico de parafinas como materiais de mudança de fase**. 2020. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Materiais de mudança de fase têm como função armazenar calor latente. As parafinas são materiais de mudança de fase comumente utilizados. Algo ainda não estudado com relação às parafinas é como a cristalização influencia a condutividade do material. Tendo em vista que a relação entre fenômenos de cristalização e a condutividade térmica do MMF ainda não foi estudada, ela foi objeto do presente estudo. Para isso, cinco parafinas de grau comercial, sendo três produzidas para uso como MMFs e duas para uso geral (como em velas), foram caracterizadas por análise GC/MS e DSC. A condutividade térmica de duas parafinas cristalizadas sob supersaturações diferentes foi determinada experimentalmente. O material cristalizado rapidamente possui condutividade média de $0,253 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e o bloco cristalizado lentamente, $0,215 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Um modelo matemático foi desenvolvido para prever a evolução temporal da espessura da camada de MMF em configuração de dedo frio. O modelo foi ajustado a experimentos, utilizando-se determinações experimentais detalhadas das propriedades físicas relevantes, utilizando-se como único parâmetro do modelo a condutividade da camada parafínica. Os valores ajustados da condutividade térmica para temperaturas de fluido de resfriamento e de aquecimento, respectivamente, 20 e 60 °C, 20 e 55 °C, 10 e 60 °C e 10 e 55 °C, foram respectivamente, 0,233, 0,235, 0,313 e 0,305 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Os valores dos coeficientes de determinação para a espessura calculada em função da espessura medida foram todos acima de 0,99. Comparando-se as simulações 20 °C-60 °C e 20 °C-55 °C, houve um aumento de 25,56% na condutividade da camada parafínica e comparando-se as simulações 10 °C-60 °C e 10 °C-55 °C, houve um aumento de 22,95% na condutividade da camada. O modelo fornece uma boa estimativa da condutividade da camada sólida de MMF, mas seu valor não deve ser considerado como preciso. Como demonstram determinações experimentais diretas da condutividade e determinações com auxílio de modelo matemático em dedo frio, a condutividade térmica da parafina aumenta com a taxa de cristalização.

Palavras-chave: Cristalização. Parafinas. Materiais de mudança de fase. Condutividade térmica. Troca térmica.

ABSTRACT

Phase change materials have the function of storing latent heat. Paraffins are commonly used phase change materials. Something not yet studied regarding paraffins is how crystallization influences the conductivity of the material. Given that the relationship between crystallization phenomena and the thermal conductivity of PCM has not yet been studied, it has been the object of the present study. For this, five commercial grade paraffins, three produced for use as PCMs and two for general use (as in candles), were characterized by GC/MS and DSC analysis. The thermal conductivity of two crystallized paraffins under different supersaturations was determined experimentally. The rapidly crystallized material had an average conductivity of $0.253 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ and the slowly crystallized block $0.215 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A mathematical model was developed to predict the temporal evolution of the MMF layer thickness in cold finger configuration. The model was adjusted to experiments, using detailed experimental determinations of the relevant physical properties, using as the only parameter of the model the paraffin layer conductivity. The adjusted thermal conductivity values for cooling and heating fluid temperatures, respectively, 20 and 60 °C, 20 and 55 °C, 10 and 60 °C, and 10 and 55 °C, respectively, were 0.233, 0.235, 0.313 and $0.305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. The values of coefficients of determination for the calculated thickness as a function of the measured thickness were all above 0.99. Comparing simulations 20°C-60°C and 20 °C -55 °C, there was a 25.56% increase in paraffin layer conductivity and comparing simulations 10 °C-60 °C and 10 °C -55 °C, there was a 22.95% increase in the conductivity of the layer. The model provides a good estimate of the conductivity of the MMF solid layer, but its value should not be considered as accurate. As shown by direct experimental determination of conductivity and mathematical determination on cold finger, paraffin thermal conductivity increases with the crystallization rate.

Keywords: Crystallization. Paraffins. Phase change materials. Thermal conductivity. Thermal exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Influência da supersaturação nas propriedades de cristalização	38
Figura 2 – Taxas de formação e crescimento cristalino	39
Figura 3 – Classificação dos métodos de armazenamento de energia térmica.....	42
Figura 4– Condutividade em função da temperatura de (A) Hexadecano ($C_{16}H_{34}$); (B) Octadecano ($C_{18}H_{38}$) e (C) Eicosano ($C_{20}H_{42}$).....	49
Figura 5 – Condutividade térmica de parafina e seus compósitos com nano magnetita.....	50
Figura 6 – Condutividades térmicas de alcanos líquidos: (A) Hexadecano ($C_{16}H_{34}$); (B) Octadecano ($C_{18}H_{38}$) e (C) Eicosano ($C_{20}H_{42}$).....	51
Figura 7 – Calores específicos de parafinas sólidas e líquidas em função da temperatura	52
Figura 8 – Viscosidade de parafina em diversas temperaturas.....	52
Figura 9 – Densidades de parafinas líquidas em função da temperatura	53
Figura 10 – Seção transversal de alcano linear, onde a cadeia carbônica está ao longo do eixo C.....	56
Figura 11 – Imagens de monocamada de hexadecano: (A) imagem de 15x15 nm obtida por microscopia de força atômica; (B) imagem topográfica de 15x15 nm obtida por microscopia de tunelamento por varredura.....	57
Figura 12 – Modelo idealizado da cristalização das seguintes misturas parafínicas: (A) n- parafinas; (B) n-parafinas e isoparafinas; (C) n-parafinas, isoparafinas e cicloparafinas	57
Figura 13 – Algumas conformações das cadeias dos alcanos, hidrogênios foram omitidos: (A) completamente trans e (B) ponta da molécula em gauche	59
Figura 14 – (A) fase rotacional R_I ortorrômbica e (B) fase rotacional R_{II} hexagonal.	60
Figura 15 – Classes de MMFs baseados em suas faixas de temperatura de fusão e entalpia...	65
Figura 16 – Variação da temperatura causada pela adsorção de metano até 3,5 MPa em diversas vazões de alimentação	67
Figura 17 – Efeito térmico de algumas vazões de alimentação de metano até 3,5 MPa em tanque de adsorção.....	68
Figura 18 – Distribuição de MMF em tanque de adsorção	68
Figura 19 – Espectro de massas de tetradecano	71

Figura 20 – Cromatograma sobreposto de parafina, óleo e padrão de hexatriacontano.	72
Figura 21 – Espectros de massas do pico 51,5 min no cromatograma para: (A) parafina e (B) óleo.....	73
Figura 22 – Espectro de massas de n-hexadecano	74
Figura 23 – Espectro de massas de 5-metilpentadecano.....	75
Figura 24 – Análise térmica DSC de octadecano puro. (A) transição da fase rotacional e (B) fusão. Taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	76
Figura 25 – Análise térmica DSC de parafina comercial com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min	77
Figura 26 – Curva gerada por DSC de parafina comercial para determinação de calor específico.....	77
Figura 27 – Análise térmica DSC de cera parafínica: segundo aquecimento (superior) e resfriamento (inferior). Taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.....	78
Figura 28 – Análise térmica DSC de amostras parafínicas expostas à radiação solar: (A) aquecimento e (B) resfriamento. Taxa de aquecimento de 2 °C/min	79
Figura 29 – Análise térmica DSC para comparação entre taxas de resfriamento e sensibilidade: (A) 10; (B) 7; (C) 4; (D) 1 °C/min	80
Figura 30 – Aparato dedo frio para estudos sobre incrustação de parafina em petróleo.	81
Figura 31 – Diferentes etapas da cristalização em dedo frio: (A) nucleação; (B) crescimento cristalino; (C) camada cristalina final	81
Figura 32 – Camada cristalina formada sobre dedo frio cilíndrico rotativo.	82
Figura 33 – Parafinas utilizadas neste trabalho. (A) 120/125-6; (B) 120; (C) RT35; (D) RT42; (E) RT47.....	84
Figura 34 – Amostras de parafina e moldes de cobre	86
Figura 35 – Caracterização dos blocos de parafina: (A) dimensões do bloco de parafina 120/125-6; (B) localização dos furos para teste de condutividade	87
Figura 36 – Corte transversal de um dedo frio.....	89
Figura 37 – Fluxograma do modelo	93
Figura 38 – Detalhes do processo construtivo do dedo frio: (A) tubos de cobre concêntricos; (B) detalhe da distância entre a ponta dos dois tubos de cobre.....	95

Figura 39 – Detalhes e medidas do dedo frio	95
Figura 40 – Dedo frio utilizado neste estudo.....	96
Figura 41 – Esquema do aparato utilizado para crescimento cristalino em dedo frio	96
Figura 42 – Aparato experimental	97
Figura 43 – Indicação da altura da camada e áreas das medidas com paquímetro.....	98
Figura 44 – Corte do dedo frio com camada parafínica e locais de medida com paquímetro .	99
Figura 45 – (A) disposição do dedo frio e do impelidor no interior da parafina fundida; (B) imagem do experimento	100
Figura 46 – Experimento para caracterizar a temperatura da parafina fundida (A) locais medidos por sensor térmico sem agitação; (B) posicionamento do sensor	101
Figura 47 – Dedo frio invertido para teste de escorrimento	102
Figura 48 – Visualização do crescimento da camada de MMF, com aquecimento a 55 °C e resfriamento a 10 °C	103
Figura 49 – Visualização do crescimento da camada de MMF, com aquecimento a 60 °C, resfriamento a 10 °C e dedo frio afastado do fundo	104
Figura 50 – Cromatograma da parafina 120/125-6	106
Figura 51 – Cromatogramas das parafinas (A) RT35 e (B) RT42	106
Figura 52 – Cromatogramas das parafinas: (A) RT47 e (B) 120	107
Figura 53 – Espectro de massas do docosano ($C_{22}H_{46}$).....	108
Figura 54 – Espectro de massas do pentacosano ($C_{25}H_{52}$)	108
Figura 55 – Espectro de massas de alcano não identificado, pico no tempo 23,270 do cromatograma da parafina 120/125-6.....	109
Figura 56 – Análise térmica DSC da parafina 120/125-6 com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min.....	111
Figura 57 – Análise térmica DSC da parafina RT47 com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min.....	112
Figura 58 – Análise térmica DSC da parafina 120/125-6 com taxas de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min.....	113
Figura 59 – Densidade da parafina fundida em função da temperatura	114
Figura 60 – Viscosidade da parafina 120/125-6 líquida.....	116

Figura 61 – Linhas de escoamento da parafina 120/125-6 líquida em diversas temperaturas	116
Figura 62 – Blocos parafínicos 120/125-6 utilizados em teste de condutividade. (A) bloco cristalizado em água a 4° C e (B) bloco cristalizado em ar a 23 °C	119
Figura 63 – Agitação em 60 RPM: (A) vista traseira; (B) vista inferior oblíqua e (C) vista lateral da camada parafínica	121
Figura 64 – Agitação em 100 RPM: (A) vista frontal; (B) vista inferior e (C) vista oblíqua traseira da camada parafínica	121
Figura 65 – Agitação em 300 RPM: (A) vista frontal; (B) vista inferior e (C) vista traseira da camada parafínica	122
Figura 66 – Temperaturas da parafina fundida com banho termostático em 55 °C	123
Figura 67 – Temperaturas da parafina fundida com banho termostático em 60 °C	123
Figura 68 – Camadas de parafinas para teste de escorrimento: (A) 2ª camada e (B) 3ª camada. Círculos vermelhos indicam gotas cristalizadas	126
Figura 69 – Teste visual do crescimento de MMF, com aquecimento a 60 °C e resfriamento a 20 °C. (A) 15 s; (B) 2 min; (C) 15 min e (D) 30 min	128
Figura 70 – Teste visual do crescimento de MMF, com aquecimento a 55 °C e resfriamento a 10 °C. (A) 15 s; (B) 2 min; (C) 15 min e (D) 30 min	128
Figura 71 – Teste visual do dedo frio afastado do fundo, com aquecimento a 60 °C e resfriamento a 10 °C. (A) 15 s; (B) 2 min; (C) 15 min e (D) 30 min	129
Figura 72 – Camada retirada do bquer encamisado, do teste visual do dedo frio afastado do fundo do bquer	129
Figura 73 – Experimento 20-60 com a inclusão de todas as espessuras medidas/calculadas	132
Figura 74 – (A) experimento cinético 20-60 e modelos de cristalização. (B) gráfico de pareamento do modelo $k_{mmf} = 0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	134
Figura 75 – Simulação 20-60 (A) resistências à troca térmica e (B) taxa de transferência de calor a partir de 5 s	135
Figura 76 – (A) média das espessuras de todas as áreas do experimento 20-60. (B) gráfico de pareamento da simulação $k_{mmf} = 0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	137
Figura 77 – (A) experimento 10-60 e simulações; (B) pareamento para $k_{mmf} = 0,235 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; (C) experimento 20-55 e simulações; (D) pareamento para $k_{mmf} = 0,313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	

$^1.K^{-1}$; (E) experimento cinético 10-55 e simulações; (F) pareamento para $k_{mmf} = 0,305 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$	139
Figura 78 – Simulação 10-60 (A) resistências à troca térmica e (B) taxa de transferência de calor a partir de 5 s. Simulação 20-55 (C) resistências à troca térmica e (D) taxa de transferência de calor a partir de 5 s. Simulação 10-55 (E) resistências à troca térmica e (F) taxa de transferência de calor a partir de 5 s	141
Figura 79 – Relação entre aumento da massa do camada cristalina pela área por tempo e condutividade térmica.....	143
Figura 80 – Relação entre a taxa de transferência de calor Q_{bm} e condutividades ajustadas ...	144
Figura 81 – Calores específicos utilizados no modelo	145
Figura 82 – Espectro de massas do octadecano ($C_{18}H_{38}$)	163
Figura 83 – Espectro de massas do nonadecano ($C_{19}H_{40}$)	164
Figura 84– Espectro de massas do eicosano ($C_{20}H_{42}$)	164
Figura 85 – Espectro de massas do heneicosano ($C_{21}H_{44}$)	165
Figura 86 – Espectro de massas do tricosano ($C_{23}H_{48}$)	165
Figura 87 – Espectro de massas do tetracosano ($C_{24}H_{50}$).....	166
Figura 88 – Análise térmica DSC da parafina 120. Taxas de aquecimento e resfriamento de $5^{\circ}C/min$	167
Figura 89 – Análise térmica DSC da parafina RT35. Taxas de aquecimento e resfriamento de $5^{\circ}C/min$	168
Figura 90 – Análise térmica DSC da parafina RT42. Taxas de aquecimento e resfriamento de $5^{\circ}C/min$	168
Figura 91 – (A) experimento 10-60 e simulações; (B) pareamento para $k_{mmf} = 0,235 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$; (C) experimento 20-55 e simulações; (D) pareamento para $k_{mmf} = 0,313 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$; (E) experimento cinético 10-55 e simulações; (F) pareamento para $k_{mmf} = 0,305 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de alcanos lineares puros e suas propriedades térmicas.	48
Tabela 2 – Classificação de parafinas macrocristalinas, intermediárias e microcristalinas por suas características.....	55
Tabela 3 – Estruturas cristalinas e alcanos em que ocorrem as fases rotacionais	59
Tabela 4 – Exemplos de metais e suas ligas para uso como MMFs.....	63
Tabela 5 – Exemplos de sais hidratados e suas propriedades térmicas	64
Tabela 6 – Comparação entre as diferentes tecnologias de armazenamento de gás natural	66
Tabela 7 – Alcanos identificados por espectrometria de massas nos MMFs	110
Tabela 8 – Resumo das análises térmicas DSC das parafinas com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min.....	112
Tabela 9 – Condutividades e temperaturas de cada orifício dos blocos parafínicos 120/125-6	117
Tabela 10 – Cálculo dos dados experimentais.....	117
Tabela 11 – Análise de variância para fator único (condutividade)	118
Tabela 12 – Teste Q de Tukey.....	118
Tabela 13 – Vazões calculadas do fluido de resfriamento do dedo frio.....	124
Tabela 14 – Espessuras medidas em teste de escorrimento e experimentos cinéticos	125
Tabela 15 – Resultados das análises t de Student.....	125
Tabela 16 – Ordem de grandez típica de coeficientes de transferência de calor.....	136
Tabela 17 – Resumo dos experimentos cinéticos de cristalização em dedo frio.....	138
Tabela 18 – Variáveis utilizadas no modelo, tipo de variável, sua origem e onde está detalhado.....	146
Tabela 19 – Planejamento experimental do estudo cinético em dedo frio	169
Tabela 20 – Sumário dos experimentos da viscosidade da parafina 120/125-6 fundida.....	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância.

DSC – *Differential scanning calorimetry*.

GC/MS – *Gas chromatography / mass spectrometry*.

GNA – Gás natural adsorvido.

MMF – Material de mudança de fase.

MMFs – Materiais de mudança de fase.

PCM – *Phase change material*.

PCMs – *Phase change materials*.

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área superficial da camada cristalina no dedo frio.

A_m – Área média de cristalização.

a – Coeficiente linear.

b – Coeficiente angular.

C_p – Calor específico.

$C_{p_{MMF,l}}$ – Calor específico do MMF líquido

D_m – Diâmetro medido.

D_e – Diâmetro do dedo frio limpo.

d_h – Diâmetro hidráulico para escoamento no espaço anular do dedo frio.

g – Aceleração da gravidade terrestre.

h_b – Coeficiente de convecção natural da parafina líquida.

h_c – Coeficiente de convecção forçada do fluido de resfriamento.

k_c – Condutividade térmica do fluido de resfriamento.

k_d – Condutividade térmica da parede do dedo frio.

k_{MMF} – Condutividade térmica do MMF sólido.

$k_{MMF,l}$ – Condutividade térmica do MMF líquido.

L – Comprimento do dedo frio em que há cristalização.

m_s – massa de MMF cristalizada.

M – Massa molar.

$\dot{Q}_b$ – Taxa de transferência de calor do seio da parafina líquida até a camada cristalina.

$\dot{Q}_{bm}$ – Taxa média de transferência de calor do seio da parafina fundida até a camada cristalina, do momento inicial dos experimentos até uma espessura de camada de 4 mm.

$\dot{Q}_{DF}$ – Taxa de transferência de calor da camada cristalina até o fluido de resfriamento.

$\dot{Q}_i$ – Taxa de transferência de calor instantânea.

$\dot{Q}_M$ – Taxa média de transferência de calor do momento inicial dos experimentos até uma espessura de camada de 4 mm.

r – Raio arbitrário do dedo frio incluindo a camada cristalina.

r_1 – Resistência à condução da parede do dedo frio.

r_2 – Resistência à convecção do fluido de resfriamento.

r_3 – Resistência à condução do MMF.

r_4 – Resistência à convecção natural da parafina fundida.

r_i – Raio interno do tubo externo do dedo frio.

r_e – Raio externo do tubo externo do dedo frio.

r_{sl} – Raio da camada parafínica sólida.

R_A – Aumento na massa do cristal por unidade de área superficial, por unidade de tempo ou taxa de cristalização.

T – Temperatura de um raio arbitrário do dedo frio incluindo a camada cristalina.

T_b – Temperatura do seio da parafina líquida.

T_c – Temperatura do seio do fluido de resfriamento.

T_e – Temperatura da superfície externa do dedo frio.

T_f – Temperatura média da camada limite

T_i – Temperatura do fluido de resfriamento na superfície interna do tubo externo do dedo frio.

T_m – Temperatura de mudança de fase ou cristalização.

T_{sl} – Temperatura da superfície de cristalização.

v_r – Velocidade no sentido radial de um cilindro.

v_θ – Velocidade no sentido angular de um cilindro.

v_z – Velocidade no eixo no comprimento do cilindro.

V – Volume.

V_m – Volume molar.

β – Coeficiente de expansão térmica da parafina líquida.

ΔH – Entalpia de cristalização.

ΔT – Intervalo de temperatura.

ΔT_T – Intervalo de temperatura total.

ΔT_{CR} – Intervalo de temperatura da fase cristalina rígida.

ΔT_{R1} – Intervalo de temperatura da primeira fase rotacional.

ΔT_{R2} – Intervalo de temperatura da segunda fase rotacional.

Δt – Intervalo de tempo.

ρ – Densidade.

$\rho_{MMF,l}$ – Densidade do MMF líquido

ϕ – Geração volumétrica de energia.

μ_{MMF} – Viscosidade do MMF líquido.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
2. OBJETIVOS	35
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
3.1. CRISTALIZAÇÃO DE FUNDIDOS.....	37
3.1.1. NUCLEAÇÃO	39
3.1.2. CRESCIMENTO CRISTALINO.....	40
3.1.3. CRISTALIZAÇÃO EM CAMADA SÓLIDA DE FUNDIDOS	40
3.2. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TÉRMICA.....	41
3.2.1. ARMAZENAMENTO DE CALOR SENSÍVEL	42
3.2.2. ARMAZENAMENTO DE CALOR LATENTE.....	43
3.2.2.1. Transição sólido-gás e líquido-gás.....	44
3.2.2.2. Transição sólido-líquido	44
3.2.2.3. Transição sólido-sólido	45
3.2.3. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TERMOQUÍMICA.....	45
3.3. CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DOS MMFS	46
3.3.1. PROPRIEDADES CINÉTICAS DE CRISTALIZAÇÃO	46
3.3.2. ASPECTOS ECONÔMICOS.....	46
3.3.3. ASPECTOS AMBIENTAIS.....	46
3.3.4. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS	46
3.4. PARAFINAS E ALCANOS	47
3.4.1. DEFINIÇÃO DE PARAFINA	47
3.4.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	47
3.4.3. VISCOSIDADE E DENSIDADE	52
3.4.4. OUTRAS PROPRIEDADES DE INTERESSE PARA USO COMO MMF	53
3.4.5. ESTRUTURA CRISTALINA DAS PARAFINAS	55
3.5. OUTRAS CLASSES DE MMFS.....	60
3.5.1. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS GRAXOS	60
3.5.2. ÁLCOOIS	61
3.5.3. ÉSTERES CARBOXÍLICOS.....	61
3.5.4. METAIS.....	62
3.5.5. POLIETILENOGLICOL.....	63
3.5.6. SAIS HIDRATADOS	63

3.6. APLICAÇÕES DE MMF	65
3.7. ENCAPSULAÇÃO	69
3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE.....	70
3.8.1. CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA	70
3.8.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	75
3.9. DEDO FRIO	80
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	83
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE.....	83
4.1.1. ESCOLHA DAS PARAFINAS	83
4.1.2. CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA	84
4.1.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	84
4.1.4. DENSIDADE DA PARAFINA LÍQUIDA	85
4.1.5. DENSIDADE DA PARAFINA SÓLIDA	85
4.1.6. VISCOSIDADE	86
4.2. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	86
4.3. ESTUDO CINÉTICO DE CRISTALIZAÇÃO EM DEDO FRIO	88
4.3.1. MODELAGEM MATEMÁTICA	88
4.3.2. APARATO EXPERIMENTAL.....	94
4.3.3. PROCEDIMENTO	97
4.3.4. EXPERIMENTOS AUXILIARES AO EXPERIMENTO EM DEDO FRIO	99
4.3.4.1. Agitação da parafina fundida.....	99
4.3.4.2. Temperaturas da parafina fundida	100
4.3.4.3. Vazão e temperatura do fluido de resfriamento.....	101
4.3.4.4. Escorrimento sobre a camada sólida	102
4.3.4.5. Visualização do crescimento da camada de MMF	103
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE.....	105
5.2. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	116
5.3. EXPERIMENTOS AUXILIARES AO EXPERIMENTO EM DEDO FRIO.....	119
5.3.1. AGITAÇÃO DA PARAFINA FUNDIDA	120
5.3.2. TEMPERATURAS DA PARAFINA FUNDIDA	122

5.3.3. VAZÃO E TEMPERATURA DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO	124
5.3.4. ESCORRIMENTO DO FUNDIDO SOBRE A CAMADA SÓLIDA	124
5.3.5. VISUALIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DA CAMADA SÓLIDA	126
5.4. ESTUDO CINÉTICO DE CRISTALIZAÇÃO EM DEDO FRIO.....	131
5.4.1. VARIÁVEIS DO MODELO MATEMÁTICO	144
6. CONCLUSÕES	148
7. REFERÊNCIAS	149
APÊNDICE A – CÓDIGO DA MODELAGEM.....	157
APÊNDICE B – ESPECTROS DE MASSA.....	163
APÊNDICE C – ANÁLISES DSC	167
APÊNDICE D – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	169
APÊNDICE E – INCLUSÃO DAS ÁREAS 1 E 3 NOS ESTUDOS CINÉTICOS	171
APÊNDICE F – VISCOSIDADE DA PARAFINA LÍQUIDA	173

1. INTRODUÇÃO

O armazenamento de energia térmica de forma econômica e tecnicamente robusta é uma parte essencial de um sistema de energia eficiente. Materiais de mudança de fase (MMFs) armazenam calor latente e podem ser uma solução para esta demanda (GUNASEKARA; MARTIN; CHIU, 2017). A transferência de energia ocorre quando o material altera seu estado físico. Inicialmente, estas substâncias trocam calor sensível com o meio que estão inseridas até que a temperatura atinja a temperatura de mudança de fase, a partir daí trocam calor latente a temperaturas quase constantes. Caso todo o material mude seu estado físico, este volta a trocar calor sensível com o meio até a temperatura final do sistema (SHARMA et al., 2009).

Há MMFs em diversas classes químicas, como sais hidratados inorgânicos, parafinas, ácidos carboxílicos, ésteres e álcoois. Cada tipo de MMF possui vantagens e desvantagens em relação aos outros. Algumas características desejáveis são: alta entalpia de mudança de fase; boa condutividade térmica; estabilidade química e térmica; materiais baratos, abundantes e atóxicos ao meio ambiente e ao ser humano (ORÓ et al., 2012). Alguns materiais possuem mudança de fase (crystalização/fusão) abaixo de 100 °C, como as parafinas; entre 100 a 300 °C, como os sais hidratados e acima de 300 °C como metais e ligas metálicas (GULFAM; ZHANG; MENG, 2019).

As parafinas são os MMFs orgânicos mais utilizados e consistem em uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, em sua maioria, alcanos de cadeias carbônicas lineares. Possuem entalpia de mudança de fase na faixa de 100.000 a 250.000 J.kg⁻¹, ampla variedade de temperaturas de fusão, são compatíveis com metais, quimicamente estáveis, apresentam baixa toxicidade e suas misturas têm baixo custo. Por outro lado, são inflamáveis e parafinas puras possuem alto custo (AGARWAL; SARVIYA, 2017; GOIA; BOCCALERI, 2016; STAMATIOU et al., 2017).

Muitos pesquisadores, como exemplo Liu et al., 2019 e Maleki et al., 2019, utilizaram parafinas como matriz de seus compósitos. Outro exemplo de possível aplicação das parafinas, é utilizá-la como MMF para minimizar efeitos térmicos indesejáveis em processos de adsorção, por exemplo na adsorção de gás natural visando sua armazenagem. Nesta técnica o gás é armazenado por adsorção em microporos de material carbonáceo (EL-SHARKAWY et al., 2015; LI; LI, 2015). Os calores de adsorção e dessorção são problemas do gás natural adsorvido (GNA). Durante a carga de um reservatório, o processo de adsorção (exotérmico) causa o aumento da temperatura do meio adsorvente, reduzindo significativamente a

eficiência de armazenamento (LI; LI, 2015). Para solucionar este problema, as parafinas podem ser aplicadas para retirar o excesso de calor durante a carga do recipiente de GNA, por meio de sua fusão. A mudança mais comumente aplicada é a mudança sólido-líquido (LI; LI, 2015).

Um grande problema das parafinas, quando aplicadas como MMFs, é a sua baixa condutividade térmica, por volta de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018).

Algo ainda não explorado com relação às parafinas é como a cinética de cristalização afeta a condutividade térmica do sólido formado, o que é determinante para a taxa de absorção/liberação de energia térmica. Algumas características da condutividade térmica nas parafinas são: a direção da cadeia carbônica é uma rota mais fácil para transferência de calor do que o caminho entre moléculas (HANSEN; BERNIER, 1972) e os alcanos nas parafinas se cristalizam em conformação trans e formam fileiras com os longos eixos das moléculas em paralelo (WENTZEL; MILNER, 2010). Outros fatores que podem interferir na condutividade térmica das parafinas são: a supersaturação, que influencia os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino, e estes por vez, ditarão qual será o tamanho do cristal; a presença de impurezas e diferentes fases sólidas das parafinas podem influenciar a condutividade térmica (LEWIS et al., 2015).

Uma possível forma de relacionar condutividade térmica e cinética de cristalização é a utilização de equipamento medidor de condutividade e comparar duas parafinas cristalizadas com diferentes cinéticas de cristalização.

Outra maneira de relacionar condutividade térmica e cinética de cristalização é a utilização do equipamento “dedo frio”. O dedo frio é um equipamento que mantém sua superfície externa resfriada por fluido refrigerante com escoamento interno, possibilitando crescimento cristalino quando o mesmo é inserido no material fundido a ser estudado. O dedo frio é composto por cilindros concêntricos de cobre (para melhor troca térmica) com uma ponta fechada. O material fundido é aquecido por fluido de aquecimento controlado por banho termostático. Camadas de parafina com diferentes cinéticas de cristalização podem ser produzidas variando-se as temperaturas dos fluidos de aquecimento e resfriamento. Visto que a parafina é um material isolante e as camadas não são muito espessas, não é possível utilizar o medidor de condutividade na camada formada em dedo frio pois é necessário que toda a área do sensor seja englobada pelo material a ser analisado e o material deve possuir determinada espessura para que não ocorram erros de medida. Devido a isso, desenvolveu-se modelo matemático que simula matematicamente o comportamento da cristalização em dedo frio para confirmar possíveis alterações da condutividade térmica com a cinética de

cristalização. O modelo leva em consideração os fenômenos de troca térmica entre o fluido de resfriamento e a parafina fundida. Todas as variáveis de entrada e propriedades térmicas são mantidas constantes em todas as simulações, sendo as exceções as temperaturas dos fluidos de resfriamento e aquecimento. O único parâmetro do modelo é a condutividade térmica da camada de MMF cristalina e este parâmetro foi ajustado de acordo com os resultados experimentais.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo conhecer a cristalização e as características de troca térmica das parafinas como MMFs.

Os objetivos específicos são:

Investigar se há alteração na condutividade da parafina sólida quando formada a partir de diferentes taxas de cristalização, por meio de medidas diretas de condutividade térmica.

Desenvolver método experimental para formação de camadas de parafina com diferentes cinéticas de cristalização em dedo frio e comparar com o modelo fenomenológico de troca térmica. Este último é útil para isolar a condutividade térmica da camada cristalina e observar se há alteração na mesma ou não com a cinética de cristalização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É discutida a seguir literatura sobre cristalização; materiais de mudança de fase, em especial as parafinas; métodos de caracterização de materiais em cromatografia gasosa/espectrometria de massas e calorimetria diferencial de varredura; sobre o equipamento dedo frio e sobre a adsorção de gás natural para embasar as decisões tomadas ao longo desta pesquisa.

3.1. CRISTALIZAÇÃO DE FUNDIDOS

A cristalização é um processo em que uma estrutura sólida organizada é originada a partir de uma fase desordenada (DOS SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004). Na temperatura de solidificação, as forças atrativas intermoleculares de curto alcance superam a energia do movimento molecular e mantêm as moléculas presas em um cristal. Portanto, o cristal é um ajuste ordenado de moléculas, sendo o hábito cristalino uma expressão externa desse arranjo (TURNER, 1971).

A expressão “fundido” é descrita por Lewis et al. (2015) da seguinte forma em tradução livre: “fundido é o nome comum dado a um líquido ou uma mistura líquida em uma temperatura próxima ao seu ponto de congelamento”; Myerson (2002) a descreve, em tradução livre, como “um material que é sólido em condições normais e é aquecido até se tornar um líquido. Fundidos podem ser materiais puros [...] ou misturas de materiais”.

O hábito e os tamanhos das faces cristalinas durante a cristalização de uma substância variam caso a cristalização seja a partir de uma solução ou de um fundido (sistema cristalográfico permanece inalterado). Cristais bem desenvolvidos somente podem ser obtidos a partir de soluções. Quando cristalizados a partir de fundidos, os cristais individuais em crescimento entram em contato um com o outro e interrompem o crescimento nos locais de contato. Apenas onde há material líquido a cristalização continuará até todo o material fundido cristalizar (FREUND et al., 1982).

Lewis et al. (2015) indicam que não há base teórica que distingue a cristalização de soluções e de fundidos, mas as diferentes técnicas industriais utilizadas para a cristalização de fundidos tem historicamente justificado esta distinção. Ulrich e Glade¹ (2003, apud LEWIS et al., 2015) propuseram uma distinção possível entre a cristalização de soluções e de fundidos:

¹ ULRICH, J.; GLADE, H. Melt Crystallization: Fundamentals, Equipment and Applications. Shaker, 2003.

quando a transferência de massa domina a mudança de fase líquido-sólido, é definida como “cristalização de solução”; quando a transferência de calor domina a mudança de fase líquido-sólido, é definida como “cristalização de fundido”.

Processos de cristalização de fundidos são predominantemente utilizados para separar e purificar substâncias ou para concentrar componentes. Possuem a vantagem de não serem necessárias substâncias adicionais como solventes (ULRICH; BIERWIRTH; HENNING, 1996).

A supersaturação, a força motriz dos processos de cristalização, pode ser expressa em termos de concentração, sub-resfriamento ou atividade. A supersaturação influencia os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino, e estes por vez, ditarão qual será o tamanho do cristal (LEWIS et al., 2015). A figura 1 indica qual o efeito geral da supersaturação nos três fenômenos. Quanto maior a supersaturação, menor é o tamanho do cristal, pois a taxa de nucleação supera a taxa de crescimento. Com baixas supersaturações, o tamanho do cristal é maior, pois há alta taxa de crescimento e baixa nucleação. Crescimento cristalino e nucleação serão apresentados nos capítulos 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente.

Figura 1 – Influência da supersaturação nas propriedades de cristalização

Fonte: Adaptado de Lewis et al. (2015) e O’Grady, (2011).

Freund et al. (1982) indicam comportamento atípico da relação entre a supersaturação e a taxa de nucleação e de crescimento cristalino (apesar de não especificar exemplos de substâncias que se comportem assim). No primeiro caso, presente na figura 2A, baixa supersaturação (1) causa um grande número de pequenos cristais com crescimento lento, resultando em um produto composto por pequenos cristais; em alta supersaturação (2) ocorre o oposto, o produto final é composto por cristais grandes mas em pequena quantidade. No segundo caso, figura 2B, tanto baixa (1) quanto alta supersaturação (3) resultam em um

produto com grandes cristais; mas em supersaturações médias (2), o produto possui cristais pequenos.

Figura 2 – Taxas de formação e crescimento cristalino

Fonte: Adaptado de Freund et al. (1982).

É um fenômeno conhecido, que também ocorre com as parafinas, que se um núcleo cristalino da mesma espécie que o material fundido está presente inicialmente, a cristalização se inicia em mais pontos, de modo que a textura dos cristais do produto será mais fina. Ao aquecer este produto acima do ponto de fusão e resfriá-lo subsequentemente, o tamanho dos cristais irá aumentar e a textura do produto será mais grossa. Os cristais formados a partir de fundidos não possuem orientação, isto é, estes sistemas são quase isotrópicos (FREUND et al., 1982).

3.1.1. NUCLEAÇÃO

Os núcleos são as menores unidades sólidas que sobrevivem e crescem como substância cristalina. A nucleação pode ser homogênea, que ocorre apenas sob alta força motriz. Pode ser heterogênea, o que significa que outras partículas além da própria substância cristalizante são os núcleos, como poeiras ou as paredes do recipiente. Nucleação secundária ocorre quando fragmentos da própria substância são originados por choques mecânicos nos cristais no cristizador. Este tipo de nucleação não ocorre em cristalização em camada (MYERSON, 2002).

3.1.2. CRESCIMENTO CRISTALINO

O crescimento cristalino em fundidos ocorre em quatro passos: transporte de substância a ser cristalizada do volume líquido para a proximidade do cristal; integração superficial na estrutura cristalina; transporte de material não cristalizante (impureza) das proximidades do cristal para o volume líquido e o transporte ou dissipação do calor resultante do processo de cristalização (MYERSON, 2002).

A transferência de massa ocorre por difusão ou convecção. A integração superficial é afetada pela quantidade de impurezas presentes. Ambos os processos dependem da temperatura (MYERSON, 2002).

Singh; Fogler e Nagarajan (1999), manifestam que a taxa de cristalização é uma função complexa da temperatura, taxa de resfriamento, supersaturação local, forças cisalhantes, número de carbonos das parafinas e impurezas que modificam os cristais.

3.1.3. CRISTALIZAÇÃO EM CAMADA SÓLIDA DE FUNDIDOS

A cristalização de fundidos na indústria se divide entre a cristalização em camada e a cristalização em suspensão. A cristalização em camadas pode ser feita de forma contínua ou em batelada. Em batelada, o fundido pode fluir em tubulações ou na forma de um filme descendente; pode também estar estagnado, possuindo convecção natural ou forçada (MYERSON, 2002).

Na cristalização em camada sólida de fundidos, do inglês *solid layer melt crystallization*, também conhecida como congelamento progressivo, os cristais crescem perpendicularmente à uma superfície resfriada e formam camadas coerentes. O calor de fusão é removido através da camada cristalina e da superfície resfriada. A cristalização em camada sólida é um tipo de processo de incrustação ou deposição, porém induzido deliberadamente. Algumas características específicas desta técnica são: o fundido permanece pouco acima da temperatura de cristalização; altas taxas de crescimento cristalino, entre 10^{-5} e 10^{-7} m/s e pequena interface relativa cristal-fundido, entre 10 e 10^2 m²/m³ (ULRICH; BIERWIRTH; HENNING, 1996).

A nucleação é induzida pela parede resfriada, em contato com o fundido. As porções da superfície que cristalizam inicialmente crescem lateralmente ao longo da parede até a formação da camada cristalina (LEWIS et al., 2015).

O gradiente da força motriz em frente interface sólido-líquido dita o processo de crescimento cristalino. Para uma unidade de crescimento ser transferida da interface para a

estrutura cristalina, uma barreira energética deve ser superada, pois a mesma faz ligações com as moléculas do fundido parcialmente circundante, que devem ser substituídas por ligações com o sólido. Esta barreira é relevante principalmente em fundidos viscosos. As impurezas que são rejeitadas da superfície cristalina durante seu crescimento deverão se difundir de volta para o volume líquido. Quanto maior a taxa de crescimento cristalino, maior a concentração de impurezas no fluido próximo da interface sólido-líquido. O aumento excessivo das impurezas em frente à camada cristalina pode ocasionar o chamado “sub-resfriamento constitucional”, fenômeno que ocorre quando a temperatura do fundido fica abaixo da temperatura de equilíbrio na camada de transferência térmica. (LEWIS et al., 2015).

3.2. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TÉRMICA

O armazenamento de energia melhora o desempenho e a confiabilidade dos sistemas energéticos e desempenha um papel importante na conservação de energia, gerando um sistema mais rentável (SHARMA et al., 2009).

Guney e Tepe (2017) listam que energia pode ser armazenada pelos seguintes métodos:

- a) químicos, energia armazenada quimicamente é liberada durante reações químicas, como durante a combustão de biocombustíveis ou hidrogênio;
- b) eletroquímicos, onde há a conversão de energia química em energia elétrica, como por exemplo baterias e células de combustível;
- c) elétricos, categorizados como eletrostáticos, incluindo capacitores e supercapacitores e sistemas de armazenamento de energia magnética/corrente elétrica;
- d) mecânicos, como gases pressurizados, molas deformadas (fora do equilíbrio), e engrenagens volantes, os quais mediante relaxamento mecânico liberam energia cinética e potencial. São comuns os sistemas de estocagem de energia por ar comprimido (em inglês *compressed air energy storage system* (CAES));
- e) térmicos, divididos em três categorias, sistemas de armazenamento de calor latente, de calor sensível e de energia termoquímica.

A seguir, os métodos térmicos são expostos em maiores detalhes. Floros e Narine (2016) apontam que há situações existentes onde energia térmica é perdida devido à incapacidade de ser armazenada ou onde há excedente de calor cujo aproveitamento é desejável, por exemplo: controle de temperatura em edifícios, armazenamento de energia

solar, regulação térmica para conforto em veículos, tecidos e vestuário e regulação de temperatura de alimentos durante transporte ou armazenamento para evitar deterioração. Oró et al. (2012) afirmam que alta densidade de armazenamento e grande capacidade de carga e descarga de energia são propriedades desejáveis em qualquer sistema de estocagem.

A figura 3 apresenta a classificação dos materiais que armazenam energia térmica. Esta estrutura apresenta principalmente o ramo dos materiais que armazenam energia térmica na forma de calor latente, por meio de mudança de estado físico. Nos capítulos seguintes, maiores explicações são apresentadas em cada uma das três formas de se armazenar energia térmica.

Figura 3 – Classificação dos métodos de armazenamento de energia térmica

Fonte: Adaptado de Kenar (2014), Sharma et al. (2009) e Zalba et al. (2003).

3.2.1. ARMAZENAMENTO DE CALOR SENSÍVEL

Energia térmica pode ser armazenada quando há o aumento da energia interna de um sólido ou líquido. Sistemas de armazenamento de calor sensível utilizam a capacidade calorífica do material durante o processo de carga e descarga. A capacidade de armazenagem de calor sensível de um material depende de seu calor específico, de sua quantidade e da variação de temperatura. A equação 1 apresenta o calor específico caso o mesmo varie com a mudança de temperatura do material e a equação 2 mostra o calor sensível caso o calor específico seja considerado constante (SHARMA et al., 2009). Durante o processo de absorção de calor sensível, não há mudança de fase e o material apresenta apenas aumento de temperatura (ALVA; LIN; FANG, 2018).

$$Q_{\text{sensível}} = \int_{T_{\text{inicial}}}^{T_{\text{final}}} C_p \cdot dT \quad (1)$$

$$Q_{\text{sensível}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (2)$$

Onde $Q_{\text{sensível}}$ é o calor sensível, expresso nas unidades do sistema internacional (S.I.) em W; T é a temperatura em K; C_p é o calor específico em J/kg.K e m é a massa de material que em kg sofrerá mudança de temperatura.

Zeinelabdein, Omer e Gan (2018) indicam que a água pode ser considerada a melhor substância comum para armazenamento de calor sensível, pois possui alto valor de capacidade calorífica volumétrica igual a 4187 kJ/m³.K. Sharma et al. (2009) apontam também que a água é amplamente disponível para uso, barata e possui alto valor de calor específico. Porém para temperaturas acima de 100 °C, são utilizados óleos, sais fundidos e metais líquidos, devido à evaporação da água em pressão ambiente. Alva, Lin e Fang (2018) mencionam o gelo para armazenamentos frios e o problema de a água possuir alta pressão de vapor e corrosividade.

Alva, Lin e Fang, (2018) citam que materiais de armazenamento de calor sensível, como rochas, são termicamente estáveis em altas temperaturas e por isso serem os materiais mais utilizados para estas aplicações. Outra vantagem destes materiais é que muitos são baratos e amplamente disponíveis, com exceção de metais líquidos e óleos térmicos. A maior desvantagem, de acordo com os autores, é a estabilidade da temperatura durante o processo de descarga. À medida que a descarga térmica continua, a temperatura do material gradualmente começa a diminuir com o tempo. Comparado aos materiais que armazenam calor latente, o calor específico dos mesmos é 50 a 100 vezes menor e, portanto, a densidade de armazenamento de energia térmica é menor.

Safari et al. (2017) relatam também que os materiais que armazenam calor sensível possuem baixa densidade energética e temperaturas de descarga energética variáveis, portanto não são tão eficientes se comparados com os materiais que estocam calor latente e termoquímico.

3.2.2. ARMAZENAMENTO DE CALOR LATENTE

Sharma et al. (2009) definem que materiais de mudança de fase (MMFs) são materiais que armazenam calor latente. A transferência de energia ocorre quando o material altera seu estado físico. Suponha um material inicialmente sólido em contato com um meio a uma temperatura acima da temperatura de mudança de fase. Inicialmente, o material troca calor

sensível com o meio até que a temperatura atinja a temperatura de mudança de fase, a partir daí troca calor latente a temperaturas quase constantes. Caso todo o material mude de fase, este volta a trocar calor sensível com o meio até a temperatura de equilíbrio; este processo está representado na equação 3, adaptada de Oró et al. (2012).

$$Q_{\text{total}} = \int_{T_1}^{T_{\text{MF}}} c_s \cdot dT + \Delta H_{\text{SL}} + \int_{T_{\text{MF}}}^{T_2} c_l \cdot dT \quad (3)$$

Onde Q_{total} é o calor trocado incluindo os termos de calor sensível e o termo de calor latente, expresso nas unidades do S.I. em W; T_1 é a temperatura inicial do material em K; T_{MF} é a temperatura de mudança de fase caso a mesma seja considerada constante, em K; T_2 é a temperatura final do material, em K; c_s é o calor específico da fase sólida em $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; c_l é o calor específico da fase líquida em $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e ΔH_{SL} é o calor latente de mudança de fase sólido-líquido.

O armazenamento de calor latente utilizando materiais de mudança de fase é um dos métodos mais eficientes de estocar energia térmica e provém da alta densidade de armazenamento de energia (quantidade de energia armazenada por quantidade de volume ou massa) em processos quase isotérmicos (ORÓ et al., 2012). Sharma et al. (2009) afirmam que os materiais de mudança de fase armazenam de 5 a 14 vezes mais calor por unidade de volume do que os materiais de armazenamento de calor sensível.

Kenar (2014) cita o gelo como um exemplo de material de mudança de fase, onde a conversão de 1 g de gelo de -1°C para 0°C , sem mudança de fase, necessita de 2,1 J de energia na forma de calor sensível, enquanto que para converter 1 g de gelo em 1 g de água, mantendo a temperatura em 0°C , são necessários 334 J de energia na forma de calor latente.

3.2.2.1. Transição sólido-gás e líquido-gás

As mudanças de fase sólido-gás e líquido-gás possuem os maiores valores de calor latente entre os materiais de mudança de fase, porém seu uso é limitado por requererem recipientes volumosos, aumentando a complexidade do sistema e, portanto não são amplamente utilizados para o armazenamento de energia térmica (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018).

3.2.2.2. Transição sólido-líquido

Os MMFs com transições sólido-líquido possuem calores latentes menores se comparados às transições sólido-gás e líquido-gás. Porém devido à sua baixa variação

volumétrica (10% ou menos), fazem os sistemas em que são aplicados serem mais economicamente viáveis. Estes são os MMFs mais amplamente pesquisados e produzidos comercialmente (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018).

3.2.2.3. Transição sólido-sólido

Nos MMFs com transição sólido-sólido o calor é armazenado quando a substância muda sua forma cristalina original para outra forma cristalina. Eles são uma alternativa para os mais utilizados materiais de mudança de fase sólido-líquido, que requerem encapsulação adequada para prevenir que o líquido vaze. Os materiais de mudança sólido-sólido podem ser utilizados sem encapsulação e possuem baixa variação volumétrica quando comparados aos outros tipos de materiais de mudança de fase. A desvantagem destes tipos de MMFs é que possuem menor calor latente e consequente capacidade de armazenar energia térmica (ALVA; LIN; FANG, 2018; ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018).

3.2.3. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TERMOQUÍMICA

Os sistemas de armazenamento de energia termoquímica utilizam geração e liberação de calor durante a dissociação e sintetização de substâncias químicas em reações endotérmicas reversíveis. Estes sistemas possuem alta densidade de energia em temperaturas constantes, largas faixas de temperatura de trabalho e fácil transporte. Algumas desvantagens são as baixas taxas de transferência de calor e massa sob condições de alta densidade, são caros e há pouco conhecimento com relação a operações em longo prazo (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018). Alva, Lin e Fang (2018) apontam que estes sistemas possuem temperaturas médias de operação entre 200 e 400 °C.

Nomura, Okinaka e Akiyama (2010) exemplificam algumas reações reversíveis potenciais, tais como as reações de hidratação (exotérmica) e desidratação (endotérmica) do óxido de cálcio e do hidróxido de cálcio, respectivamente; ligas de armazenamento de hidrogênio e composição e decomposição de metanol. Reações irreversíveis endotérmicas podem armazenar calor diretamente e para exemplificar, os autores citam as reações entre carbono e água, formando monóxido de carbono e hidrogênio e a calcinação do carbonato de cálcio, formando óxido de cálcio e dióxido de carbono. Os autores indicam que estes processos estão em desenvolvimento.

3.3. CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DOS MMFS

Materiais de mudança de fase, como explicitado por Sharma et al. (2009), são os materiais que armazenam energia térmica na forma de calor latente. Os próximos itens tratarão apenas de MMFs com transição sólido-líquido.

As principais características de um bom MMF sólido-líquido, são apresentadas a seguir. Atualmente, observa-se na literatura que nenhum MMF cumpre todos estes requisitos e as pesquisas em andamento têm o objetivo de minimizar as deficiências dos materiais (KENAR, 2014).

3.3.1. PROPRIEDADES CINÉTICAS DE CRISTALIZAÇÃO

Alta taxa de nucleação é importante para evitar sub-resfriamento da fase líquida durante a cristalização do MMF e para garantir que a mudança de fase ocorrerá à mesma temperatura ou com pouca variação em relação à temperatura de equilíbrio para a fusão do material. Outra propriedade relevante é a alta taxa de crescimento cristalino para que o MMF possa atender a demanda de recuperação de calor do sistema (ORÓ et al., 2012).

3.3.2. ASPECTOS ECONÔMICOS

É interessante que o MMF seja abundante e disponível, viável economicamente (ORÓ et al., 2012).

3.3.3. ASPECTOS AMBIENTAIS

As propriedades químicas influenciam na segurança e na durabilidade do MMF. Para que não sejam substituídos frequentemente, os ciclos de mudança de fase devem ser completamente reversíveis e não deve haver degradação do MMF após vários ciclos de fusões e cristalizações. O MMF não deve ser corrosivo em relação aos materiais de construção ou encapsulação. O MMF não deve ser tóxico, inflamável ou explosivo para que o sistema seja mais seguro operacionalmente. Além disso, ele deve ser facilmente reciclado e tratado (ORÓ et al., 2012).

3.3.4. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

O mais importante para o MMF ser efetivo é mudar de fase em uma temperatura ou faixa de mudança de fase em temperaturas que coincidam com a faixa operacional do sistema

em que será inserido. Além disso, deve possuir alto calor latente por unidade de volume; alta condutividade térmica tanto na fase sólida quanto na fase líquida; pouca variação volumétrica durante a mudança de fase; baixa pressão de vapor na faixa de temperaturas de operação; fusão congruente, para uma capacidade de armazenamento constante do material a cada ciclo de cristalização/fusão e mudança de fase reproduzível (ORÓ et al., 2012). São desejáveis também altos valores de calor específico e densidade (NOMURA; OKINAKA; AKIYAMA, 2010).

3.4. PARAFINAS E ALCANOS

As parafinas foram escolhidas para o estudo deste trabalho, pois apresentam boa densidade de armazenamento de energia térmica. São misturas abundantes e baratas e possuem amplas aplicações consolidadas.

3.4.1. DEFINIÇÃO DE PARAFINA

As parafinas consistem de misturas de hidrocarbonetos alifáticos caracterizados por serem, em sua maioria, alcanos de cadeias carbônicas lineares, de fórmula geral $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (GOIA; BOCCALERI, 2016) ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (GULFAM; ZHANG; MENG, 2019) contendo também cadeias ramificadas (isoparafinas), naftenos, (cicloparafinas) e compostos aromáticos. Outros componentes que podem ser encontrados em pequenas quantidades são asfaltenos e resinas, que incluem heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) e metais pesados (VIEIRA, 2008). O termo “n-alcanos” ou “alcanos lineares” é melhor utilizado para os materiais de alta pureza (TURNER, 1971).

3.4.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS

Alcanos com 1 a 4 carbonos são gases em temperatura e pressão ambiente. Com 5 a 17 carbonos, os alcanos são líquidos a temperatura ambiente. A partir de 18 carbonos, os alcanos são sólidos com textura de cera (GULFAM; ZHANG; MENG, 2019).

O aumento do comprimento das cadeias causa o aumento dos pontos de fusão e cristalização, além do incremento ao calor de mudança de fase da parafina (ALVA; LIN; FANG, 2018; CHANDEL; AGARWAL, 2017; STAMATIOU et al., 2017). Esta relação pode ser empregada para projetar um MMF na temperatura de operação desejada, misturando-se parafinas com diferentes faixas de comprimentos de cadeias carbônicas. A densidade de armazenamento de energia térmica também é função da composição da mistura parafínica

(CHANDEL; AGARWAL, 2017). Palou et al. (2014) afirmam que isoparafinas em alto teor tendem a segregar da mistura parafínica, causando uma textura oleosa na sua superfície afetando negativamente algumas de suas propriedades como o ponto de fusão, odor e cor. A qualidade e o potencial uso da parafina depende da quantidade de isoparafinas. A tabela 1 apresenta uma lista de alcanos lineares puros e suas temperaturas de fusão e calores latentes de mudança de fase.

Tabela 1 – Exemplos de alcanos lineares puros e suas propriedades térmicas.

n-Alcanos	Nº. de átomos de carbono	Ponto de fusão (°C)	Calor latente de fusão (kJ/kg)
Hexadecano	16	18,1	236
Heptadecano	17	21,9	214
Octadecano	18	28,1	244
Nonadecano	19	32,0	222
Eicosano	20	36,6	248
Heneicosano	21	40,2	213
Docosano	22	44,0	252
Tricosano	23	47,5	234
Tetracosano	24	50,6	255
Pentacosano	25	53,5	238
Hexacosano	26	56,3	250
Heptacosano	27	58,8	235
Octacosano	28	61,2	254

Fonte: Adaptado de Himran; Suwono e Mansoori (1994).

Himran; Suwono; Mansoori (1994) comentam que nos alcanos puros, devido a efeitos estéricos, causados pelo arranjo dos átomos nas moléculas, há diferença entre os alcanos de números de carbonos ímpares e pares, sendo que os de números pares possuem calor de mudança de fase maior que os de números ímpares, e, que alcanos que possuem número par de carbonos entre 20 e 32 e os que possuem número ímpar acima de 7 carbonos, exibem mudança de estrutura cristalina em estado sólido.

Com relação à entalpia de mudança de fase das ceras parafínicas, a literatura apresenta algumas faixas: 100 a 250 kJ/kg (STAMATIOU et al., 2017) e 120 a 210 kJ/kg (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018), faixas estas consideradas valores razoáveis pelos autores. Farid et al. (2004) apenas apresentam que as parafinas comerciais possuem densidades de armazenamento de energia térmica moderadas com aproximadamente 200 kJ/kg.

A baixa condutividade térmica das parafinas, por volta de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (UKRAINCZYK; KURAJICA; ŠIPUŠIÆ, 2010; ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018) é indesejável para sua aplicação como MMF, pois causa uma redução das taxas de carga e descarga de energia térmica durante os ciclos de fusão e solidificação, requerendo grandes áreas de troca térmica para compensar esta propriedade (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014). Vélez, Khayet e Ortiz de Zárate (2015) realizaram experimentos para encontrar condutividades térmicas do hexadecano, octadecano e eicosano em função da temperatura, como mostradas na figura 4. É possível observar que uma tendência de queda da condutividade com o aumento da temperatura nos três alcanos puros e um aumento da condutividade com o aumento da cadeia carbônica. Os autores também citaram outras referências² com relação à condutividade dos alcanos. Os autores afirmam que a condutividade térmica próxima ao ponto de fusão é afetada por calor latente causado por mudanças de fase sólido-sólido ou sólido-líquido (pontos com interior branco).

Figura 4— Condutividade em função da temperatura de (A) Hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$); (B) Octadecano ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) e (C) Eicosano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$)

Fonte: Adaptado de Vélez, Khayet e Ortiz de Zárate (2015).

²[1] DUAN, Q.; TAN, F.L.; LEONG, K.C.. A numerical study of solidification of n-hexadecane based on the enthalpy formulation. **Journal Of Materials Processing Technology**, v. 120, n. 1-3, p.249-258, 2002.

[2] HOLMEN, R.; LAMVIK, M.; MELHUS, O.. Measurements of the Thermal Conductivities of Solid and Liquid Unbranched Alkanes in the C_{16} -to- C_{19} Range During Phase Transition. **International Journal Of Thermophysics**, v. 23, n. 1, p.27-39, 2002.

[3] DHADAN, N. S.; KHODADADI, J. M. Improved performance of latent heat energy storage systems utilizing high thermal conductivity fins: A review. **Journal Of Renewable And Sustainable Energy**, v. 9, n. 3, p.34-103, 2017.

[4] STRYKER, P.C.; SPARROW, E.M.. Application of a spherical thermal conductivity cell to solid n-eicosane paraffin. **International Journal Of Heat And Mass Transfer**, v. 33, n. 9, p.1781-1793, 1990.

[5] FANG, Xin et al. Increased Thermal Conductivity of Eicosane-Based Composite Phase Change Materials in the Presence of Graphene Nanoplatelets. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 7, p.4041-4047, 13 jun. 2013.

Legenda: T_m : Temperatura de fusão; T_r : Temperatura de transição sólido-sólido.

Incropera et al. (2007) citam que parafinas (não detalhadas pelos autores) possuem condutividade térmica de $0,240 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a 300 K ($26,85 \text{ }^\circ\text{C}$). Maloney (2008) exhibe condutividade térmica de parafina (não caracterizada pelos autores) igual a $0,242 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Şahan, Fois e Paksoy (2015) utilizaram parafina comercial, com temperatura de fusão entre 46 e $48 \text{ }^\circ\text{C}$, para obter melhora em sua condutividade térmica utilizando nano magnetita. A figura 5 mostra a variação da condutividade da parafina original e seus compósitos em função da temperatura. A parafina, sem adição de nano magnetita, possui condutividade na faixa de $0,25$ a $0,27 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ de 0 a $10 \text{ }^\circ\text{C}$. A melhora da condutividade foi de 48 e 67% quando utilizado 10 e 20% em massa respectivamente de nano magnetita.

Figura 5 – Condutividade térmica de parafina e seus compósitos com nano magnetita

Fonte: Adaptado de Şahan, Fois e Paksoy (2015).

Farid et al. (2004) apontam que tubos finos, aparas de alumínio e estruturas metálicas (matriz) têm sido utilizados para melhorar a condutividade destes materiais. Şahan, Fois e Paksoy (2015) citam a aplicação de grafite expandido na matriz de compósito com parafinas para aumentar sua condutividade em 20 a 130 vezes, porém alerta para a forte anisotropia deste material. Mencionam também nano dopagem, misturas de pequenas quantidades de nano materiais como metais, óxidos metálicos ou baseados em carbono (como nano fibras) para melhorar sua condutividade. Chandel e Agarwal (2017) expressam que a melhoria na condutividade térmica não pode afetar adversamente as propriedades físicas do MMF.

Vélez, Khayet e Ortiz de Zárate (2015) determinaram as condutividades térmicas de três alcanos fundidos em função da temperatura. A figura 6 indica os resultados e compara com outros dados da literatura³ para estes mesmos alcanos.

Figura 6 – Condutividades térmicas de alcanos líquidos: (A) Hexadecano ($C_{16}H_{34}$); (B) Octadecano ($C_{18}H_{38}$) e (C) Eicosano ($C_{20}H_{42}$)

Fonte: Adaptado de Vélez, Khayet e Ortiz de Zárate (2015).

Incropera et al. (2007) citam que a parafina (não caracterizada pelos autores) possui calor específico (a 300K) de $2890 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A figura 7 indica os calores específicos das cinco parafinas utilizadas por Ukrainczyk, Kurajica e Šipušić (2010), sendo que os números presentes na legenda são os códigos de cada parafina.

³ [1] MUKHAMEDZYZANOV G.K., USMANOV A.G.U., TARZIMANOV A.A. Determinations of the thermal conductivity of liquid saturated hydrocarbons. *Изв Высш Учеб Завед Нефть'И Газ*, 6: 75–9. 1963.

[2] e [3] YAWS C.L. Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds. Knovel. 2003.

Figura 7 – Calores específicos de parafinas sólidas e líquidas em função da temperatura

Fonte: Adaptado de Ukrainczyk, Kurajica e Šipušić (2010).

3.4.3. VISCOSIDADE E DENSIDADE

Parafinas fundidas em temperatura ambiente se comportam como fluidos Newtonianos. A viscosidade das parafinas pode deixar de ser Newtoniana na faixa de 100 a 150 °C em alguns sistemas (FREUND et al., 1982). Tse et al. (2016) mediram a viscosidade de parafina (não caracterizada pelos autores) com um reômetro, em diferentes temperaturas (figura 8) e afirmaram que a parafina fundida possuía comportamento Newtoniano. Nos alcanos lineares, o coeficiente térmico da viscosidade diminui com o aumento da massa molar (FREUND et al., 1982).

Figura 8 – Viscosidade de parafina em diversas temperaturas

Fonte: Adaptado de Tse et al. (2016).

Ukrainczyk, Kurajica e Šipušić (2010) determinaram (figura 9) as densidades de cinco parafinas líquidas em função da temperatura. É interessante notar como a variação da densidade em relação à temperatura das cinco parafinas é perfeitamente linear.

Figura 9 – Densidades de parafinas líquidas em função da temperatura

Fonte: Ukrainczyk, Kurajica e Šipušić (2010).

3.4.4. OUTRAS PROPRIEDADES DE INTERESSE PARA USO COMO MMF

Em relação à compatibilidade com materiais utilizados para sua encapsulação, as parafinas são MMFs compatíveis com recipientes metálicos por não causarem sua corrosão, porém apresentam problemas com recipientes plásticos, pois as afinidades e similaridades químicas entre os materiais podem levar a infiltrações e amolecimento de alguns polímeros (reações ou interações indesejadas), especialmente em poliolefinas (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

As parafinas possuem baixos valores de sub-resfriamento, não ocorrem segregações de fase após diversos ciclos térmicos, são inflamáveis e estáveis quimicamente (STAMATIOU et al., 2017). A exceção com relação à estabilidade acontece em temperaturas altas onde pode ocorrer oxidação pelo oxigênio atmosférico e encapsulação adequada é requerida (CHANDEL; AGARWAL, 2017). A oxidação das parafinas líquidas com oxigênio atmosférico (sem catálise) em outras substâncias como ácidos carboxílicos, começa em temperaturas entre 120 a 160 °C (VARLAMOV; IL'INA, 1965). Após 1000 a 2000 ciclos

térmicos, as parafinas, tanto puras quanto de escala comercial, mantém suas propriedades estáveis e boa confiabilidade térmica (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

As parafinas possuem baixa pressão de vapor tanto líquidas quanto sólidas (SHARMA et al., 2009). Alguns pesquisadores consideram a variação de volume das parafinas após as mudanças de fase, que é por volta de 10%, alta (ALVA; LIN; FANG, 2018; STAMATIOU et al., 2017) e outros (AGARWAL; SARVIYA, 2017; SHARMA et al., 2009), baixa. Kenar (2014) reporta que as parafinas possuem boas propriedades químicas e térmicas, com baixo sub-resfriamento, quando são compostas por uma distribuição estreita de alcanos com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas.

Referente ao custo, parafinas comerciais e de escala técnica são viáveis, baratas, disponíveis e largamente utilizadas como materiais de mudança de fase (AGARWAL; SARVIYA, 2017; STAMATIOU et al., 2017) pois são produzidas em larga escala por serem subprodutos do refino de petróleo (ZHANG et al., 2018). Parafinas altamente purificadas são muito caras e necessitam de grande refinamento (ALVA; LIN; FANG, 2018).

Freund et al. (1982) separam as parafinas em dois grupos, as macrocristalinas e as microcristalinas. A estrutura cristalina de uma parafina macrocristalina pode ser observada ao olho nu enquanto que as microcristalinas apenas por meio de microscópio. As ceras parafínicas que possuem estrutura macrocristalina podem ser classificadas tanto com relação ao ponto de fusão quanto à extensão de seu refinamento. Com base no ponto de fusão, parafinas macias possuem ponto de fusão abaixo de 45 °C e as duras entre 45 °C e 60 °C. Com relação ao grau de refinamento, parafinas de escala técnica geralmente contêm menos que 6% (m/m) de óleo e são produzidas diretamente dos resíduos de petróleo; parafinas semi-refinadas podem conter um máximo de 3% (m/m) de óleo e sua cor é amarelo claro a branco; por fim, as parafinas refinadas podem conter entre 0,4 a 0,8% (m/m) de óleo e são completamente incolores, inodoras e não contém substâncias que afetam a saúde. As parafinas com morfologia microcristalina possuem maiores massas moleculares e densidades e podem reter mais óleos que as macrocristalinas. A tabela 2 indica a classificação dos diferentes tipos de parafinas por suas características físicas e químicas.

Tabela 2 – Classificação de parafinas macrocristalinas, intermediárias e microcristalinas por suas características

Característica	Macrocristalina	Intermediária	Microcristalina		
			Frágil (Ceresina)	Dúctil	
				Elástica	Plástica
Ponto de fusão (°C)	40 – 60	58 – 70	74 – 85	50 – 60	50 – 70
Viscosidade a 100 °C, mm ² /s	<5,5	5,5 – 10	>10	>10	>10
Penetração em 25°C, 0,1 mm (agulha ASTM)	12 – 20	>15	<10	20 – 35	20 – 50
Ponto de ruptura (Fraass), °C	>+25	>+15	>+25	-20 – 0	-30 – +10
Teor de óleo (ASTM), (% m/m)	<0,8	<5,0	<2,0	0,5 – 3,0	3,0 – 7,0

Fonte: Adaptado de Freund et al. (1982).

Alcântara (2015) cita uma classificação mais simples, onde as parafinas macrocristalinas possuem n-alcanos de 18 a 36 carbonos e as parafinas microcristalinas contém cadeias ramificadas com número de átomos entre 30 e 60 carbonos.

De acordo com algumas fontes, as parafinas são atóxicas (GOIA; BOCCALERI, 2016; PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014), porém Stamatiou et al. (2017) expõem que as parafinas possuem baixa toxicidade. São também materiais inodoros (ALVA; LIN; FANG, 2018; STAMATIOU et al., 2017). Chandel e Agarwal (2017) apresentam o seguinte parágrafo, traduzido para português, sobre os impactos das ceras parafínicas ao ambiente e à saúde:

A US Food and Drug Administration aprovou as velas de grau alimentício (à base de parafina) para uso em alimentos, cosméticos e usos medicinais, pois são de natureza não-tóxica. A cera de parafina de grau comercial contém compostos voláteis como formaldeído e cloreto de vinila. A exposição prolongada a seus vapores pode ser perigosa devido aos seus componentes de benzeno e tolueno, que são de natureza carcinogênica. Precauções adequadas de segurança contra incêndio são, portanto, necessárias se esses materiais forem usados em edifícios. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e o Estado da Califórnia, sob sua proposição 65 - Lei de Água Potável e Tóxicos, identificaram sete e mais toxinas importantes na cera parafínica, que incluem benzeno, tolueno, naftaleno e metiletilcetona, entre outros. Estes são não renováveis e não biodegradáveis, pelo que a sua eliminação é uma questão de preocupação ambiental.

3.4.5. ESTRUTURA CRISTALINA DAS PARAFINAS

As ligações dos carbonos nos alcanos são ligações simples em um arranjo tetraédrico, com hibridação sp^3 . Estas são estruturas tridimensionais e, devido às ligações carbono-carbono serem ligações simples, as diferentes partes de uma molécula podem rotacionar umas em relação às outras. Nos líquidos, as cadeias de alcanos estão em constante movimento que

causam enovelção das moléculas e, em outros momentos, as esticam em ziguezague (ATKINS; JONES, 2006).

Em temperaturas baixas, as moléculas de alcanos lineares assumem conformação trans e formam fileiras com os longos eixos das moléculas em paralelo (WENTZEL; MILNER, 2010). A figura 10 mostra uma seção transversal de um cristal parafínico ortorrômbico, onde a cadeia carbônica está ao longo do eixo c. São mostradas linhas nas moléculas indicando a direção de cada cadeia carbônica projetada no plano a-b. A orientação das moléculas possui padrão de “espinha de peixe”. Em cada fileira de moléculas ao longo da direção da espinha de peixe, todas as projeções moleculares são orientadas paralelamente a cada uma, inclinadas em 45° da direção da espinha de peixe. A orientação das moléculas de fileiras adjacentes é de 90° .

Figura 10 – Seção transversal de alcano linear, onde a cadeia carbônica está ao longo do eixo C

Fonte: Adaptado de Wentzel e Milner (2010).

Gosvami e O'Shea (2015) indicam que é possível observar diretamente a estrutura cristalina dos átomos de uma monocamada de hexadecano sobre grafite. A figura 11A, mostra a monocamada de hexadecano em uma imagem de 15×15 nm obtida por microscopia de força atômica, do inglês *atomic force microscopy* (AFM), feita por ponta de prova de raio menor a 10 nm, friccionada sobre as moléculas de hexadecano. A figura 11B expõe a imagem topográfica de 15×15 nm obtida por microscopia de tunelamento por varredura, do inglês *scanning tunneling microscopy* (STM). Os retângulos brancos mostram esquematicamente as moléculas de hexadecano ligadas ao longo de sua cadeia carbônica, formando colunas. As regiões escuras são os espaços entre cada coluna de alcanos.

Figura 11 – Imagens de monocamada de hexadecano: (A) imagem de 15x15 nm obtida por microscopia de força atômica; (B) imagem topográfica de 15x15 nm obtida por microscopia de tunelamento por varredura.

Fonte: Adaptado de Gosvami e O'shea, (2015).

Vieira (2008) cita que as n-parafinas e as isoparafinas são hidrocarbonetos flexíveis e tendem a formar aglomerados e precipitar como parafinas sólidas em petróleos brutos. Porém as isoparafinas, sendo moléculas ramificadas, tendem a atrasar a formação dos núcleos e a formar parafinas sólidas instáveis (cristais com defeitos). As cicloparafinas são pouco flexíveis e volumosas, causando também perturbações no processo de nucleação e crescimento cristalino e os cristais correspondentes são os menos estáveis. A figura 12 mostra um modelo idealizado da cristalização das parafinas, indicando o efeito da estrutura molecular e da geometria sobre o processo de nucleação e estabilidade do cristal resultante.

Figura 12 – Modelo idealizado da cristalização das seguintes misturas parafínicas: (A) n-parafinas; (B) n-parafinas e isoparafinas; (C) n-parafinas, isoparafinas e cicloparafinas

Fonte: Adaptado de Vieira (2008).

Hansen e Bernier (1972) analisaram a influência do tamanho de cristais, densidade e a orientação das moléculas de polietileno em sua condutividade térmica. Da mesma forma que os n-alcenos, o polietileno possui cadeia carbônica linear, mas com comprimento muito maior e variável. O caráter ou a força das ligações intra e intermoleculares influenciam a condutividade da substância. O caminho ao longo da cadeia carbônica é uma rota mais fácil para transferência térmica do que o caminho entre moléculas. Os cristais deste polímero apresentam forte anisotropia. Ao remover certo grau de desordem por deformação mecânica, o aumento da densidade de 0,96 para 0,99 g/cm³ causou um aumento na condutividade térmica em 50%.

Turner (1971) indica que o hábito dos cristais de n-alcenos, formados a partir de fundidos, contém muitas imperfeições, como cristais em forma de placas dobradas ou retorcidas, cristais em forma de agulhas presos a cristais em forma de placas e outras evidências de imperfeições.

Com relação à morfologia das parafinas, diversos autores (AKISHINO et al., 2016; ELNAHAS et al., 2018; GUO; ZHANG; CAO, 2018; KIM et al., 2015; LIU et al., 2019; MALEKI et al., 2019) utilizaram difração de raios X para analisar a microestrutura de suas parafinas comerciais (misturas de alcenos). Suas análises concluíram que os principais ângulos de difração das parafinas, identificados por dois picos bem definidos e separados, são entre 21° a 22° e entre 23° a 25°, atribuídos aos planos cristalinos (110) e (200) respectivamente, identificando a estrutura ortorrômbica nas diferentes parafinas.

Mukherjee (2015) afirma que os alcenos lineares formam diferentes estruturas cristalinas, possuindo as simetrias triclinica, monoclinica, ortorrômbica ou hexagonal. Os alcenos entre C₁₈H₃₈ até C₂₄H₅₀ formam cristais triclinicos. C₂₆H₅₄ forma cristais triclinicos e monoclinicos. Cadeias com número par de carbonos de C₂₈H₃₆ até C₃₆H₇₄ são monoclinicos. Todos os alcenos com número ímpar de carbonos são ortorrômbicos em temperatura ambiente. Os alcenos lineares podem formar fases hexagonais em condições especiais.

Quando um material pode cristalizar em diferentes polimorfos, a natureza química das espécies permanece idêntica, porém algumas propriedades físicas do mesmo podem ser diferentes, como a densidade, a capacidade calorífica, e condutividade (MYERSON, 2002). Os alcenos e suas misturas possuem uma propriedade física não trivial, eles formam fases intermediárias entre a fase líquida isotrópica e a fase cristalina totalmente ordenada. Estas fases intermediárias são chamadas fases rotacionais, do inglês *rotator phases*, pois as moléculas de alceno nestas fases possuem liberdade em sua rotação molecular, permanecendo com ordem posicional de longo alcance nas três dimensões espaciais (como em retículos

cristalinos). Estas fases são plásticas, exibindo comportamento reológico complexo, devido a significativa mobilidade intrínseca das moléculas de alcano. (CHOLAKOVA; DENKOV, 2019). Mukherjee (2015) afirma que esta fase também pode ser classificada como um cristal plástico. As moléculas nas fases rotacionais contêm em sua maioria configurações trans (figura 13A). Apenas em altas temperaturas, um número finito de ligações gauche ocorre nas pontas das cadeias carbônicas (figura 13B).

Figura 13 – Algumas conformações das cadeias dos alcanos, hidrogênios foram omitidos: (A) completamente trans e (B) ponta da molécula em gauche

Fonte: Mukherjee (2015)

Algumas propriedades únicas e incomuns destas fases são: altas capacidades térmicas; altas e incomuns expansões térmicas e a barreira energética para a nucleação das fases rotacionais a partir da fase líquida é incomumente baixa (MUKHERJEE, 2015). A fase rotacional R_I exibe significativa compressibilidade linear isotérmica negativa (KORNBLATT, 1998).

São classificadas cinco fases rotacionais por Cholakova e Denkov, (2019) e Mukherjee (2015), e os autores fazem extensas classificações e caracterizações físicas e energéticas de todas as fases e suas transições. A tabela 3 resume a estrutura de cada fase rotacional e em quais alcanos lineares a fase ocorre. Para melhor visualização, a figura 14A apresenta a fase rotacional R_I ortorrômbica e a figura 14B a fase rotacional R_{II} hexagonal (ou romboédrica).

Tabela 3 – Estruturas cristalinas e alcanos em que ocorrem as fases rotacionais

Fase rotacional	Estrutura cristalina	Número de carbonos
R_I	Ortorrômbica de face centrada	Maior ou igual a 25
R_{II}	Romboédrica (hexagonal no plano das camadas)	Entre 22 e 26
R_{III}	Triclínica	Menor ou igual a 27
R_{IV}	Monoclínica	Entre 26 e 30
R_V	Ortorrômbica de face centrada	Entre 23 e 27

Fonte: Adaptado de Cholakova e Denkov (2019).

Figura 14 – (A) fase rotacional R_I ortorrômbica e (B) fase rotacional R_{II} hexagonal.

Fonte: Adaptado de Wentzel e Milner (2010).

Em misturas, a fase rotacional presente na transição rotacional para cristal é predominantemente a fase rotacional R_I , pois tanto o cristal como a fase R_I são ortorrômbicas (SIROTA et al., 1995)

3.5. OUTRAS CLASSES DE MMFS

Há diversos MMFs, de diferentes classes químicas, estudados em literatura e muitos já encontram aplicações práticas. A seguir serão apresentados alguns MMFs orgânicos e inorgânicos diferentes das parafinas e alcanos.

3.5.1. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS GRAXOS

Os ácidos carboxílicos graxos são ácidos com cadeias carbônicas longas e com um grupo carboxila em suas extremidades. Possuem fórmula geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Geralmente possuem um número par de carbonos em suas cadeias (4 a 28). Os ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico e eicosanóico são os mais comumente usados como MMFs. As temperaturas de mudança de fase dos ácidos graxos ficam na faixa de 30 a 74 °C e os calores latentes na faixa de 140 a 208 J/g (ZHANG et al., 2018). Stamatiou et al. (2017) listam algumas vantagens dos ácidos como MMFs: baixos valores de sub-resfriamento e variação de volume; quimicamente estáveis; moléculas com mais de 6 carbonos são atóxicas e em alguns casos, produzidas por óleos naturais, possuem temperatura de mudança de fase relativamente aguda. Como desvantagens, os mesmos autores citam: baixa condutividade térmica; incompatíveis com muitos materiais, os ácidos de cadeias curtas possuem forte odor e são corrosivos, os de cadeia longa são incompatíveis com plásticos.

3.5.2. ÁLCOOIS

Entre os MMFs orgânicos, os álcoois (álcoois de açúcares) possuem os maiores pontos de fusão e calores latentes. As suas temperaturas de mudança de fase são na faixa de 90 a 250 °C. São atóxicos e baratos. Apresentam polimorfismos, podendo conter dois ou mais estados cristalinos, o que impacta diretamente em sua aplicação como MMF, pois diferentes polimorfos podem ter diferenças significantes em propriedades físico-químicas. Um exemplo de álcool utilizado como MMF é o D-manitol, que apresenta diferentes entalpias de mudança de fase de acordo com a taxa de aquecimento (ALVA; LIN; FANG, 2018; PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

3.5.3. ÉSTERES CARBOXÍLICOS

Os ésteres carboxílicos são substâncias químicas sintetizadas a partir de ácidos carboxílicos e álcoois. Possuem fórmula geral $R-COO-R'$ e existem em ampla gama de configurações: mono-, di-, tri- e poliésteres; lineares e ramificados; saturados, mono-, di-, tri- e poli-insaturados; acíclicos e cíclicos. O grau de polarização do grupo carbonila juntamente com o tamanho da cadeia carbônica influencia a reatividade da molécula, apesar disso, pode ser dito que os ésteres possuem média reatividade. Possuem entalpia de mudança de fase na faixa entre 100 e 250 J/g; baixo sub-resfriamento; ausência de odores, pouca variação de volume durante a cristalização; são quimicamente e termicamente estáveis; podem formar sistemas eutéticos e são compatíveis com invólucros metálicos. Algumas desvantagens que eles possuem são: inflamabilidade; informações limitadas sobre suas propriedades; baixa condutividade e possuem problemas com invólucros plásticos (STAMATIOU et al., 2017).

Aydn (2013) afirma que os ésteres carboxílicos de cadeias longas têm atraído atenção como MMF para armazenamento de energia térmica em baixas temperaturas. Stamatiou et al. (2017) questiona a razoabilidade de utilizar ésteres carboxílicos como MMF nas faixas de temperatura onde as parafinas são bem estabelecidas e reforça também que eles possuem potencial para aplicações em baixas temperaturas.

Sari et al. (2010) relatam que os ésteres possuem algumas vantagens em relação aos mais consolidados ácidos carboxílicos, como faixas de temperaturas de mudança de fase mais estreitas, ausência de odor e não-corrosividade. Ésteres carboxílicos são comercialmente disponíveis, pois são amplamente produzidos para a fabricação de plásticos, cosméticos, têxteis e para outras indústrias. Stamatiou et al. (2017) por outro lado, afirmam que ésteres

carboxílicos são materiais pouco estudados como MMFs, pois são difíceis de encontrar comercialmente com alta pureza e os raros casos disponíveis para venda possuem alto custo.

3.5.4. METAIS

Os metais e suas ligas possuem grandes capacidades volumétricas de armazenagem de energia térmica e altos valores de condutividade térmica, o que compensa seu alto custo caso o volume seja o critério de escolha. Por outro lado, possuem baixa capacidade mássica de armazenagem de energia térmica, portanto o excesso de peso é uma desvantagem (ALVA; LIN; FANG, 2018). Os maiores valores de mudança de fase, em base mássica ou volumétrica, foram encontrados para ligas binárias e ternárias dos elementos abundantes alumínio, cobre, magnésio e zinco, mas nem todos os materiais potenciais são adequados como MMFs (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014). Possuem baixos valores de calor específico e pressão de vapor (SHARMA et al., 2009).

Pielichowska e Pielichowski (2014) citam que as ligas metálicas são utilizadas como MMFs de altas temperaturas, pois possuem confiabilidade térmica e repetibilidade. Porém Alva, Lin e Fang (2018) afirmam que os metais e suas ligas, após repetidos ciclos térmicos, podem sofrer mudanças em sua microestrutura por precipitação, oxidação e segregação, causando mudanças em suas temperaturas de mudança de fase e calor latente. Com relação à oxidação, eles requerem um meio contendo gases inertes, mas estes mesmos gases podem ser absorvidos pelos metais durante os processos de fusão e cristalização, afetando novamente as propriedades termofísicas do MMF. Os mesmos podem ser contidos em recipientes metálicos ou cerâmicos, mas os autores citam que diferenças no coeficiente de expansão térmica podem causar tensões mecânicas e rupturas nos recipientes. Ainda citam que o sub-resfriamento em metais puros é um problema sério, visto que podem chegar a mais de 100 °C para nucleação primária em alumínio e magnésio. Concluem por fim que são MMFs complexos operacionalmente e conhecimento profundo em metalurgia é necessário.

Zeinelabdein, Omer e Gan (2018) explicam que por causa das altas temperaturas de mudança de fase, eles comumente são utilizados em aplicações de geração de energia solar e recuperação de calor residual em temperaturas acima de 200 °C.

A tabela 4 apresenta alguns exemplos de metais e ligas, juntamente com suas temperaturas de fusão, para ilustrar suas possíveis aplicações como MMFs.

Tabela 4 – Exemplos de metais e suas ligas para uso como MMFs.

Composição do MMF (%m/m)	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (kJ/kg)
Pb (100)	328	23
Al (100)	660	397
Mg-Zn (48/52)	340	180
Zn-Al (96/4)	381	138
Al-Mg-Zn (59/33/6)	443	310
Mg-Al (34,65/65,35)	497	285
Al-Cu-Mg (60,8/33,2/6)	506	365

Fonte: Adaptado de Mohamed et al. (2017).

3.5.5. POLIETILENOGLICOL

Pielichowska e Pielichowski (2014) indicam o uso de polietilenoglicol como MMF. Para pesos moleculares entre 400 e 1.000.000, possuem calor de fusão na faixa de 117 a 174 J/g e temperatura de mudança de fase entre 4 e 70 °C. Os pesquisadores indicam que foi encontrado efeito sinérgico entre os polietilenoglicóis e ácidos carboxílicos, onde exibem faixas de calor de fusão entre 169 e 252 J/g e temperaturas de mudança de fase entre 31,3 e 72,2 °C. Zhang et al. (2018) afirmam que algumas vantagens do polietilenoglicol são a alta capacidade de armazenar energia térmica; estabilidade térmica e química; biodegradabilidade, ausência de toxicidade, corrosividade e sub-resfriamento; baixa pressão de vapor e que a temperatura de mudança de fase pode ser ajustada com o tamanho da cadeia carbônica. Porém para cadeias com massas moleculares acima de 10.000 unidades, o calor latente de mudança de fase é reduzido por causa da diminuição da cristalinidade da substância. Alva, Lin e Fang (2018) contrariam Zhang et al. (2018) alegando que o polietilenoglicol possui o maior sub-resfriamento entre os MMFs orgânicos e que a diferença entre o ponto de fusão e cristalização pode chegar de 30 a 40 °C.

3.5.6. SAIS HIDRATADOS

Os sais hidratados possuem fórmula geral $A_xB_y \cdot n(H_2O)$ onde n representa o número de moléculas de água e A_xB_y representa carbonato, sulfito, fosfato, nitrito, acetato ou cloreto de metal (MOHAMED et al., 2017). São os MMFs mais antigos e pesquisados da literatura (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018).

Os sais hidratados formam ligações de hidrogênio e, durante sua mudança de fase, calor latente é absorvido quando os sais hidratados perdem parte ou todas as moléculas de água e se dissolvem. Calor latente é liberado quando ocorre o processo inverso. Termodinamicamente, este fenômeno é similar à fusão e à cristalização (MOHAMED et al., 2017). Um problema com a maioria dos sais hidratados é o da fusão incongruente, originada pelo fato de que, quando a água é liberada, não ser suficiente para dissolver toda a fase sólida presente. Por causa da diferença de densidade, o sal anidro se deposita no fundo do invólucro, ocasionando segregação de fases e alteração nas propriedades termofísicas do MMF após diversos ciclos térmicos (SHARMA et al., 2009; STAMATIOU et al., 2017). Para minimizar ou evitar este efeito, podem ser adicionados agentes gelificantes ou espessantes (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

Possuem altos valores de calor latente, na faixa de 200 a 400 J/g (STAMATIOU et al., 2017). Com relação à condutividade térmica, Zeinelabdein, Omer e Gan, (2018) registram que os mesmos possuem alta condutividade térmica em relação aos MMFs orgânicos, aproximadamente $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Todavia, Mohamed et al., (2017) afirmam que os sais hidratados possuem baixa condutividade térmica, por volta de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A tabela 5 mostra alguns exemplos de sais hidratados, suas temperaturas e calores de fusão.

Tabela 5 – Exemplos de sais hidratados e suas propriedades térmicas

Componente	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (J/g)
$\text{Na}_2\text{SO}_4.10\text{H}_2\text{O}$	34	256
$\text{Na}_2\text{CO}_3.10\text{H}_2\text{O}$	33	247
$\text{CaBr}_2.6\text{H}_2\text{O}$	34	115,5
$\text{Na}_2\text{HPO}_4.12\text{H}_2\text{O}$	35 – 45	279,6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$	48 – 55	201
$\text{Ba}(\text{OH})_2.8\text{H}_2\text{O}$	78	266
$\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	117	169

Fonte: Adaptado de Pielichowska e Pielichowski (2014).

Mohamed et al. (2017) consideram o sub-resfriamento a principal desvantagem dos sais hidratados quando utilizados como MMFs. Isto se deve a sua capacidade deficiente de nucleação. O uso de agentes de nucleação ou de uma região fria pode solucionar este problema (SHARMA et al., 2009).

Outras desvantagens dos sais hidratados são: alta corrosividade para muitos metais; alguns sais são tóxicos e alta variação de volume durante a mudança de fase, aproximadamente 10% (STAMATIOU et al., 2017).

3.6. APLICAÇÕES DE MMF

Oró et al. (2012) citam que há na literatura extensivas publicações para diferentes aplicações de MMFs, como tanques domésticos de água quente, aquecimento e resfriamento de edifícios, aplicações em energia solar e armazenamento sazonal. Kong et al. (2017) adicionam que os MMFs têm aplicação também nas áreas automotivas, eletrônicas e de engenharia biomédica.

Zeinelabdein, Omer e Gan (2018) indicam um gráfico (figura 15) que define áreas para alguns MMFs em função da faixa de temperaturas em relação à faixa de entalpias de fusão de cada, podendo ser utilizado quando se necessita avaliar quais materiais estão disponíveis em determinada temperatura e ter uma ideia de sua capacidade de armazenamento de energia térmica.

Figura 15 – Classes de MMFs baseados em suas faixas de temperatura de fusão e entalpia

Fonte: Adaptado de Zeinelabdein, Omer e Gan (2018).

Com relação aos alcanos e parafinas, Gulfam, Zhang e Meng (2019) indicam diversas aplicações das parafinas, por exemplo: Material estabilizador, fornecedor ou reservatório de energia térmica (MMF); porogênico (material que auxilia na formação de poros); formador de superfície hidrofóbica; atuadores (dispositivos capazes de converter várias formas de energia

em energia mecânica) e material fotoativo (enquanto sólida, as parafinas são opacas, mas transparentes a medida que se fundem).

Uma grande variedade de trabalhos recentes sobre alcanos e parafinas podem ser encontrados na literatura como trabalhos sobre compósitos onde a matriz é parafínica, muitos utilizando as boas propriedades das parafinas como MMFs (ÁGUILA V et al., 2018; ELNAHAS et al., 2018; HO et al., 2018; LIU et al., 2019; MALEKI et al., 2019; MANIKANDAN; RAJAN, 2017; PAVITHRA et al., 2018; SAMI; ETESAMI, 2017; SERGIO et al., 2018; SIVAPALAN et al., 2018).

As parafinas também podem ser aplicadas como MMF para absorver calor excedente em sistemas de gás natural adsorvido (GNA), do inglês *adsorbed natural gas*. O GNA é uma técnica na qual o gás é armazenado na superfície de material poroso a pressões relativamente baixas, que provém os seguintes benefícios: menores custos com compressão; maior segurança dos reservatórios e design flexível dos tanques de armazenamento (EL-SHARKAWY et al., 2015; HIRATA et al., 2009). A tabela 6 apresenta a comparação entre as diferentes tecnologias de armazenamento de gás natural.

Tabela 6 – Comparação entre as diferentes tecnologias de armazenamento de gás natural

Método	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Densidade (V/V)
Adsorvido	Ambiente	3,5 – 5	90 – 164
Comprimido	Ambiente	20	200
Liquefeito	-160	Atmosférica	600

Fonte: Hirata et al. (2009).

O processo de adsorção durante a carga de um cilindro de GNA é exotérmico, causando o aumento da temperatura do meio adsorvente, resultando em menor capacidade de armazenamento de gás natural sob condições dinâmicas. Os efeitos térmicos dependem intimamente das propriedades de transferência de calor do leito adsorvente e da troca de calor com o ambiente externo (HIRATA et al., 2009).

Souza (2005) e Zakaria e George (2011) são referências que indicam o aumento da temperatura em um cilindro de adsorção (para auxiliar na escolha da temperatura de mudança de fase dos MMFs utilizados neste trabalho). Souza (2005) realizou adsorção não isotérmica de metano (99,5% de pureza) em unidade semi-piloto com um cilindro de 500 cm³ (0,5 L), ligado a transdutores de pressão, medidores de temperatura e controlador/medidor de vazão. Utilizaram carvão ativado da empresa MeadWestvaco, porém não houve detalhamento do mesmo. A figura 16 indica a variação da temperatura durante a carga do cilindro até pressão de 35 bar (3,5 MPa). É possível notar a máxima temperatura de aproximadamente 62 °C com

alimentação de 9,800 L/min, devido à baixa troca térmica com o ambiente. Após atingir o equilíbrio térmico, houve redução de aproximadamente 11,86% na pressão final do cilindro comparando-se as alimentações com vazões de 9,800 e 1,225 L/min.

Figura 16 – Variação da temperatura causada pela adsorção de metano até 3,5 MPa em diversas vazões de alimentação

Fonte: Souza (2005).

Zakaria e George (2011) realizaram a adsorção de metano em tanque de aço inoxidável de 500 cm³ (0,5 L) equipado com termopares e medidor de pressão. O adsorvente utilizado pelos pesquisadores foi carvão ativado granular originado de cascas de palma, com tamanho de partículas MESH 99 e área superficial, calculado pelo método de BET, de 1012,39 m²/g. O tanque foi carregado com metano até pressão de 3,5 MPa sob variadas vazões. Durante a carga do tanque, observaram o comportamento da temperatura e da quantidade de gás adsorvido, que foi medida por balança eletrônica. A figura 17 indica como a temperatura varia com a captação de gás quando há determinada vazão de alimentação de metano no tanque de adsorção. Quando a vazão é de 10 L/min, a temperatura máxima ultrapassa 70 °C. A capacidade de armazenamento reduziu-se em 25,16 % ao aumentar a vazão de 1 a 10 L/min, por causa do aumento da temperatura do meio adsorvente, causado pela insuficiente troca térmica com o ambiente.

Figura 17 – Efeito térmico de algumas vazões de alimentação de metano até 3,5 MPa em tanque de adsorção
 Fonte: Adaptado de Zakaria e George (2011).

Li e Li (2015) estudaram a aplicação de MMF (composto de ácido decanóico e ácido láurico) em cilindro de gás natural adsorvido, composto majoritariamente de metano (CH_4), tanto para o processo de carga e descarga de gás do cilindro. Ao adicionar 6,10% de MMF no tanque adsorvente, a mudança de temperatura durante o processo de carga do gás foi reduzida em $21,8^\circ\text{C}$ e foi aumentada em $22,7^\circ\text{C}$ durante a dessorção. O volume de entrega do gás natural aumentou em 39,4% comparando-se o cilindro com MMF com o cilindro sem MMF. Foi utilizado cobre como recipiente para o MMF pois o mesmo possui alta condutividade térmica ($401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), relativo baixo custo e é facilmente trabalhável. A figura 18 apresenta o esquema de distribuição de MMF em tanque de adsorção utilizado pelos autores. As dimensões do tanque de adsorção foram: 400 mm de altura; 60 mm de diâmetro interno e 1130 mL de volume.

Figura 18 – Distribuição de MMF em tanque de adsorção

Fonte: Adaptado de Li e Li (2015).

3.7. ENCAPSULAÇÃO

Os MMFs sólido-líquido requerem encapsulação para impedir vazamentos do material quando este estiver em estado líquido. A encapsulação deve cumprir as seguintes condições: suprir as demandas de força, flexibilidade, resistência à corrosão e estabilidade térmica do meio onde está inserido; agir como uma barreira de proteção para o MMF de interações nocivas com o ambiente externo; prover área suficiente para a troca térmica; providenciar estabilidade estrutural e ser facilmente manejável. São classificados em micro encapsulação e macro encapsulação (NOMURA; OKINAKA; AKIYAMA, 2010).

Micro encapsulação é a técnica de produzir cápsulas contendo MMF de tamanho micrométrico, envolvendo o MMF com uma camada muito fina de um material, sendo os polímeros um exemplo. Possui as vantagens de maior área superficial de transferência de calor, bom controle da mudança de volume durante as mudanças de fase e é facilmente inserido no local desejado. Em contrapartida, sua produção é mais complexa e custosa, aumenta o efeito de sub-resfriamento nos MMFs e não possui resistência mecânica (CHANDEL; AGARWAL, 2017).

A macro encapsulação é a técnica de inserir o MMF em bolsas, tubos, placas finas e esferas. Possui as seguintes vantagens: fácil inserção e manuseio do MMF na encapsulação durante sua produção; não causa aumento no sub-resfriamento do MMF; maior resistência mecânica e por isso menor influência das variações exteriores de volume; mais barato em comparação à micro encapsulação. Por outro lado sua troca térmica é prejudicada pois a relação área/volume é menor do que em micro cápsulas e podem ocorrer cristalizações nas quinas dos invólucros que não voltam a fundir (CHANDEL; AGARWAL, 2017). Segundo Nomura, Okinaka e Akiyama (2010), é a forma mais convencional de encapsulação de MMFs.

Revankar e Croy (2007) afirmam que a fase líquida de quase todas as substâncias é menos densa do que a fase sólida correspondente (sendo a água uma exceção). Portanto a encapsulação deve ser grande o suficiente para acomodar o líquido durante a fusão do MMF. Como a maioria dos sistemas de armazenamento de energia térmica requerem recipientes rígidos, esta diferença de volume causará o surgimento de vazios de encolhimento (ou de aumento de densidade) em alguns locais do MMF sólido. Os pesquisadores afirmam que a viscosidade do MMF fundido é essencial para a coalescência de vazios, baixa viscosidade permite maior coalescência e vazios maiores, causando distribuição não uniforme de vazios e segregação dos mesmos, o que afeta negativamente a eficiência de troca térmica. Outra

conclusão é a de que a razão área por volume é importante para determinar o efeito do tamanho da cápsula na distribuição de vazios. Áreas maiores providenciam melhores taxas de resfriamento, impedindo o deslocamento e coalescência dos vazios formados inicialmente por causa da cristalização do MMF.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE

A seguir serão apresentados métodos para caracterização química e termodinâmica das parafinas a serem utilizadas como MMFs.

3.8.1. CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA

A cromatografia gasosa / espectrometria de massas, do inglês *gas chromatography / mass spectrometry* (GC/MS) é a mais presente técnica analítica para a identificação e quantificação de substâncias orgânicas em matrizes complexas. A cromatografia gasosa separa os componentes de uma mistura, e em seguida, a espectrometria de massas fornece informações que auxiliam na identificação de cada componente (SPARKMAN; PENTON; KITSON, 2011).

O princípio básico da análise em cromatografia gasosa envolve a volatilização de uma amostra aquecida em um injetor no cromatógrafo, seguido pela inserção da amostra e separação dos componentes da mistura em uma coluna especial. Apenas os componentes que evaporam sem se decompor são adequados para cromatografia gasosa. Um gás de arraste inerte (fase móvel), como hélio ou hidrogênio, é usado para transferir a amostra do injetor, passando pela coluna de separação até o detector ou espectrômetro de massas. A maioria das colunas de separação utilizadas são tubos capilares revestidos internamente com a fase estacionária. A separação entre os componentes da amostra é causada pelas diferenças de afinidade química entre os componentes e a fase estacionária, causando a partição dos componentes entre as fases (SPARKMAN; PENTON; KITSON, 2011).

No GC/MS, o espectrômetro de massas ioniza a amostra separada (em fase gasosa) vinda da cromatografia assim que entra no espectrômetro. Dependendo da técnica de ionização, os íons que representam a molécula intacta podem ter energia suficiente para sofrer fragmentação em outros íons de menor massa. Em GC/MS, a vasta maioria dos íons formados tem apenas carga única (apenas íons de hidrocarbonetos aromáticos sujeitos à ionização por elétrons podem formar íons de dupla carga). Espectrômetros de massa separam os íons de acordo com os valores da razão massa para carga (m/z) e porque virtualmente todos os íons

tem carga única, o valor m/z também é considerado o valor da massa do íon. Estes valores m/z são exibidos em um plano cartesiano, sendo estes exibidos no eixo das abcissas e a abundância de cada íon no eixo das ordenadas. Cada substância gera íons de forma característica, sendo esse o meio para a identificação de cada uma (SPARKMAN; PENTON; KITSON, 2011).

O livro de Sparkman, Penton e Kitson, (2011) explicam que os alcanos com 4 ou mais carbonos em suas cadeias apresentam um pico base (pico com maior abundância) em m/z 43 ou 57 e também produzem uma série de íons representados por picos que diferem por unidades de 14 m/z (43, 57, 71, 85 m/z , por exemplo). Um exemplo de espectro de massa de tetradecano é fornecido, onde é possível observar, na figura 19, os picos gerados pelos íons fragmentados da molécula original, possuindo o pico base em m/z 57 e todos os picos indicados são separados por 14 m/z entre si.

Figura 19 – Espectro de massas de tetradecano

Fonte: Adaptado de Sparkman, Penton e Kitson (2011).

Palou et al. (2014) utilizaram GC/MS para caracterizar a composição de cera parafínica, separada do óleo previamente contido na mesma. Ambas misturas foram analisadas. Utilizaram o seguinte método: alíquotas de 2 μL em hexano foram injetadas em 310 $^{\circ}\text{C}$, a variação de temperatura foi de 150 a 320 $^{\circ}\text{C}$ em taxa de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em coluna de 5% fenilmetilpolissiloxano, 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno, espessura de filme de 0,25 μm . A identificação dos componentes foi facilitada pela injeção de padrão de hexatriacontano $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ (sob as mesmas condições). A figura 20 apresenta o cromatograma sobreposto das três substâncias. Os autores comentaram o seguinte: o cromatograma da parafina apresentou picos bem definidos e agudos em intervalos similares que podem ser atribuídos aos n-alcanos. Entre os picos dos n-alcanos, os picos menores são gerados pelas

isoparafinas (alcanos ramificados). Comparando-se o cromatograma da parafina com a do óleo, o óleo exibe uma banda única e sem resolução, sugerindo uma mistura de hidrocarbonetos mais complexa e heterogênea. Com relação ao padrão utilizado, o tempo de retenção dele foi maior, logo, pôde-se inferir que as cadeias carbônicas da parafina estudada pelos autores, possuíam menos que 36 carbonos.

Figura 20 – Cromatograma sobreposto de parafina, óleo e padrão de hexatriacontano.

Fonte: Adaptado de Palou et al. (2014).

Após a separação por cromatografia, foi obtido pelos pesquisadores o espectro de massas de cada composto separado da parafina e do óleo por ionização química, por meio de gás metano, gerando $(M - H)^+$ íons, onde M corresponde à molécula intacta. Apresentaram o espectro de massas referente ao pico 51,5 min do cromatograma da figura 20, manifestando que todos os picos mais fortes do cromatograma possuíam espectros de massa similares à da figura 21A. Observaram que os sinais espectrais exibiam 14 m/z de distância e a razão m/z do pico base $(M - 1)$ era 393, o que corresponde a um hidrocarboneto alifático com 28 átomos de carbono (Massa molecular de 394 g/mol). Com relação ao espectro de massas do óleo, presente na figura 21B, o mesmo também exibe 14 m/z de diferença entre os sinais, mas o espectro ficou mais complexo pela presença de muitos outros valores de massa, refletindo a alta complexidade química (grande quantidade de isômeros) na amostra oleosa. O trabalho conclui que a parafina estudada possui alcanos lineares com tamanhos de cadeias carbônicas entre 21 – 35 átomos e uma massa molecular média correspondente ao heptacosano ($C_{27}H_{56}$), enquanto que o óleo consiste de uma mistura de hidrocarbonetos ramificados (isoparafinas) com grande quantidade de isômeros, contendo número de carbonos similares às das parafinas.

Figura 21 – Espectros de massas do pico 51,5 min no cromatograma para: (A) parafina e (B) óleo
 Fonte: Adaptado de Palou et al. (2014).

Silverstein e Webster (2000) apresentam as seguintes regras de fragmentação que se aplicam de forma bem geral para hidrocarbonetos saturados:

- Em uma família de compostos, o íon do pico molecular tem maior altura relativa nos compostos de cadeia linear. A intensidade diminui à medida que o grau de ramificação aumenta.
- O processo de quebra é favorecido nas ligações dos átomos de carbono ramificados. Quanto mais ramificado o átomo de carbono, mais provável é a

quebra. Isto é uma consequência da maior estabilidade dos carbocátions terciários sobre os secundários e destes sobre os primários.

Silverstein e Webster (2000) afirmam que o pico do íon molecular (íon correspondente à molécula intacta – M – com perda de um elétron pelo feixe de energia, representado por M^{+}) de um hidrocarboneto linear saturado é sempre observado em compostos de cadeia longa, embora com baixa intensidade. A sequência de fragmentação é caracterizada por aglomerados de picos afastados uns dos outros por 14 unidades de massa (CH_2). O maior pico em cada aglomerado corresponde a um fragmento C_nH_{2n+1} que ocorre em $m/z = 14.n+1$ e é geralmente acompanhado por fragmentos C_nH_{2n} e C_nH_{2n-1} . Os picos mais intensos ocorrem em C_3 e C_4 e suas intensidades diminuem suavemente até $(M-C_2H_5)^+$. O pico de perda de metila $(M-CH_3)^+$ é normalmente baixo ou inexistente. Os compostos com oito ou mais átomos de carbono têm espectros muito semelhantes e sua identificação depende fundamentalmente do íon molecular. A figura 22 apresenta o espectro de massas do n-hexadecano.

Figura 22 – Espectro de massas de n-hexadecano

Fonte: Adaptado de Silverstein e Webster (2000).

Nota: A figura foi cortada de $m/z = 1$ até $m/z = 27$, onde não havia picos, para facilitar a visualização da mesma, portanto o primeiro pico está em $m/z = 28$.

Com relação aos hidrocarbonetos saturados ramificados, Silverstein e Webster (2000) declaram que os espectros formados por estas substâncias são semelhantes aos de cadeia linear, mas que a redução progressiva das intensidades dos aglomerados é perturbada pelas fragmentações preferenciais correspondentes a cada ramificação. A figura 23 apresenta o espectro de massas do 5-metilpentadecano. Ao invés da diminuição suave das intensidades na figura 22, a figura 23 apresenta descontinuidade em C_{12} , indicando que a ramificação mais longa do metilpentadecano tem dez átomos de carbono. Os picos em m/z 169 e 85 correspondem à quebra em cada lado da ramificação, com a conservação de carga no átomo de carbono substituído. A subtração da soma destes fragmentos do peso molecular indica o fragmento $-CH-CH_3$. É possível observar também a ausência do fragmento C_{11} , que não pode

ser formado por uma única clivagem e, por fim, a presença do pico ($M - 15$) confirma a presença de um grupo metila. O fragmento resultante da clivagem de uma ramificação tem tendência a perder um átomo de hidrogênio, de modo que o pico $C_nH_{2,n}$ resultante é importante, sendo até mesmo, por vezes, mais intenso que o pico $C_nH_{2,n+1}$ correspondente.

Figura 23 – Espectro de massas de 5-metilpentadecano.

Fonte: Adaptado de Silverstein e Webster (2000)

Nota: A figura foi cortada de $m/z = 2$ até $m/z = 38$, onde não haviam picos, para facilitar a visualização da mesma, portanto o primeiro pico está em $m/z = 39$.

3.8.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A calorimetria diferencial de varredura, do inglês *differential scanning calorimetry* (DSC), é a medida da diferença no fluxo de calor de uma amostra em relação a uma amostra referência, enquanto ambas são sujeitas a uma variação de temperatura controlada. DSCs são utilizados para medir temperaturas características de transições físicas ou de reações químicas (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

A análise DSC é importante para a caracterização de MMFs, pois revela a capacidade de armazenamento de energia térmica do material. Muitos pesquisadores que estudaram MMFs utilizaram esta técnica, sendo apresentados alguns a seguir.

Taggart et al. (1996) estudaram octadecano ($C_{18}H_{38}$) puro, com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, presente na figura 24. Os pesquisadores afirmam que o pico A, à esquerda do pico da fusão do octadecano (B) está associado à transformação sólido-sólido da fase rotacional.

Figura 24 – Análise térmica DSC de octadecano puro. (A) transição da fase rotacional e (B) fusão. Taxa de aquecimento de 5 °C/min

Fonte: Adaptado de Taggart et al. (1996).

Agarwal e Sarviya (2017) utilizaram a análise DSC para identificar a faixa de temperaturas de fusão, calor latente de mudança de fase e calor específico de uma parafina comercial. Utilizaram faixa de temperaturas para o teste de -10 a 170 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10,00 °C/min. Na figura 25, os dois maiores picos representam as transições sólido-líquido e líquido-sólido durante os processos de fusão e cristalização, respectivamente. Os menores picos representam transformações sólido-sólido. O ponto de fusão da parafina foi calculado pela leitura da temperatura em que a tangente à inclinação máxima de subida de uma curva DSC, durante a fusão, interceptou a linha de base. Este é chamado de ponto de início ou temperatura de transição. As áreas sob as curvas representam os calores envolvidos nas transições físicas e são calculadas por integrações numéricas. A figura 26 exibe a variação transiente do calor específico da parafina comercial. Os autores extraíram de ambas as curvas os seguintes resultados para a parafina comercial: faixa de temperatura de fusão: 41 a 55 °C; calor latente de mudança de fase: 176 kJ/kg; calor específico de 2,8 kJ/kg.K.

Figura 25 – Análise térmica DSC de parafina comercial com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min
Fonte: Adaptado de Agarwal e Sarviya (2017).

Figura 26 – Curva gerada por DSC de parafina comercial para determinação de calor específico
Fonte: Adaptado de Agarwal e Sarviya (2017).

Wang, Calhoun e Severtson (2008) estudaram cera parafínica comercial e realizaram análise DSC com a mesma. Utilizaram faixa de temperaturas de 15 a 65 °C e taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Executaram dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento. A figura 27 exibe as curvas DSC para a parafina utilizada. Os autores comentam que, para o ciclo de aquecimento, a temperatura mais baixa de transição iniciou em 22,9 °C, com o pico sendo em 33,5 °C, correspondente à transição sólido-sólido antes da fusão da parafina. A maior transição, com o pico em 53,2 °C é a fusão da parafina. No ciclo de resfriamento, os autores afirmam que os picos de 29,5 e 32,7 °C são duas transições sólido-sólido após a cristalização da parafina, com pico em 48,1 °C.

Figura 27 – Análise térmica DSC de cera parafínica: segundo aquecimento (superior) e resfriamento (inferior). Taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min

Fonte: Adaptado de Wang, Calhoun e Severtson (2008).

Goia e Boccaleri (2016) investigaram a confiabilidade térmica e a evolução das propriedades térmicas e físico-químicas de parafina com escala comercial. A parafina foi utilizada como MMF exposta à radiação solar diretamente. Para isso, realizaram análise DSC em amostras expostas à radiação solar por 3, 6 e 12 meses e compararam com a amostra virgem, sem exposição à radiação solar. O teste foi realizado em faixa de temperaturas de -30 a 60 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min. A figura 28 mostra as curvas geradas pelo teste. Os autores indicam três picos, sendo um pico maior e dois significativamente menores. Os maiores picos são devidos à fusão e cristalização da parafina, com calor latente de 147 J/g (material virgem). Os autores indicam que os picos secundários são provavelmente relacionados às transições sólido-sólido da parafina e com substâncias co-formulantes (impurezas). Apesar das baixas energias envolvidas nestes picos, devido à temperatura de uma transição ser em 22 °C e o calor de mudança de fase ser 6 J/g, os autores acreditam que este valor é creditado ao calor total de mudança de fase apresentado pelo fabricante da parafina (160 kJ/kg). Esta análise mostra também que após um ano, houve uma redução de apenas 5% no calor latente de mudança de fase da parafina e que o primeiro pico pequeno se mantém bem estável, com desvios mínimos devido às incertezas de medida e condições de operação. O menor pico intermediário apresenta redução ao longo do tempo, mas devido à sua

baixa resolução, que causa maiores erros no cálculo do calor de mudança de fase e erros experimentais, os resultados não são confiáveis.

Figura 28 – Análise térmica DSC de amostras parafínicas expostas à radiação solar: (A) aquecimento e (B) resfriamento. Taxa de aquecimento de 2 °C/min

Fonte: Adaptado de Goia e Boccaleri (2016).

Jiang, Hutchinson e Imrie, (2001) manifestam que há dois métodos comuns em análise DSC para a medição da temperatura de aparecimento de parafinas, no estudo de petróleos brutos. O método rápido envolve o resfriamento da amostra a uma taxa de 10 °C/min, enquanto o procedimento lento utiliza uma taxa de 1 °C/min. Os autores citam que o método rápido é conveniente por ser feito em menor tempo, porém causa considerável sub-resfriamento. O método lento melhora a precisão da medida da temperatura de aparecimento de parafinas em petróleo, pois está mais próximo do valor hipotético de equilíbrio, que seria uma taxa nula de mudança de temperatura. Porém os mesmos autores alertam que a sensibilidade das análises de DSC é diretamente relacionada às taxas de aquecimento e resfriamento, pois a redução da taxa reduz a sensibilidade da técnica e isto pode causar

dificuldades em identificar o ponto de início ou temperatura de transição. Huang, Zheng e Fogler (2015), complementam esta ideia afirmando que a intensidade do sinal do fluxo de calor do DSC é dependente da quantidade de material e da taxa de cristalização do mesmo. Uma baixa taxa de cristalização pode dificultar a detecção do calor de cristalização pelo DSC. A figura 29 apresenta a comparação entre diferentes curvas DSC, obtidas por diferentes taxas de resfriamento de amostra de petróleo bruto contendo quantidade relativamente alta de parafinas.

Figura 29 – Análise térmica DSC para comparação entre taxas de resfriamento e sensibilidade: (A) 10; (B) 7; (C) 4; (D) 1 °C/min

Fonte: Adaptado de Jiang, Hutchinson e Imrie (2001).

3.9. DEDO FRIO

Segundo Brown, Niesen e Erickson (1993) o aparato experimental mais comum para se medir a taxa de deposição de parafinas é o dedo-frio, que é um cilindro numa temperatura inferior ao ponto de fusão do material de interesse. Ao ser imerso no material fundido de interesse, ocorre a cristalização em camadas. A espessura da camada cristalizada ao longo do tempo é determinada. Dedos frios geralmente são imersos em petróleo, em volumes de 100 a 500 mL.

Dos Santos, Fernandes e Giulietti (2004), utilizaram um dedo frio para determinar a temperatura crítica de deposição de parafinas, a espessura da deposição e o tempo crítico para o início da deposição em dois tipos de petróleo cru brasileiros. O procedimento experimental foi o seguinte: a amostra de petróleo foi colocada em recipiente de aço inoxidável até atingir massa de 500 g; a seguir, o recipiente com petróleo foi colocado dentro de banho de aquecimento e aquecido até uma temperatura pré-estabelecida de 90 °C, para eliminação da influência do histórico térmico, depois resfriada a uma temperatura intermediária; em seguida, o dedo frio já na temperatura desejada, foi imerso no recipiente contendo petróleo sob

agitação. As temperaturas do sistema foram monitoradas em intervalos de 2 minutos por um período de 5 horas. As temperaturas utilizadas nos testes foram: 60, 50 e 40 °C para o petróleo e 7, 3 e -1 °C para o dedo frio. Foram utilizados dois recipientes iguais em paralelo para testar a repetibilidade do teste. A figura 30A apresenta os dedos frios em forma de serpentina e a figura 30B os dedos frios após a formação da camada parafínica.

Figura 30 – Aparato dedo frio para estudos sobre incrustação de parafina em petróleo.

Fonte: Adaptado de dos Santos, Fernandes e Giulietti (2004).

Ahmad e Ulrich (2016) estudaram a separação de correntes complexas, por cristalização em camada sólida de fundidos por meio de dedo frio, contendo dois isômeros e impurezas. A figura 31 exibe a ponta do dedo frio e as etapas sucessivas de cristalização.

Figura 31 – Diferentes etapas da cristalização em dedo frio: (A) nucleação; (B) crescimento cristalino; (C) camada cristalina final

Fonte: Adaptado de Ahmad e Ulrich (2016).

Yamamoto et al. (2017) utilizaram dedo frio rotativo para separar misturas binárias contendo um ácido graxo saturado (substância a ser cristalizada) e um ácido graxo insaturado.

Utilizaram cilindro rotativo para melhorar as transferências de massa e calor devido à formação de vórtices de Taylor. A rotação causou distorções na camada formada, em contraste com o que foi apresentado por Ahmad e Ulrich (2016). A figura 32 apresenta a camada cristalina formada.

Figura 32 – Camada cristalina formada sobre dedo frio cilíndrico rotativo.

Fonte: Yamamoto et al. (2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados e discutidos os equipamentos e procedimentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, com um breve resumo do objetivo de cada experimento e análise. Foram caracterizadas cinco parafinas, mas os estudos cinéticos foram realizados apenas com a parafina 120/125-6.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE

As cinco parafinas utilizadas, juntamente com os experimentos para caracterizá-las, são apresentadas nos próximos itens.

4.1.1. ESCOLHA DAS PARAFINAS

Foram escolhidas parafinas com temperatura de fusão compatíveis com uso em estocagem de gás natural adsorvido. Foi considerada a temperatura máxima que cilindros de adsorção atingem em altas vazões de alimentação (por volta de 70°C), maiores explicações estão presentes no capítulo 3.6. As informações a seguir foram obtidas das fichas técnicas de cada material.

- a) Parafina 120/125-6, produzida pela empresa brasileira Santa Cruz, escala comercial, ponto de fusão de 49,75 °C, coloração marrom, lote 0717 204, teor de óleo de 1,92%. Esta parafina foi adquirida da fábrica em dois blocos de 5 kg cada. Os blocos foram fundidos, homogeneizados e recristalizados em um bloco único.
- b) Parafina 120, produzida pela empresa brasileira Solven, escala comercial, ponto de fusão de 50,5 °C, cor branca, lote BA 104 18, teor de óleo de 1,60%. Utilizada como adquirida.
- c) Parafina RT35, produzida pela empresa alemã Rubitherm, escala comercial, lote 16010035-300518. Utilizada como adquirida.
- d) Parafina RT42, produzida pela empresa alemã Rubitherm, escala comercial. Utilizada como adquirida.
- e) Parafina RT47, produzida pela empresa alemã Rubitherm, escala comercial, lote 16010047-300518. Utilizada como adquirida.

A figura 33 apresenta as cinco parafinas utilizadas neste trabalho. Com exceção da parafina 120/125-6, que possui cor marrom (figura 33A), todas são brancas ou incolores. A parafina RT35 (figura 33C) é maleável em temperatura ambiente.

Figura 33 – Parafinas utilizadas neste trabalho. (A) 120/125-6; (B) 120; (C) RT35; (D) RT42; (E) RT47

Fonte: O autor (2020).

4.1.2. CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA

As análises cromatográficas e espectrométricas foram realizadas para identificar as principais substâncias orgânicas que compõem as parafinas. Foram efetuadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo com o equipamento Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, empregando para todas as amostras de parafina: coluna cromatográfica com 30 m do tipo BPX5 (5% fenil polisilfenileno-siloxano); faixa de temperaturas de 150 a 320 °C; taxa de aquecimento de 2 °C/min; solução 2000 ppm (m/m) em hexano e alíquota de 2 µL injetados a 310 °C na coluna cromatográfica. Ionização por impacto de elétrons e analisador quadruplo.

4.1.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As análises térmicas DSC detinham o objetivo de quantificar as entalpias de mudanças físicas das parafinas estudadas. Foram analisadas e avaliadas de acordo com a norma ASTM (2015). Foram realizadas pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica com o equipamento Mettler

Toledo DSC822e utilizando: cadinho de alumínio hermético; gás nitrogênio como gás de purga em vazão de 50,0 mL/min; faixa de temperaturas de -20 até 70 °C; taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min (mesma taxa utilizada por Ukrainczyk; Kurajica; Šipušia, (2010)) e com dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento, sendo o primeiro aquecimento necessário para retirar o histórico térmico da parafina e os outros dois para coleta de dados. Após os testes anteriores, foi realizada mais uma análise com a parafina 120/125-6 a 1 °C/min nas mesmas condições para que houvesse menor sub-resfriamento (para melhores temperaturas de mudança de fase) e contando como duplicata da entalpia total de mudança de fase.

4.1.4. DENSIDADE DA PARAFINA LÍQUIDA

Para ajuste de dois parâmetros no modelo (densidade da parafina líquida em função da temperatura e coeficiente de expansão térmica), as medidas da densidade da parafina 120/125-6 líquida foram realizadas em parceria com o Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), em densímetro Mettler Toledo DE40. Utilizou-se também seringa de vidro, soprador térmico e banho termostático para manter a parafina aquecida e líquida ao ser inserida no equipamento. O medidor foi calibrado com ar e água destilada desgaseificada em cada temperatura estabelecida para a medição da parafina líquida, que foram 55, 60, 65 e 70 °C.

4.1.5. DENSIDADE DA PARAFINA SÓLIDA

Para ajustar o parâmetro da densidade da parafina 120/125-6 sólida no modelo, a mesma foi medida por meio do princípio de Arquimedes, utilizando proveta e etanol absoluto Synth (concentração maior que 99,5% v/v). Nove amostras de parafina de tamanhos e formas diferentes foram preparadas em dois moldes de cobre cilíndricos, como indicado na figura 34, despejando-se parafina líquida em seu interior. Após a primeira cristalização, houve formação de um buraco no interior da amostra devido ao aumento da densidade e consequente redução volumétrica causada pela cristalização do material, portanto, o buraco foi preenchido com mais parafina líquida. Após essa segunda cristalização, o cilindro sólido foi retirado do molde e a amostra foi cortada nas partes superficiais que ainda possuíam uma depressão central, restando apenas a parafina maciça. Utilizou-se balança semi analítica Ohaus Adventurer ARC120 para medir a massa das amostras de parafina. Observou-se a variação do volume de etanol na proveta assim que a amostra era totalmente submersa, sendo essa variação igual ao volume do sólido submerso (erro pode ocorrer se houverem bolhas no interior da amostra,

causando uma densidade subdimensionada). Não foi utilizada água na proveta pois a densidade da parafina é menor que a da água a temperatura ambiente, o que impossibilitaria o experimento.

Figura 34 – Amostras de parafina e moldes de cobre

Fonte: O autor (2020).

4.1.6. VISCOSIDADE

A viscosidade da parafina 120/125-6 líquida foi mensurada em diversas temperaturas (55, 60, 65 e 70 °C) e velocidades angulares do *spindle* (50, 60 e 100 RPM). Foi utilizado viscosímetro Brookfield DV com encamisamento para fluido de aquecimento no recipiente amostral e *spindle* SC418. São exibidas no monitor do equipamento a viscosidade e a tensão de cisalhamento em cada experimento. O manual do equipamento disponibiliza (em função do *spindle* e da rotação do mesmo) a taxa de cisalhamento, sendo possível verificar se o fluido é Newtoniano ou não.

4.2. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Foi determinada a condutividade da parafina 120/125-6 sólida, originada com diferentes cinéticas de cristalização.

Duas amostras foram preparadas em recipientes metálicos de aço em forma de paralelepípedo com os cantos arredondados de acordo com a figura 35A. Utilizou-se o medidor de condutividade Decagon KD2 Pro com sensor de agulha única KS-1 de 6 cm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro. O sensor KS-1 possui faixa de aplicação entre 0,02 a 2,00 W.m⁻¹.K⁻¹ e precisão na medida de condutividade de $\pm 5\%$ nesta faixa. Vasu et al. (2019)

utilizaram o mesmo medidor de condutividade e o sensor KS-1 para medir a condutividade de sua parafina.

Utilizou-se pasta térmica MasterGel Maker com condutividade de $11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para que não houvesse erro por mal contato entre a parafina e o sensor (sendo esta a pasta indicada pelo fabricante do instrumento). Foi verificada a calibração do sensor com glicerina padrão ($0,285 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

A figura 35B indica as dimensões dos blocos de parafina e os locais onde a parafina foi perfurada com broca metálica. Todas as perfurações possuem 1,5 cm de diâmetro, com exceção da perfuração em vermelho que ficou excessivamente larga, prejudicando o contato do sensor com a parafina e, portanto, foi desprezada.

Figura 35 – Caracterização dos blocos de parafina: (A) dimensões do bloco de parafina 120/125-6; (B) localização dos furos para teste de condutividade

Fonte: O autor (2020).

A amostra cristalizada sob maior supersaturação foi solidificada da seguinte maneira: o recipiente metálico contendo parafina foi mergulhado em banho termostático Julabo 200F contendo água destilada à temperatura de $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a completa fusão da mesma, o recipiente foi mergulhado parcialmente em banho termostático Lauda Eco Silver contendo água destilada a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com circulação interna e temperatura ambiente em $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Aguardou-se a total cristalização da amostra. Como há redução volumétrica da parafina, uma depressão formou-se no interior da parafina sólida. Esta depressão foi preenchida com mais parafina líquida a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ quando ainda no interior do banho resfriado e aguardou-se a completa cristalização da parafina líquida. A seguir retirou-se o recipiente metálico, permanecendo o bloco de parafina sólida.

A amostra cristalizada sob menor supersaturação foi preparada da seguinte forma: o recipiente metálico contendo parafina foi mergulhado em banho termostático Julabo 200F contendo água destilada à temperatura de 70 °C. Após a completa fusão da mesma, o recipiente foi retirado do banho, seco externamente e deixado sobre bancada de madeira à temperatura ambiente de 23 °C. Aguardou-se a total cristalização da amostra. Houve formação da cavidade central devido à redução de volume, o mesmo foi preenchido com parafina líquida a 70 °C e aguardou-se novamente a cristalização da parafina na temperatura ambiente de 23 °C. Em seguida, retirou-se o recipiente metálico, permanecendo o bloco de parafina sólida.

Para avaliar se há diferença significativa entre as condutividades das amostras, foi realizada a análise de variância (ANOVA) de fator único. Os cálculos foram feitos pelo software Microsoft Office Home and Student Excel 2016.

Posteriormente para avaliar quais conjuntos possuem diferença significativa entre si foi realizado o teste Q de Tukey. Os cálculos foram feitos pelo software estatístico Past 3.25.

4.3. ESTUDO CINÉTICO DE CRISTALIZAÇÃO EM DEDO FRIO

Foi estudada a cinética de mudança de fase e a condutividade térmica de camadas sólidas da parafina 120/125-6 formadas em dedo frio. Inicialmente é apresentada a modelagem, a seguir é apresentado o método experimental consolidado em dedo frio e por fim, os experimentos auxiliares que exploraram diferentes possibilidades experimentais e caracterizaram os experimentos em dedo frio.

4.3.1. MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem foi elaborada pelo Dr. Carlos Eduardo Pantoja (informação pessoal)⁴, sob auxílio e orientação dos professores Dr. José Luiz de Paiva e Dr. Marcelo Martins Seckler, com ampliações e adaptações feitas pelo autor deste trabalho.

Devido à dificuldade de se medir a condutividade térmica média da camada parafínica diretamente, o modelo matemático foi desenvolvido para representar a cristalização da camada parafínica em dedo frio e, por meio de ajuste da condutividade térmica média da camada no modelo, aproximar a evolução temporal da espessura da camada dos dados obtidos

⁴PANTOJA, C. E. Formalização da Modelagem. Mensagem recebida por: <adriano.bonangelo@usp.br>. em: 08 dez. 2018.

experimentalmente. Este ajuste tem o objetivo de observar se a condutividade térmica do sólido varia com as condições de cristalização.

Uma seção transversal do dedo frio submerso em MMF fundido é apresentada na figura 36. O modelo adota o dedo frio como um cilindro com altura finita, mergulhado em MMF fundido de volume infinito. A modelagem teve como base as seguintes referências: Incropera et al. (2007), Lewis et al. (2015) e Theodore (2011).

Figura 36 – Corte transversal de um dedo frio

Fonte: Pantoja (2018).

A equação 4 representa a conservação de energia em coordenadas cilíndricas para MMF sólido:

$$\rho \cdot C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \phi \quad (4)$$

Como a camada sólida está em repouso, os termos v_r , v_θ e v_z são iguais a 0. O termo $\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2}$ é desprezado por causa da simetria do dedo frio, não havendo variação de temperatura com relação ao ângulo do dedo frio. Considerou-se que há variação de temperatura apenas no sentido radial, portanto o termo $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ é desprezado. A variável ϕ é nula, pois não há geração de calor no volume da camada sólida, apenas na superfície de cristalização. Portanto a equação 4 se resume na equação 5:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (5)$$

Onde α é mostrado na equação 6:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (6)$$

Desenvolvendo a equação 5, temos a equação 7:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (7)$$

Considerando-se a hipótese de regime pseudoestacionário, é possível escrever a equação 8:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] \approx 0 \quad (8)$$

Portanto:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

Realizando integral por substituição de variáveis, presente na equação 10:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \varphi \Rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{1}{r} \cdot \varphi \Rightarrow \ln \varphi + C_1 = -\ln r + C_2 \quad (10)$$

E reestabelecendo as variáveis originais, temos a equação 11:

$$T(r) = C_1 \cdot \ln r + C_2 \quad (11)$$

A primeira condição de contorno é indicada pela equação 12. Quando o raio for igual ao raio externo do dedo frio, a temperatura é igual à temperatura da superfície do dedo frio:

$$r = r_e \Rightarrow T = T_e \quad (12)$$

A segunda condição de contorno é mostrada na equação 13, quando o raio for igual ao raio externo da camada sólida (raio na interface sólido-líquido), a temperatura é igual à temperatura de cristalização do MMF.

$$r = r_{sl} \Rightarrow T = T_{sl} = T_m \quad (13)$$

O perfil de temperaturas ao longo da direção radial do MMF sólido é mostrado na equação 14:

$$T(r) = T_e + \frac{T_e - T_{sl}}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \cdot \ln\left(\frac{r}{r_e}\right) \quad (14)$$

A taxa de transporte de calor na direção radial pelo MMF sólido é mostrada na equação 15:

$$\dot{Q} = -k_{\text{MMF}} \cdot A \cdot \frac{dT}{dr} = -k_{\text{MMF}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot \frac{d}{dr} \cdot \left(T_{\text{re}} + \frac{T_e - T_{\text{sl}}}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{\text{sl}}}\right)} \cdot \ln\left(\frac{r}{r_e}\right) \right) \quad (15)$$

Que se simplifica a:

$$\dot{Q} = k_{\text{MMF}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot \frac{(T_{\text{sl}} - T_e)}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{\text{sl}}}\right)} \quad (16)$$

Analogamente à equação 16, aplicando-se a equação de conservação de energia para a parede do dedo frio, temos a equação 17:

$$\dot{Q} = k_d \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot \frac{(T_e - T_i)}{\ln\left(\frac{r_i}{r_e}\right)} \quad (17)$$

A taxa de transporte de calor do seio do material fundido até a superfície de cristalização é apresentada pela equação 18:

$$\dot{Q}_B = \frac{(T_b - T_M)}{\frac{1}{h_b \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_e \cdot L}} \quad (18)$$

Onde $\frac{1}{h_b \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_e \cdot L}$ é a resistência à convecção do fundido. A taxa de transporte de calor desde a superfície de cristalização até o fluido frio é dada por:

$$\dot{Q}_{\text{DF}} = \frac{(T_M - T_c)}{\frac{1}{h_c \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_i \cdot L} + \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_d \cdot L} + \frac{\ln\left(\frac{r_{\text{sl}}}{r_e}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{MMF}} \cdot L}} \quad (19)$$

Onde $\frac{1}{h_c \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_i \cdot L}$ é a resistência à convecção no fluido frio; $\frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_d \cdot L}$ é a resistência a condução na parede do dedo frio e $\frac{\ln\left(\frac{r_{\text{sl}}}{r_e}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{MMF}} \cdot L}$ é a resistência a condução da camada de MMF. Na interface sólido-líquido, onde $T=T_m$ (temperatura de cristalização), a massa de MMF solidificado no dado intervalo de tempo é proporcional ao calor latente de fusão do MMF. Um balanço de energia em uma fina casca em torno desta superfície resulta na equação 20:

$$m_s = \frac{(\dot{Q}_{\text{DF}} - \dot{Q}_b) \cdot \Delta t}{\Delta H} \quad (20)$$

A massa de MMF solidificada num pequeno intervalo de tempo deposita-se na superfície externa do dedo frio, aumentando a espessura de sólido de acordo com a equação 21.

$$r_{sl\ final} = \sqrt{r_{sl\ inicial}^2 + \frac{m_s}{\rho_s \cdot \pi \cdot L}} \quad (21)$$

Na parede interna do dedo frio, por onde circula o fluido refrigerante, pode-se escrever a equação 22:

$$\dot{Q} = h_c \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_i \cdot L \cdot (T_i - T_c) \quad (22)$$

O coeficiente convectivo de troca térmica h_c (convecção forçada) pode ser calculado a partir do número de Nusselt, que no presente modelo é estimado de acordo com a equação de Dittus-Boelter para o caso de resfriamento, mostrado na equação 23:

$$h_c = \frac{Nu_c \cdot k_c}{d_h} \quad (23)$$

Onde o valor do número de Nusselt é apresentado na equação 24 (equação de Dittus-Boelter). Este número de Nusselt é válido para escoamento turbulento, plenamente desenvolvido, para número de Prandtl aproximadamente entre 0,6 e 160, número de Reynolds maior ou igual a 10.000 e a temperatura, no valor médio da seção transversal do tubo, maior que a temperatura na superfície do dedo frio ($Pr_c^{0,3}$) (THEODORE, 2011).

$$Nu_c = 0,023 \cdot Re_c^{0,8} \cdot Pr_c^{0,3} \quad (24)$$

Na equação 23, o diâmetro hidráulico (também utilizado no cálculo do número de Reynolds) para o escoamento no espaço anular entre os cilindros concêntricos do dedo frio é igual a equação 25, descontadas as espessuras das paredes.

$$d_h = D_{\text{externo}} - D_{\text{interno}} \quad (25)$$

O coeficiente h_b para a convecção natural pode ser estimada pelos números de Rayleigh e Nusselt na equação 26 :

$$h_b = \frac{Nu_l \cdot k_{MMF_l}}{L} \quad (26)$$

Onde o valor do número de Nusselt é apresentado na equação 27:

$$Nu_l = c \cdot Ra^m \quad (27)$$

Para placas planas verticais e cilindros, os parâmetros c e m na equação 27 são $c=0,59$ e $m=0,25$ para Ra entre 10^4 até 10^9 e $c=0,10$ e $m=0,3333$ para Ra entre 10^9 e 10^{13} (THEODORE, 2011). O número de Rayleigh é calculado pela equação 28:

$$Ra = \frac{L^3 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot \rho_{MMF,l}^2 \cdot Cp_{MMF,l}}{\mu_{MMF,l} \cdot k_{MMF,l}} \quad (28)$$

O termo β é o coeficiente de expansão térmica, ou o aumento de volume fracionário por aumento unitário de temperatura a pressão constante. Este termo é a força motriz da convecção natural, por causar variação na densidade do material líquido em diferentes temperaturas (DEVOE, 2012). Na equação 28, as propriedades do MMF líquido (ρ , μ , c_p e k) devem ser avaliadas na temperatura média da camada limite, dada pela equação 29:

$$T_f = \frac{T_{sl} + T_b}{2} \quad (29)$$

Além disso, a diferença de temperaturas na equação 28 é dada pela equação 30:

$$\Delta T = |T_{sl} - T_b| \quad (30)$$

As simulações foram feitas em software MATLAB R2015a. O algoritmo completo é apresentado no apêndice A. A figura 37 apresenta o fluxograma do modelo. Todas as variáveis de entrada são indicadas. Nos processos seguintes, apenas algumas são apresentadas.

Figura 37 – Fluxograma do modelo

Fonte: O autor (2020).

4.3.2. APARATO EXPERIMENTAL

Os aparatos e procedimentos que compõem o método experimental consolidado do estudo cinético de cristalização em dedo frio a partir dos experimentos auxiliares (capítulo 4.3.4) é apresentado nos capítulos 4.3.2 e 4.3.3.

O dedo frio foi construído de forma artesanal com tubos de cobre concêntricos, conexões para mangueiras de latão e tê de cobre, unidos e soldados com estanho. Os tubos foram mantidos concêntricos com o auxílio de bucha de latão até que as peças fossem presas nas espigas para mangueira de latão e tê de cobre central. A figura 38A mostra a concentricidade dos tubos de cobre no dedo frio em processo de fabricação. A figura 38B destaca a distância mantida entre os tubos de cobre na ponta inferior do dedo frio para permitir a circulação de fluido de resfriamento. Suas dimensões e detalhes construtivos são apresentados na figura 39. Seu comprimento total é de 21,8 cm. O dedo frio utilizado é apresentado na figura 40. A altura das camadas de MMF possuíam aproximadamente 7,6 cm a partir da ponta do dedo frio.

Figura 38 – Detalhes do processo construtivo do dedo frio: (A) tubos de cobre concêntricos; (B) detalhe da distância entre a ponta dos dois tubos de cobre

Fonte: O autor (2020).

Figura 39 – Detalhes e medidas do dedo frio

Fonte: O autor (2020).

Legenda: Dee: diâmetro externo do tubo externo; Dei: diâmetro externo do tubo interno; Dii: diâmetro interno do tubo interno; Die: diâmetro interno do tubo externo.

As dimensões do dedo frio foram determinadas em triplicata com paquímetro digital Digimess com precisão de 0,01 mm. São elas: diâmetro interno do tubo interno ($7,05 \pm 0,01$) mm; diâmetro externo do tubo interno ($9,60 \pm 0,02$) mm e diâmetro interno do tubo externo ($14,10 \pm 0,01$) mm.

O diâmetro externo do tubo externo foi medido dez vezes na região onde ocorreria o crescimento cristalino do MMF, aproximadamente 8 cm a partir da sua ponta inferior, em diversos ângulos do cilindro. O diâmetro médio foi $(15,08 \pm 0,02)$ mm.

Figura 40 – Dedo frio utilizado neste estudo

Fonte: O autor (2020).

Um banho termostático Lauda Eco Silver foi utilizado para manter um béquer que contém parafina fundida submerso e a temperatura constante, além de circular água de aquecimento para retirar e fundir a camada formada no dedo frio; um banho termostático Julabo 200F mantém a temperatura do dedo frio constante; o dedo frio é alimentado alternadamente pelos dois banhos termostáticos, um para o período de crescimento da camada, outro para sua limpeza. A figura 41 exibe um esquema do aparato experimental completo para o crescimento da camada cristalina de parafina. Para a medição da camada cristalina formada, utilizou-se paquímetro digital Digimess com precisão de 0,01 mm. A figura 42 apresenta o aparato experimental completo, com o dedo frio limpo.

Figura 41 – Esquema do aparato utilizado para crescimento cristalino em dedo frio

Fonte: O autor (2020).

Figura 42 – Aparato experimental

Fonte: O autor (2019)

4.3.3. PROCEDIMENTO

Adicionou-se parafina 120/125-6 sólida a um béquer de 600 mL. Inseriu-se o béquer em banho termostático à temperatura de 70 °C. Inseriu-se parafina sólida até que o nível de parafina fundida atingisse a marca de 400 mL e foi mantida por 10 min. Utilizou-se temperatura de 70 °C para fundir a parafina e retirar seu histórico térmico. A temperatura não foi maior para evitar sua oxidação. Este procedimento foi feito apenas uma vez, visto que a parafina presente no béquer pôde ser reutilizada, sendo necessária apenas sua fusão a 70 °C no início de cada experimento, mesmo em diferentes dias. Após a completa fusão da parafina, a temperatura do banho termostático foi ajustada para a temperatura de 55 ou 60 °C.

A seguir, o dedo frio foi ligado por mangueiras de borracha em outro banho termostático e a temperatura foi ajustada para 10 ou 20 °C. A vazão do fluido de resfriamento foi ajustada na máxima possível no banho Lauda Eco Silver, para evitar gradientes de temperatura no dedo frio. Foram registrados aumentos de apenas 0,04 °C no banho termostático, portanto o dedo frio pôde ser considerado isotérmico. Para cada ponto, o dedo

frio foi mergulhado no centro do béquer, no interior da parafina fundida, sem agitação, e, após determinado tempo, retirado. Os tempos para o crescimento cristalino foram 5, 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 1200 e 1800 segundos. O dedo frio ficou próximo do fundo do béquer, mas nunca a parte de cobre encostou no béquer, pois uma fina camada de parafina sempre era formada instantaneamente durante a submersão. Como a parafina 120/125-6 é maleável em temperaturas acima de 30 °C, aguardou-se seu resfriamento e enrijecimento antes da medição da espessura da camada. A seguir, mediram-se os três diâmetros em três diferentes áreas (total de nove medidas por camada), como indicado na figura 43 com paquímetro. Após as medições, a camada era refundida, ao mudarem-se as válvulas para permitir passagem de água quente no interior do dedo frio, a partir do mesmo banho termostático que a parafina fundida estava inserida. Foram feitas três camadas para cada tempo de crescimento cristalino, em cada condição de temperatura do dedo frio e da parafina fundida, configurando uma triplicata para cada ponto experimental.

Para evitar erros sistemáticos, realizou-se planejamento experimental para cada ensaio em dedo frio, sendo que as nove medidas de cada camada foram feitas de forma aleatória. O apêndice D apresenta um exemplo de planejamento para as camadas crescidas com dedo frio a 20°C e banho termostático da parafina fundida a 55°C. As medidas em cada área foram feitas conforme a figura 44, alterando o ângulo em 45° das medidas de número 2 e 3 em relação à primeira medida.

Figura 43 – Indicação da altura da camada e áreas das medidas com paquímetro

Fonte: O autor (2020).

Figura 44 – Corte do dedo frio com camada parafínica e locais de medida com paquímetro

Fonte: O autor (2020).

Os resultados dos experimentos cinéticos foram apresentados com dois desvios padrão em cada ponto experimental pois, considerando que a distribuição seja normal, a chance que um desvio da média esteja dentro de dois desvios padrão, tanto negativo quanto positivo, é de 95,44% (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005).

4.3.4. EXPERIMENTOS AUXILIARES AO EXPERIMENTO EM DEDO FRIO

Os seguintes experimentos foram realizados para caracterizar os diversos componentes do estudo cinético de cristalização, além de serem úteis para observar variações da camada de MMF, à fim de consolidar o método de experimental.

4.3.4.1. Agitação da parafina fundida

Com o objetivo de avaliar se agitar a parafina fundida uniformizaria a temperatura da mesma durante os experimentos cinéticos com dedo frio, foram feitos ensaios com três níveis de agitação, 60, 100 e 350 RPM, com agitador mecânico IKA RW20 digital com impelidor em hélice de 4 pás em ângulo de 45° IKA 2302. A temperatura média da parafina fundida foi de 58 °C, sendo ajustada no banho termostático 60 °C. O dedo frio foi mantido em 20 °C. Permitiu-se 5 min de crescimento cristalino em cada experimento, antes do dedo frio ser retirado da parafina fundida agitada. Apenas uma camada foi feita para cada nível de agitação.

O dedo frio utilizado neste experimento era diferente do dedo frio do estudo cinético. Tinha as mesmas dimensões do dedo frio descrito no capítulo 4.3.2., porém possuía uma

irregularidade construtiva em sua ponta. A figura 45A apresenta um esquema da disposição do impelidor em relação ao dedo frio (onde é possível observar a irregularidade construtiva em sua ponta) dentro do béquer contendo parafina fundida. A figura 45B mostra uma foto do aparato experimental.

Figura 45 – (A) disposição do dedo frio e do impelidor no interior da parafina fundida; (B) imagem do experimento

Fonte: O autor (2020).

4.3.4.2. Temperaturas da parafina fundida

Este experimento possuiu o objetivo de verificar se há variações de temperatura com a posição no meio fundido sem agitação. Utilizou-se o mesmo aparato descrito anteriormente, excluindo-se o dedo frio. As temperaturas foram determinadas com um termopar Instrutherm TH-096 com sensor tipo K macho Instrutherm S-03K (precisão de 0,1 °C). O sensor foi calibrado por submersão nos banhos termostáticos Lauda Eco Silver e Julabo 200F nas temperaturas de 20 e 60 °C respectivamente. O sensor foi posicionado no interior do béquer de acordo com a figura 46A em três profundidades. As posições na borda do béquer ficavam a uma distância de aproximadamente 1 a 2 mm da parede de vidro. Como a altura de líquido é ao redor de 7,6 cm, o sensor na parte superior do béquer foi mergulhado em mais ou menos 0,5 cm, no meio em 3,8 cm e no fundo em 7,3 cm. Foram utilizadas 51 posições do sensor, com apenas uma medida em cada posição, na parafina fundida para as temperaturas de 55 e 60 °C estabelecidas no banho Julabo 200F. Aguardou-se um minuto após a estabilização da temperatura no sensor para a mesma ser anotada. O béquer possuía $(86,3 \pm 0,1)$ mm de diâmetro. A altura da água de aquecimento ficava aproximadamente 7 mm acima do nível da parafina líquida. A figura 46B apresenta uma posição do sensor no interior da parafina fundida, equivalente a posição 2, meio (posição radial) e meio (profundidade).

Figura 46 – Experimento para caracterizar a temperatura da parafina fundida (A) locais medidos por sensor térmico sem agitação; (B) posicionamento do sensor

Fonte: O autor (2020).

4.3.4.3. Vazão e temperatura do fluido de resfriamento

O objetivo destes experimentos era verificar se o dedo frio podia ser considerado isotérmico.

Para a determinação da vazão do fluido de resfriamento que circula no interior do dedo frio, utilizou-se o mesmo aparato do capítulo 4.3.2., com exceção do sistema de aquecimento do béquer contendo parafina. A vazão ajustada no banho termostático foi a maior possível (nível 6), com escoamento externo, para se evitar gradientes de temperatura no dedo frio. A água que circula no dedo frio foi mantida em 20 °C e utilizou-se proveta de 2 L. A mangueira que retorna ao banho termostático Lauda Eco Silver, após a água passar por todo o sistema do dedo frio, era retirada do encaixe do banho termostático e colocada na proveta de 2 L e o cronômetro ativado. A proveta era preenchida até o volume de 800 mL e o cronômetro parado. Foram feitas seis medidas no total.

Para a determinação das temperaturas de saída e entrada, o aparato utilizado foi similar ao do capítulo 4.3.2., porém foram adicionados dois tês de vidro para dois sensores tipo K macho Instrutherm S-03K conectados ao analisador Instrutherm TH-096 (precisão de 0,1 °C). Os sensores foram calibrados e verificados quando submersos no interior dos banhos termostáticos Lauda Eco Silver e Julabo 200F nas temperaturas de 10 e 60 °C

respectivamente. Também foi observado o indicador de temperatura do banho termostático Lauda Eco Silver. Foram feitas três camadas, cristalizadas durante 30 min.

4.3.4.4. Escorrimento sobre a camada sólida

Como houve espessamento maior da camada sólida de MMF na região mais próxima da ponta do dedo frio, foi investigado aqui se a distorção ocorria por escorrimento quando o dedo frio era retirado da parafina fundida. Foram feitas três camadas (triplicata), com tempo de crescimento de 30 min, com o banho termostático que contém parafina fundida a 60 °C e o fluido de resfriamento no dedo frio a 20 °C. As 3 áreas foram medidas em cada camada três vezes como nas figuras 43 e 44.

Ao retirar o dedo frio do interior da parafina fundida, o mesmo era invertido para que o escorrimento ocorresse no sentido oposto. A figura 47 indica como foi invertido o dedo frio após o mesmo ser retirado da parafina fundida.

Foi realizada a análise estatística teste t de Student pelo software Microsoft Office Home and Student Excel 2016, para duas amostras presumindo variâncias diferentes.

Figura 47 – Dedo frio invertido para teste de escorrimento

4.3.4.5. Visualização do crescimento da camada de MMF

O crescimento da camada de parafina no interior de béquer encamisado de 600 mL foi observado visualmente para verificar se a distorção ao longo do dedo frio já ocorria quando o dedo frio ainda estava submerso na parafina líquida. Foram feitos três experimentos.

No primeiro, o banho termostático que circula água no encamisamento do béquer foi ajustado em 60 °C e o fluido de resfriamento no dedo frio em 20 °C. O dedo frio foi posicionado de forma similar ao descrito anteriormente e a altura de líquido no interior do béquer também. Até 3 min de crescimento cristalino, foram tiradas fotos em celular preso por suporte de 15 em 15 s. Após 3 min, as fotos foram tiradas de 30 em 30 s e após 5 min, de 1 em 1 min.

No segundo experimento, similar ao anterior, apenas foi alterada de 60 para 55 °C a temperatura de aquecimento da parafina e de 20 para 10 °C a temperatura do fluido de resfriamento do dedo frio. A figura 48 mostra o momento inicial do segundo ensaio.

Figura 48 – Visualização do crescimento da camada de MMF, com aquecimento a 55 °C e resfriamento a 10 °C
Fonte: O autor (2020).

No terceiro experimento, o dedo frio foi mantido distante do fundo do béquer encamisado, em aproximadamente 2,5 cm, para observar se a distância com o fundo poderia reduzir essa distorção. O banho de aquecimento foi ajustado em 60 °C e o fluido de

resfriamento a 10 °C. A camada ainda possuía 7,6 cm de altura (deixou-se o nível da parafina fundida mais alto). A figura 49 mostra o momento inicial do terceiro experimento.

Figura 49 – Visualização do crescimento da camada de MMF, com aquecimento a 60 °C, resfriamento a 10 °C e dedo frio afastado do fundo

Fonte: O autor (2020).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos entre a caracterização dos MMFs e os experimentos cinéticos de cristalização em dedo frio. Os valores entre parênteses são (média $\pm$ desvio padrão).

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE

Foram obtidos cromatogramas das cinco parafinas. Para cada cromatograma, foram realizados espectrômetros de massa para os principais picos cromatográficos. Devido ao número de espectros de massas, serão apresentados apenas alguns, o resultado dos demais será comentado e um espectro de cada alceno identificado está disponível no apêndice B.

Importante ressaltar que as parafinas 120/125-6 e 120 são parafinas comerciais com finalidades diversas como confecções de velas. As parafinas RT35, RT42 e RT47 são parafinas produzidas com o objetivo de serem utilizadas como MMFs.

Os cromatogramas das cinco parafinas foram similares ao resultado obtido por Palou et al. (2014), com picos bem definidos e agudos em intervalos similares que os autores atribuíram aos n-alcenos. Entre os picos dos n-alcenos, há também os picos menores, atribuídos aos alcenos ramificados. As figuras 50 a 52 apresentam os cromatogramas de cada parafina.

Figura 50 – Cromatograma da parafina 120/125-6

Fonte: O autor (2020).

Nota: As setas apontam o início e no final de cada pico cromatográfico, a visualização dos picos menores ficou prejudicada.

Figura 51 – Cromatogramas das parafinas (A) RT35 e (B) RT42

Fonte: O autor (2020).

Figura 52 – Cromatogramas das parafinas: (A) RT47 e (B) 120

Fonte: O autor (2020).

Nota: Na figura da direita, as setas apontam o início e o final de cada pico cromatográfico, a visualização dos picos menores ficou prejudicada.

Por meio da espectrometria de massas, foi possível identificar alguns n-alcenos, indicados sobre os picos cromatográficos apresentados (figuras 50, 51 e 52). Dois exemplos são dados de espectros de massa onde os alcenos docosano (figura 53) e pentacosano (figura 54) foram identificados. Estes seguem as características apresentadas por Silverstein e Webster (2000) (note semelhança da figura 53 com a figura 22), sendo a massa de cada fragmento separada do fragmento seguinte por 14 m/z. Foi identificado o pico do íon molecular (molécula intacta ionizada, representada por M). Os picos identificados por C_n sem a indicação M são os fragmentos iônicos onde n é o número de átomos de carbono no íon, os átomos de hidrogênio foram omitidos das figuras (mesma representação de Silverstein e Webster (2000)). Por exemplo C_{12} equivale ao fragmento $C_{12}H_{25}^+$ com massa igual a 169 m/z ($12 \cdot 12 + 25 \cdot 1 = 169$).

Os picos cromatográficos não identificados ou tiveram excesso de fragmentação (ausência da molécula intacta ionizada) ou seu padrão não correspondia a nenhum padrão da literatura de hidrocarboneto, ramificado ou linear, e foram desconsiderados. A figura 55 é um exemplo de substância não identificada por espectrometria, pois não há a massa da molécula intacta ionizada, sendo o maior fragmento o do íon molecular $C_{22}H_{45}^+$, mas esta segue características de alcenos lineares, como a separação dos picos por 14 m/z e a queda constante

do tamanho dos picos menores para os maiores. Portanto para este caso, houve excesso de fragmentação do alcano (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Figura 53 – Espectro de massas do docosano ($C_{22}H_{46}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 54 – Espectro de massas do pentacosano ($C_{25}H_{52}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 55 – Espectro de massas de alcano não identificado, pico no tempo 23,270 do cromatograma da parafina 120/125-6

Fonte: O autor (2020).

Um método simples em análise cromatográfica (e menos preciso) para a quantificação das concentrações de substâncias em uma mistura é a normalização interna das áreas dos picos. Este método assume total eluição (separação) dos componentes de uma mistura e que a resposta do sensor é igual para todos os componentes. A equação 31 apresenta o cálculo da fração de área da substância j , onde a área da substância no cromatograma é dividida pela soma das áreas de todas as outras substâncias. A fração da área é correlata à concentração da substância (GUIOCHON; GUILLEMIN, 1988).

$$A\%_j = \frac{A_j}{A_1 + A_2 + \dots + A_n} \cdot 100 \quad (31)$$

A tabela 7 indica os alcanos identificados por espectrometria de massas de todas as parafinas e o valor entre parênteses é a concentração calculada pela equação 31, sendo o principal alcano o que possuía a maior fração, ou seja, o que possui maior concentração.

Tabela 7 – Alcanos identificados por espectrometria de massas nos MMFs

Material	Principal alcano (A%)	Outros (A%)
Parafina 120/125-6	Tetracosano (17,76%)	Docosano (12,68%),tricosano (17,59%), pentacosano (13,19%) e não identificados (38,78%)
Parafina 120	Tetracosano (14,31%)	Heneicosano (6,79%), docosano (12,22%),tricosano (14,15%) e não identificados (52,53%)
Parafina RT35	Octadecano (19,27%)	Nonadecano (6,36%), eicosano (9,96%), heneicosano (13,32%), docosano (12,47%),tricosano (9,40%) e não identificados (29,22%)
Parafina RT42	Heneicosano (16,36%)	Nonadecano (4,80%), eicosano (11,40%), docosano (16,14%),tricosano (12,52%) e não identificados (38,78%)
Parafina RT47	Docosano (11,17%)	Nonadecano (2,71%), eicosano (6,68%),tricosano (11,13%), tetracosano (11,10%) e não identificados (57,21%)

Fonte: O autor (2020).

A figura 56 mostra a análise DSC da parafina 120/125-6, a linha em vermelho indica o resfriamento da parafina. O primeiro pico indica a cristalização da parafina e os dois outros picos são transições polimórficas. A linha em azul indica o segundo aquecimento da parafina (o primeiro é utilizado para retirar o histórico térmico), sendo os dois primeiros picos as duas transições polimórficas e o terceiro pico a fusão da parafina. As setas indicam o sentido que houve o aquecimento ou resfriamento. De acordo com a norma ASTM (2015), para misturas de substâncias, onde os picos são largos, os valores adotados como temperatura de mudança de fase são as temperaturas dos picos. Portanto a temperatura de cristalização foi adotada em 46,15 °C e a temperatura de fusão em 49,50 °C. Da mesma forma as temperaturas de recristalização foram adotadas de acordo com as temperaturas dos picos. Como visto na revisão bibliográfica, as áreas sob as curvas representam os calores envolvidos nas transições físicas e são calculadas por integrações numéricas.

A figura 57 apresenta a análise DSC da parafina RT47. Esta difere da parafina 120/125-6 na largura dos picos. É possível notar uma irregularidade no pico da cristalização. Por meio destas diferenças, é possível verificar a relação citada por Kenar (2014, p. 155) “Ceras parafinicas [...] possuem boas propriedades térmicas e químicas com baixo subresfriamento quando compostas por uma distribuição estreita do número de carbonos”. A parafina 120/125-6 possui menor distribuição de cadeias carbônicas (figura 50 em relação à figura 52A) e por isso possui maiores entalpias de cristalização e fusão.

Tanto as temperaturas e calores de mudanças de fase como as faixas de temperaturas consideradas para integrar as áreas sob as curvas das figuras 56 e 57 são resumidos na tabela 8 na mesma notação das figuras 56 e 57, ou seja, as temperaturas de mudança de fase seguem o

sentido das setas. Na tabela 8 também são indicados os resultados das outras três parafinas caracterizadas. As análises DSC das outras três parafinas é apresentada no apêndice C. É possível observar que os calores totais de mudança de fase da parafina 120/125-6 são os maiores entre as cinco parafinas. As parafinas 120/126-6 e 120 possuem todas as temperaturas de mudanças de fase bem similares. As parafinas 120/125-6, 120 e RT42 possuíram as menores diferenças de temperaturas de total cristalização e mudanças polimórficas (respectivamente 39,56, 39,86 e 42,49 °C), em comparação com as parafinas RT35 e RT47 (respectivamente 51,67 e 44,8 °C), podendo indicar que as três primeiras parafinas possuem transições mais próximas de substâncias puras, que ocorrem em picos agudos. A diferença entre os calores de fusão e cristalização de todas as parafinas são menores que 10% estando dentro da faixa prevista por Shawe et al. (2000). As mudanças menores podem ser atribuídas às transições sólido-sólido (fases rotacionais até a fase cristalina) (WANG; CALHOUN; SEVERTSON, 2008) ou à cristalização de impurezas (GOIA; BOCCALERI, 2016).

Figura 56 – Análise térmica DSC da parafina 120/125-6 com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min
Fonte: O autor (2020).

Figura 57 – Análise térmica DSC da parafina RT47 com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min

Fonte: O autor (2020).

Tabela 8 – Resumo das análises térmicas DSC das parafinas com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min

Etapas	Parafinas	120/125-6	120	RT35	RT42	RT47
Resfriamento	Calor total de mudança de fase (J/g)	221,28	221,28	219,05	220,60	217,58
	Temperatura de cristalização (°C)	46,15	46,29	35,32	40,81	43,92
	Temperatura da 1ª mudança (°C)	30,2	29,2	17,6	24,2	26,2
	Temperatura da 2ª mudança (°C)	24,5	23,3	2,2	13,6	19,9
	Faixa de temperaturas consideradas na integração da área (°C)	52,12 a 12,56	51,61 a 11,75	41,63 a -10,04	45,64 a 3,15	50,37 a 5,03
2º aquecimento	Calor total de mudança de fase (J/g)	217,13	216,88	221,56	215,75	213,00
	Temperatura da 1ª mudança (°C)	27,0	26,0	2,7	16,1	21,9
	Temperatura da 2ª mudança (°C)	32,4	31,0	19,8	26,4	27,5
	Temperatura de fusão (°C)	49,50	49,27	39,51	42,92	46,41
	Faixa de temperaturas consideradas na integração da área (°C)	14,86 a 54,28	14,83 a 54,47	-9,46 a 45,28	6,29 a 48,16	9,03 a 53,83

Fonte: O autor (2020).

Devido à menor distribuição de cadeias carbônicas e ao maior valor total de entalpia de mudança de fase, a parafina 120/125-6 foi selecionada para os estudos de cinética e condutividade.

Como taxas menores de aquecimento e resfriamento resultam em menor subresfriamento (JIANG; HUTCHINSON; IMRIE, 2001), foi realizada outra análise DSC para a parafina 120/125-6, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min (figura 58), para reduzir o valor de subresfriamento entre fusão e cristalização do material e melhorar o resultado da temperatura de cristalização. Enquanto que em 5 °C/min houve subresfriamento de 3,35 °C, em 1 °C/min houve subresfriamento de 0,15 °C. Também serviu como duplicata do teste DSC presente na figura 56 e confirmou a totalidade das entalpias de mudanças de fase durante a cristalização. O valor total de entalpias de mudança de fase durante a cristalização da parafina entre as taxas de 5 e 1 °C/min, foram de, respectivamente, 220,94 e 220,50 J/g e as temperaturas de cristalização foram de 46,15 a 47,97 °C.

Figura 58 – Análise térmica DSC da parafina 120/125-6 com taxas de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min
Fonte: O autor (2020).

Uma propriedade física importante da parafina 120/125-6 sólida é a sua densidade, pois ela está diretamente relacionada com o volume e consequentemente, espessura da camada cristalizada de parafina. A média e desvio padrão das nove medidas experimentais da densidade da parafina sólida foi de $(887 \pm 51) \text{ kg/m}^3$. Este valor é similar a dados da literatura. Maloney (2008) mostra a faixa de 870 a 910 kg/m³ para a densidade das parafinas e Incropera et al. (2007) exhibe o valor de 900 kg/m³.

A densidade da parafina líquida e sobretudo a sua variação com a temperatura é importante, pois ela determina o transporte de calor por convecção natural entre a parafina fundida e a superfície de cristalização. A figura 59 apresenta os pontos experimentais (em duplicata, porém exatamente iguais) e a equação resultante de regressão linear e seu coeficiente de determinação.

Figura 59 – Densidade da parafina fundida em função da temperatura

Fonte: O autor (2020).

O coeficiente de expansão térmica (β), é calculado a partir da definição dada pela equação 32 da expansão volumétrica a pressão constante (DEVOE, 2012):

$$\beta = \frac{1}{V_m} \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (32)$$

Onde V_m é o volume molar e T a temperatura. Onde a relação entre densidade e volume molar é apresentado pela equação 33:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (33)$$

Onde ρ é a densidade e M é a massa molar. Substituindo a equação 33 na equação 32, temos a equação 34

$$\beta = \frac{\rho}{M} \cdot \left(\frac{\partial \left(\frac{M}{\rho} \right)}{\partial T} \right) = M \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \frac{d \left(\frac{1}{\rho} \right)}{dT} \Rightarrow \beta = \rho \cdot \frac{d \left(\frac{1}{\rho} \right)}{dT} \quad (34)$$

Simplificando a equação 34, temos a equação 35

$$\beta = -\frac{\rho}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{dT} \Rightarrow \beta = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} \quad (35)$$

Onde $\frac{d\rho}{dT}$ é a variação da densidade em função da temperatura, portanto, para a variação linear da densidade com a temperatura, a seguinte derivação é apresentada na equação 36:

$$\rho = b \cdot T + a \Rightarrow \frac{d\rho}{dT} = b \quad (36)$$

Onde b é o coeficiente angular da reta e a é o coeficiente linear. Portanto substituindo $\frac{d\rho}{dT}$ por b na equação 35, temos a equação 37.

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \cdot b = -\frac{b}{\rho} \quad (37)$$

O coeficiente angular é apresentado na figura 59 e é igual a -0,654. Ao calcular os quatro valores de β , utilizando a equação 37, tem-se um coeficiente de expansão térmica médio de $8,44 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

A figura 60 apresenta a variação da viscosidade em função da temperatura da parafina 120/125-6. Os resultados experimentais completos para a viscosidade da parafina líquida são apresentados no apêndice F. Pela figura 61 é possível observar que a parafina utilizada é um fluido Newtoniano nas temperaturas analisadas, pois a relação entre taxa e tensão de cisalhamento é linear a partir da taxa e tensão de cisalhamento nulas. Não foi observado comportamento de fluido Binghamiano quando a parafina estava em repouso (ausência de cisalhamento) por isso a figura 61 possui os pontos em cisalhamento nulo.

Figura 60 – Viscosidade da parafina 120/125-6 líquida

Fonte: O autor (2020).

Figura 61 – Linhas de escoamento da parafina 120/125-6 líquida em diversas temperaturas

Fonte: O autor (2020).

5.2. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Os blocos formados sob maior supersaturação (cristalização em água a 4°C, cristalização rápida) e menor supersaturação (cristalização em ar a 23°C, cristalização lenta)

foram perfurados em regiões centrais e laterais pois a região central cristaliza mais tardiamente que as laterais. Para cada furo foram realizadas três medições, a tabela 9 indica os resultados.

Tabela 9 – Condutividades e temperaturas de cada orifício dos blocos parafínicos 120/125-6

Supersaturação, posição	Condutividade ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$); temperatura da medida ($^{\circ}\text{C}$)			
	Maior, central	Maior, lateral	Menor, central	Menor, lateral
1° furo	0,251; 21,1	0,264; 23,0	0,216; 20,6	0,218; 23,2
	0,248; 21,2	0,251; 22,9	0,212; 20,7	0,216; 23,2
	0,247; 21,3	0,252; 22,9	0,214; 20,8	0,216; 23,3
Média	0,249	0,256	0,214	0,217
2° furo	0,260; 21,6	0,249; 23,0	0,226; 21,7	0,220; 23,7
	0,262; 21,7	0,244; 23,0	0,227; 21,8	0,219; 23,7
	0,262; 21,8	0,247; 23,1	0,228; 21,8	0,218; 23,8
Média	0,261	0,247	0,227	0,219
3° furo	0,258; 22,1	0,252; 23,2	0,211; 23,3	0,211; 22,5
	0,255; 22,1	0,247; 23,2	0,207; 23,2	0,204; 22,6
	0,255; 22,2	0,247; 23,2	0,207; 23,3	0,206; 22,7
Média	0,256	0,249	0,208	0,207

Fonte: O autor (2020).

A partir das médias da tabela 9, foram feitas duas análises estatísticas para se verificar se há diferença significativa entre os grupos amostrais. A primeira foi a análise de variância (ANOVA) para fator condutividade (único). utilizando-se as médias de cada furo (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005), conforme a tabela 10, que indica a quantidade de medidas individuais de condutividade térmica (contagem), as somas, as médias e as variâncias das medidas para a análise de variância.

Tabela 10 – Cálculo dos dados experimentais

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maior; central	3	2,298	0,255	$4,0444.10^{-5}$
Maior; lateral	3	2,253	0,250	$2,2333.10^{-5}$
Menor; central	3	1,948	0,216	$9,1593.10^{-5}$
Menor; lateral	3	1,928	0,214	$4,0482.10^{-5}$

Fonte: O autor (2020).

A tabela 11 indica os resultados dos cálculos da análise de variância para fator único e nível de significância de 5%. Nota-se que o valor F é maior que o valor F crítico, portanto, há

diferença significativa (para nível de significância 5%) entre os tratamentos, portanto, a hipótese nula é rejeitada. O termo p confirma esta diferença, pois o mesmo é menor que 0,05 (nível de significância). Porém não é possível identificar pela ANOVA quais grupos possuem diferença significativa entre si. Por isso foi realizado o teste Q de Tukey, mostrado na tabela 12 com base em Copenhaver e Holland (1988), para comparar em pares as médias das amostras, utilizando suas diferenças absolutas.

Tabela 11 – Análise de variância para fator único (condutividade)

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	F	p	F crítico
Entre grupos	0,0042637	3	0,001421	29,1754	0,0001169	4,0662
Dentro dos grupos	0,0003897	8	4,871.10 ⁻⁵			
Total	0,0046534	11				

Fonte: O autor (2020).

Tabela 12 – Teste Q de Tukey

Supersaturação, posição	Maior, central	Maior, lateral	Menor, central	Menor, lateral
Maior, central		0,8436	0,000595	0,0004211
Maior, lateral	1,16		0,001403	0,0009626
Menor, central	9,691	8,532		0,984
Menor, lateral	10,19	9,029	0,497	

Fonte: O autor (2020).

Os valores da diagonal inferior da tabela 12 são os termos Q de Tukey. Os números na diagonal superior são os valores p, onde os pares com valor menor que 0,05 possuem diferença relevante para 5% de nível de significância. Os valores destacados em negrito mostram esses casos. Eles indicam que há diferença significativa da condutividade térmica entre cristalização rápida e lenta, mas não há diferença significativa entre posições de um mesmo bloco. Houve um aumento de 15% na condutividade média do bloco parafínico cristalizado mais rapidamente (0,253 W.m⁻¹.K⁻¹) em relação ao bloco cristalizado lentamente (0,215 W.m⁻¹.K⁻¹).

A figura 62 apresenta imagens dos dois blocos em diversos ângulos e com diferentes iluminações. O bloco com cristalização rápida (marcado com A) possui cor mais clara, com fissuras em sua parte superior e com manchas esbranquiçadas em suas laterais. O bloco com cristalização mais lenta (B) é mais escuro e uniforme, contendo bem menos manchas e nenhuma fissura. Estas diferenças podem estar relacionadas à forma, tamanho e arranjo espacial dos cristais que compõem os blocos. De acordo com Lewis et al. (2015), maior

supersaturação favorece cristais menores. Outra hipótese, que pode ocorrer juntamente com a anterior, é a segregação de impurezas, como alcanos ramificados, no bloco cristalizado lentamente (PALOU et al., 2014). Ambos os blocos estavam completamente rígidos durante as fotos (fase cristalina rígida).

Figura 62 – Blocos parafínicos 120/125-6 utilizados em teste de condutividade. (A) bloco cristalizado em água a 4° C e (B) bloco cristalizado em ar a 23 °C

Fonte: O autor (2020).

Comparando-se esses resultados com a literatura, Incropera et al. (2007) citam condutividade de $0,240 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a 300 K (26,85 °C) para parafina não caracterizada pelos autores. Şahan, Fois e Paksoy (2015) mostram que sua parafina sem adição de nano magnetita, com temperatura de fusão entre 46 a 48 °C, varia a condutividade térmica na faixa de $0,25$ a $0,27 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ de 0 a 10°C.

5.3. EXPERIMENTOS AUXILIARES AO EXPERIMENTO EM DEDO FRIO

A seguir, são apresentados resultados dos experimentos elucidam aspectos específicos da cristalização em dedo frio, úteis para a interpretação dos fenômenos que ocorrem neste aparato experimental e para a definição da metodologia consolidada.

5.3.1. AGITAÇÃO DA PARAFINA FUNDIDA

A parafina fundida foi submetida a agitação mecânica. A camada foi avaliada visualmente para rotações de 60 (figuras 63A, B e C), 100 (figuras 64A, B e C) e 300 RPM (figuras 65A, B e C). Distorções da camada eram esperadas pois, Yamamoto et al. (2017) utilizaram dedo frio rotativo e as camadas de ácidos graxos ficaram distorcidas em padrões distintos. Importante citar que, como as parafinas se mantêm na fase rotacional plástica quando acima de determinada temperatura (no caso da parafina 120/125-6, acima de 30 °C) podem facilmente se distorcer. Em contraste com os autores citados anteriormente, as distorções deste teste não apresentaram um padrão distinto. Porém é possível observar que a camada ficou reta onde o impelidor causava convecção forçada na camada (fluxo ascendente), as figuras 63B, 64B e C e 65B mostram a superfícies retas. A figura 65A é a vista frontal da superfície reta.

Comparando-se os três níveis de agitação, é possível observar qualitativamente que a espessura da camada formada reduz de espessura com o aumento do nível de agitação (visto que o tempo de crescimento das três camadas foi de 5 min). Em 60 RPM não é possível observar o cobre do dedo frio atrás da camada (figuras 63A e C). Em 100 RPM, em alguns espaços é possível observar o tom laranja amarronzado do dedo frio (figura 64A). Em 300 RPM a camada é tão fina que o dedo frio sob a camada é facilmente observado (figuras 65A e C). Isto pode ser explicado pelo aumento da troca térmica da parafina fundida com a parede do béquer, causado pelo aumento da convecção forçada e do nível de agitação. Com isso, a taxa de calor $\dot{Q}_b$ é maior, prejudicando a cristalização.

Por causa das distorções, a agitação não foi utilizada nos experimentos cinéticos, apesar da maior homogeneização da parafina fundida,

Figura 63 – Agitação em 60 RPM: (A) vista traseira; (B) vista inferior oblôqua e (C) vista lateral da camada parafínica

Fonte: O autor (2020).

Figura 64 – Agitação em 100 RPM: (A) vista frontal; (B) vista inferior e (C) vista oblôqua traseira da camada parafínica

Fonte: O autor (2020).

Figura 65 – Agitação em 300 RPM: (A) vista frontal; (B) vista inferior e (C) vista traseira da camada parafínica
Fonte: O autor (2020).

5.3.2. TEMPERATURAS DA PARAFINA FUNDIDA

Como não há agitação na parafina fundida, previa-se que houvessem gradientes de temperatura na mesma, sendo as regiões mais próximas da lateral e do fundo do béquer mais aquecidas e a superfície mais fria devido à convecção com o ar.

A figura 66 apresenta as temperaturas medidas discriminadas por posição radial e altura do béquer, quando o banho termostático foi ajustado para 55 °C. Como é possível observar, a previsão dada anteriormente é, em geral, verdadeira. A temperatura média na parafina fundida nesta condição é $(53,4 \pm 0,7)$ °C.

A figura 67 indica as temperaturas medidas quando o banho termostático foi ajustado para 60°C. A previsão inicial também é verdadeira para este caso, apresentando temperatura média igual a (58 ± 1) °C.

Figura 66 – Temperaturas da parafina fundida com banho termostático em 55 °C

Fonte: O autor (2020).

Figura 67 – Temperaturas da parafina fundida com banho termostático em 60 °C

Fonte: O autor (2020).

5.3.3. VAZÃO E TEMPERATURA DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO

A tabela 13 apresenta cada vazão calculada. O volume medido foi de 0,8 L. O valor médio da vazão calculada foi de $(8,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 13 – Vazões calculadas do fluido de resfriamento do dedo frio

Medida	1	2	3	4	5	6
Vazão calculada (m^3/s)	$9,10 \cdot 10^{-5}$	$8,81 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$8,89 \cdot 10^{-5}$	$9,01 \cdot 10^{-5}$	$8,82 \cdot 10^{-5}$

Fonte: O autor (2020).

Após cada mergulho do dedo frio na parafina fundida (três vezes), não foi observada nenhuma variação na temperatura na entrada e na saída do dedo frio. Porém o indicador de temperatura do banho termostático que resfria o dedo frio oscilou nos três ensaios de $10,00 \text{ }^\circ\text{C}$ para $10,04 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir desta oscilação inicial, a temperatura dos sensores se manteve constante e do indicador de temperatura do banho termostático voltou a oscilar normalmente (entre $9,99$ e $10,01 \text{ }^\circ\text{C}$). Os sensores não tinham sensibilidade para medidas tão precisas, pois possuíam precisão de apenas $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.4. ESCORRIMENTO DO FUNDIDO SOBRE A CAMADA SÓLIDA

Este experimento foi realizado apenas na camada de maior tempo de crescimento e temperatura maior do fundido (1800 s e $58 \text{ }^\circ\text{C}$), pois foi observado nos experimentos que é justamente nessas condições que há maior distorção da camada.

Foram feitas três camadas com tempo de cristalização da parafina em 1800 s , sendo a temperatura do banho termostático que contém parafina fundida $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e o fluido de resfriamento no dedo frio a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As 3 áreas foram medidas em cada camada três vezes como nas figuras 43 e 44. A Tabela 14 indica os resultados e compara com os dados dos experimentos cinéticos para as mesmas condições.

Tabela 14 – Espessuras medidas em teste de escoamento e experimentos cinéticos

	Teste de escoamento			Experimentos cinéticos		
	Média das espessuras da área 1 (mm)	Média das espessuras da área 2 (mm)	Média das espessuras da área 3 (mm)	Média das espessuras da área 1 (mm)	Média das espessuras da área 2 (mm)	Média das espessuras da área 3 (mm)
1ª camada	4,10	4,64	5,45	4,13	4,79	5,56
2ª camada	4,15	4,63	5,60	4,09	4,86	5,59
3ª camada	4,01	4,51	5,50	4,19	4,96	5,59
Média	4,09	4,59	5,51	4,14	4,87	5,58
Desvio padrão	0,07	0,07	0,08	0,05	0,09	0,02

Fonte: O autor (2020).

Foi realizada a análise estatística teste t de Student para cada área, comparando-se o teste de escoamento com o experimento cinético, para se verificar se há diferença significativa das espessuras quando o dedo frio é retirado do fundido e invertido ou não. Utilizou-se nível de significância de 5%.

A tabela 15 indica os resultados dos três testes t para cada área cristalizada do dedo frio.

Tabela 15 – Resultados das análises t de Student

Área do dedo frio	Área 1		Área 2		Área 3	
Experimento	Escoamento	Cinético	Escoamento	Cinético	Escoamento	Cinético
Média	4,087	4,137	4,593	4,870	5,517	5,580
Variância	0,00503	0,00253	0,00523	0,00730	0,00583	0,00030
t de Student	-0,9956		-4,2804		-1,4007	
p bi-caudal	0,3758		0,0128		0,2963	
t crítico bi-caudal	±2,7764		±2,7764		±4,3026	

Fonte: O autor (2020).

Pela tabela 15, é possível concluir que há diferença significativa, em 5% de significância, nas espessuras dos dois tratamentos apenas da área 2, pois o valor de t está abaixo do intervalo do valor de t crítico, além do valor p ser menor que 0,05 (nível de significância). Portanto, é possível concluir que há influência do escoamento da parafina não cristalizada na espessura final da área 2, quando há 1800 s de crescimento da camada cristalina. As outras áreas não possuem diferença significativa.

Além disso, quando a camada era invertida, é possível observar uma gota cristalizada na região da ponta do dedo frio, como indicado pelas figuras 68A e B nos círculos vermelhos.

Essa gota normalmente pinga de volta ao fundido nos experimentos sem inverter o dedo frio, indicando que há parafina fundida sobre a camada e que esta não cristaliza imediatamente após a camada ser retirada do fundido.

Figura 68 – Camadas de parafinas para teste de escorrimento: (A) 2ª camada e (B) 3ª camada. Círculos vermelhos indicam gotas cristalizadas

Fonte: O autor (2020).

5.3.5. VISUALIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DA CAMADA SÓLIDA

Este experimento qualitativo tinha o objetivo de observar se já ocorria crescimento diferencial da camada parafínica ao longo de sua altura.

Para o par de temperaturas 20-60, a figura 69A, mostra que em 15 s, a camada parafínica possui forma cilíndrica, sendo possível apenas visualizar o crescimento maior na região próxima à superfície, devido à convecção com o ar atmosférico. A partir de 2 min (figura 69B), já é possível distinguir certo crescimento diferencial na camada, o lado direito da mesma parece estar em 90° com a linha preta que separa as imagens, enquanto o lado esquerdo já forma um ângulo agudo (a camada começa a se distorcer em 75 s). Na figura 69C a diferença de espessura da camada do lado direito começa a ser visível (compare com a linha preta vertical). E por fim, na figura 69D a diferença de espessura na base do dedo frio é bem visível em ambos os lados da camada, sendo a do lado esquerdo ainda mais visível. As camadas formadas com fundido a 58°C (10-60 e 20-60) do capítulo 5.3 possuíam forma bem similar às imagens apresentadas na figura 69.

Para o par de temperaturas 10-55, a figura 70A mostra que em 15 s a camada é espessa, mas uniforme, sendo visível apenas o crescimento rápido superficial. Esta

uniformidade continua na camada de 2 min (figura 70B). A camada começa a visualmente se distorcer em 7 min. Na figura 70C a irregularidade superficial é bem maior que o espessamento da região inferior do dedo frio. E por fim, a figura 70D possui forma de “J” em ambos os lados, sendo a diferença de espessuras do lado esquerdo maior. As camadas formadas com fundido a 53,4 °C (10-55 e 20-55) do capítulo 5.3 possuíam forma bem similar às imagens apresentadas na figura 70.

Na figura 71, apesar do dedo frio estar a 10 °C e não a 20 °C, as formas das camadas são bem similares à figura 69, sendo as diferenças o fundo em forma de domo e a camada crescer um pouco mais rapidamente (na figura 69A ainda é possível observar o cobre sob a camada, na figura 71A, não). A figura 72 indica a mesma camada da figura 71C fora da parafina fundida, sendo possível reparar que a forma da camada é similar à camada observada no interior do béquer, e que há o maior crescimento cristalino próxima à ponta do dedo frio. Mas a forma cilíndrica do béquer aumenta ilusoriamente o lado esquerdo da camada.

Lembrando que o ideal seria observar a camada em um béquer encamisado com face plana, para não haver distorções devido à curvatura do vidro. Mas esta vidraria não estava disponível.

Conclui-se que há distorção na camada cristalina durante sua formação, independentemente das temperaturas de aquecimento e resfriamento. O efeito observado no teste de escorrimento (capítulo 5.3.4.) é adicional ao deste teste.

Como há maior crescimento diferencial na altura da camada quando a diferença entre as temperaturas dos fluidos de resfriamento e aquecimento é maior (experimentos 20-60 e 10-60), uma possibilidade é que este crescimento diferencial é causado pela convecção natural da parafina líquida. A parafina líquida próxima à camada no dedo frio é resfriada, aumentando sua densidade e se locomovendo para o fundo do béquer, tornando esta região mais fria, possibilitando maior crescimento cristalino. No fundo do béquer, este líquido é aquecido em contato com as paredes do béquer, ascendendo até a superfície onde novamente é resfriado.

Figura 69 – Teste visual do crescimento de MMF, com aquecimento a 60 °C e resfriamento a 20 °C. (A) 15 s; (B) 2 min; (C) 15 min e (D) 30 min

Fonte: O autor (2020).

Figura 70 – Teste visual do crescimento de MMF, com aquecimento a 55 °C e resfriamento a 10 °C. (A) 15 s; (B) 2 min; (C) 15 min e (D) 30 min

Fonte: O autor (2020).

Figura 71 – Teste visual do dedo frio afastado do fundo, com aquecimento a 60 °C e resfriamento a 10 °C. (A) 15 s; (B) 2 min; (C) 15 min e (D) 30 min

Fonte: O autor (2020).

Figura 72 – Camada retirada do béquer encamisado, do teste visual do dedo frio afastado do fundo do béquer

Fonte: O autor (2020).

5.4. ESTUDO CINÉTICO DE CRISTALIZAÇÃO EM DEDO FRIO

Foram realizados quatro experimentos em dedo frio. Dois possuíam temperatura no fluido de resfriamento igual a 20 °C e dois em 10 °C. Da mesma forma, o fluido de aquecimento de dois experimentos foi mantida em 60 °C e dois em 55 °C. Sendo assim, serão apresentados os resultados como uma combinação destas temperaturas (20-60, 20-55, 10-60 e 10-55). O primeiro valor sendo a temperatura do fluido de resfriamento e o segundo valor a temperatura do fluido de aquecimento (diferente da temperatura média da parafina fundida). Com a mesma lógica, serão diferenciadas as simulações e os experimentos nessas condições, por exemplo, foi feito o experimento 20-60 e a simulação 20-60 ajustada para o experimento.

A figura 73 indica a espessura da camada em função do tempo da parafina 120/125-6 do experimento 20-60. Apresenta também um esquema da forma da camada e as áreas onde foram medidos os diâmetros. Cada ponto é a espessura média calculada a partir de três medidas para cada uma das três camadas formadas, caracterizando uma triplicata (totalizando nove medidas em cada ponto). Note como a espessura da camada aumenta de forma diferenciada em cada área, sendo que a área 3 possui maior crescimento cristalino e a área 1 menor crescimento que a área 2. Porém é possível observar que a espessura da área 2 é aproximadamente a média das áreas 1 e 3 da camada cristalina. Como a área 2 está mais distante das regiões de borda (superfície do MMF fundido e fundo do béquer), apenas ela foi considerada para o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

A equação 38 apresenta o cálculo da espessura de MMF cristalizado a partir do diâmetro medido.

$$r_{sl} = \frac{D_m - D_e}{2} \quad (38)$$

Onde r_{sl} é a espessura da camada; D_m é o diâmetro medido e D_e é o diâmetro do dedo frio limpo.

Figura 73 – Experimento 20-60 com a inclusão de todos as espessuras medidas/calculadas

Fonte: O autor (2020).

Foram realizadas quatro simulações, alterando-se as duas variáveis de entrada para reproduzir as condições experimentais de temperatura da parafina fundida (T_b) e do fluido de resfriamento (T_c). As outras variáveis de entrada e as propriedades físicas do modelo foram mantidas constantes. O único parâmetro do modelo foi a condutividade da parafina sólida (k_{mmf}), que foi usada para ajuste aos dados experimentais. A intenção foi isolar o efeito da condutividade térmica, por meio de ajustes precisos de cada variável de entrada e de propriedades físicas, utilizando dados experimentais da própria parafina. Variáveis triviais, como a condutividade da água, foram obtidas por dados de literatura. O calor específico e a condutividade da parafina líquida foram obtidas da literatura de parafinas similares à parafina 120/125-6. As variáveis do modelo são detalhadas no capítulo 5.4.1. Importante destacar que, caso alguma variável de entrada ou propriedade física do modelo esteja sub ou superdimensionada, o valor ajustado da condutividade térmica irá compensar este desvio.

O ajuste foi realizado por meio de gráfico de pareamento. Por convenção, os valores experimentais ficam no eixo das abcissas e os valores calculados no eixo das ordenadas. Um ajuste perfeito entre os dados experimentais e calculados resultaria em uma linha reta em 45° (coeficiente angular igual a 1) no quadrante positivo-positivo do gráfico (1º quadrante), sendo esta linha conhecida como linha de paridade. Se há ruído nos dados, mas o ajuste é satisfatório, haverá dispersão de pontos ao redor da linha. Para avaliar a qualidade do ajuste, deve-se ainda observar o coeficiente linear da regressão linear (WOJCIECHOWSKI; RICE,

2003), que deve aproximar-se de zero. Sridevi et al. (2011) citam que a qualidade do ajuste do modelo também pode ser verificada pelo coeficiente de determinação (R^2), que indica o quanto da variabilidade no experimento pode ser explicado pelo modelo. Na literatura, gráficos de pareamento são muito utilizados em diversas áreas da ciência (CHOUDHURY; BHATTACHARJEE; PRASAD, 2013; GRAMATICA, 2013; NEVEUX et al., 2016; SRIDEVI et al., 2011).

A figura 74A apresenta o mesmo experimento que a figura 73, porém mantendo-se apenas a área 2 do modelo. Utilizando o gráfico de pareamento experimento/modelo (figura 74B), o valor de condutividade térmica média que melhor se ajusta a estes pontos experimentais é $0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Para ajustar este valor, definiu-se que a linha de paridade deveria passar pela origem do gráfico (coeficiente linear nulo). Quando a condutividade térmica era assumida maior que $0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, o coeficiente angular da linha de pareamento ficava acima de 1,001, sendo o inverso válido. O valor de R^2 é igual a 0,9915, ou seja, 99,15% da variabilidade nos experimentos pode ser explicada pelo modelo proposto.

Deve-se acrescentar que há os seguintes fatores experimentais que podem ter causado erros na condutividade ajustada: o crescimento adicional devido ao escoamento de parafina líquida quando o dedo frio era retirado do fundido e o fenômeno que causa o crescimento distinto no comprimento do dedo frio.

As duas outras condutividades $0,251$ e $0,215 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ na figura 74A correspondem às médias das condutividades medidas nos dois blocos de parafina com crescimento rápido e lento, respectivamente, do capítulo 5.2. Elas mostram que as determinações diretas da condutividade térmica permitem uma representação aproximada do comportamento do dedo frio. A espessura da camada formada em dedo frio possui, em 1800 s, 4,87 mm; os orifícios nos blocos parafínicos possuem distância da borda mais próxima de aproximadamente, 10 mm (nas laterais do bloco) e 25 mm (no centro do bloco). Ou seja, caso a média da condutividade térmica da camada de MMF formada ao redor do dedo frio fosse similar à média de um dos dois blocos parafínicos, seria esperado comportamento próximo às curvas indicadas.

Figura 74 – (A) experimento cinético 20-60 e modelos de cristalização. (B) gráfico de pareamento do modelo $k_{\text{mmf}} = 0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fonte: O autor (2020).

A figura 75 mostra resultados da simulação 20-60 quando k é igual a $0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Na figura 75A é possível observar que a resistência ao transporte de calor por condução na camada cristalina cresce rapidamente e possui comportamento similar à espessura (figura 74A). A resistência à convecção natural do MMF fundido diminui ao longo do tempo, pois a área superficial da camada cristalina aumenta com a espessura, devido à forma cilíndrica da camada. As resistências por convecção forçada no fluido de resfriamento e por condução da parede do dedo frio são desprezíveis em relação às duas anteriores. A figura 75B indica a taxa de transferência de calor. A taxa decresce rapidamente nos momentos iniciais por causa do aumento da resistência à condução do MMF, apesar da redução da resistência à convecção natural, reduzindo-se a troca térmica e a cristalização. Esta relação entre as duas resistências citadas é mais facilmente observada pela equação 39, baseada nas equações 18 e 19 da modelagem. Quando a resistência à condução do MMF (r_3) for baixa, o valor de $\dot{Q}_{\text{DF}}$, será alto, visto que a resistência à condução da parede do dedo frio (r_1) e a resistência à convecção do fluido de resfriamento (r_2) são baixas. Por exemplo, no instante 1 s, $\dot{Q}_b$ é igual a 3,67 W, enquanto que $\dot{Q}_{\text{DF}}$ é igual a 71,36 W, podendo-se considerar $\dot{Q}_b$ desprezível. No instante 1775 s, inversamente, o valor de $\dot{Q}_{\text{DF}}$ é apenas 6,17 W e o valor de $\dot{Q}_B$ é 5,81 W, portanto $\dot{Q}_B$ deixa de ser desprezível.

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{DF} - \dot{Q}_b = \frac{(T_M - T_C)}{r_1 + r_2 + r_3} - \frac{(T_b - T_M)}{r_4} \quad (39)$$

Figura 75 – Simulação 20-60 (A) resistências à troca térmica e (B) taxa de transferência de calor a partir de 5 s

Fonte: O autor (2020).

Nota: A figura 75B foi limitada no eixo das ordenadas em 7 W, pois como em 0,1 s a taxa é igual a 1674 W, o gráfico seria de difícil visualização.

O detalhamento da simulação 20-60, como valores dos números de Re, Nu e coeficientes convectivos são apresentados a seguir: O fluido de resfriamento (água) possui os seguintes valores calculados pelo modelo: $Re = 25182$; $Nu = 136,64$ e coeficiente de convecção forçada (h_c) = $1822 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, justificando a baixa resistência a troca térmica apresentada na figura 75A. A convecção natural da parafina fundida possui os seguintes valores calculados pelo modelo 20-60, $Nu = 51,18$, $Ra = 5,66.10^7$ e coeficiente de convecção natural (h_b) = $97,37 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. O que causa alteração nas resistências convectivas ao longo do tempo é o aumento da área superficial da camada (r_{sl}), devido à simetria cilíndrica, causando a diminuição da resistência à convecção. Os valores dos coeficientes convectivos calculados pela simulação 20-60 condizem com as faixas típicas de coeficientes convectivos dados por Bird, Stewart e Lightfoot (2004) apresentados na tabela 16.

Tabela 16 – Ordem de grandez típica de coeficientes de transferência de calor

Sistema	h ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
Convecção natural	
Gases	3-20
Líquidos	100-600
Água em ebulição	100-20.000
Convecção forçada	
Gases	10-100
Líquidos	50-500
Água	500-10.000

Fonte: Adaptado de Bird, Stewart e Lightfoot (2004).

A figura 76A apresenta a média das espessuras das três áreas e a simulação com o mesmo valor de condutividade ajustado da figura 74A, igual a $0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. O coeficiente angular (figura 76B) ficou bem próximo de 1 e o R^2 ficou até maior que na figura 74B. Porém os valores do desvio padrão são muito grandes, comprometendo a confiabilidade dos dados. Portanto, a cinética de crescimento da camada parafínica é bem representada pela espessura média da área 2. Os capítulos 5.3.4 e 5.3.5 tratam sobre onde e como ocorrem essas distorções. Os outros gráficos similares ao da figura 76 para os outros três experimentos cinéticos são apresentados no apêndice E

Figura 76 – (A) média das espessuras de todas as áreas do experimento 20-60. (B) gráfico de pareamento da simulação $k_{mf} = 0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fonte: O autor (2020).

A figura 77 apresenta os resultados dos outros experimentos cinéticos de cristalização. A condutividade ajustada do experimento 10-60 (figura 77A) é bem similar à do experimento 20-60 (figura 74), com valores de $0,235$ e $0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, portanto a variação de 10°C no fluido de resfriamento dos dois experimentos teve pouco efeito na condutividade média. A linha de paridade do experimento 10-60 (figura 77B) indica um bom ajuste entre modelo e experimento, com o coeficiente angular igual a $0,9989$ e o R^2 igual a $0,9953$. As espessuras da camada em 1800 s são de $6,22$ e $4,93 \text{ mm}$ mostrando que a diminuição de 10°C no dedo frio, causou um aumento de 21% na espessura.

Reduzindo-se 5°C na parafina fundida, o efeito na velocidade de cristalização é maior do que reduzindo 10°C no fluido de resfriamento do dedo frio. A camada em 1800 s do experimento 20-55 (figura 77C), com $8,26 \text{ mm}$ de espessura, é maior que a camada 10-60 (figura 77E), com $6,06 \text{ mm}$, um aumento de 27% .

Comparando-se o experimento 20-55 (figura 77C) ao experimento 10-55 (figura 77E), as espessuras da camada em 1800 s são de, respectivamente $8,26$ e $10,09 \text{ mm}$, um aumento de 18% . As condutividades térmicas ajustadas foram próximas, com valores de $0,313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, e $0,305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente, confirmando a tendência anterior de que a temperatura do fluido frio tem pequena influência no valor da condutividade térmica da camada. A linha

de pareamento do experimento 20-55 (figura 77D) indica o melhor ajuste entre todos os resultados, com coeficiente linear igual a 0,9993 e R^2 de 0,9991. No caso do experimento 10-55 (figura 77F), o valor do coeficiente linear foi 1,000 e o R^2 igual a 0,9983.

Os valores de condutividade ficaram próximos quando se variou a temperatura do fluido de resfriamento, porém se distanciaram ao se alterar a temperatura do fluido de aquecimento e, conseqüentemente, da parafina fundida. A tabela 17 resume as condições e as condutividades ajustadas para cada experimento.

Tabela 17 – Resumo dos experimentos cinéticos de cristalização em dedo frio

Experimento	20-60	10-60	20-55	10-55
Temperatura do fluido de resfriamento (°C)	20	10	20	10
Temperatura do fluido de aquecimento (°C)	60	60	55	55
Temperatura da parafina fundida (°C)	58	58	53,4	53,4
Condutividade ajustada ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,233	0,235	0,313	0,305
Coeficiente linear do pareamento	1,0010	0,9989	0,9993	1,0000
Coeficiente de determinação (R^2) do pareamento	0,9915	0,9953	0,9991	0,9983

Fonte: O autor (2020).

A temperatura da parafina fundida influenciou mais a condutividade que a temperatura no dedo frio. Ao diminuir a temperatura da parafina fundida nas simulações 20-60 e 20-55, houve um aumento na condutividade da camada parafínica de 25,56%. Entre as simulações 10-60 e 10-55, houve um aumento de 22,95% na condutividade da camada. Por outro lado, houveram variações na condutividade desprezíveis ao diminuir a temperatura do dedo frio, 0,85% (simulações 20-60 e 10-60) e -2,56% (simulações 20-55 e 10-55).

Figura 77 – (A) experimento 10-60 e simulações; (B) pareamento para $k_{mmf} = 0,235 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; (C) experimento 20-55 e simulações; (D) pareamento para $k_{mmf} = 0,313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; (E) experimento cinético 10-55 e simulações; (F) pareamento para $k_{mmf} = 0,305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fonte: O autor (2020).

A figura 78 apresenta os gráficos gerados pelas simulações 10-60, 20-55 e 10-55. Comparando-se as resistências à condução da camada de parafina em 1800 s, a simulação 10-55 (figura 78E) é a maior, com aproximadamente $5,75 \text{ W}^{-1}$, seguida pela simulação 10-60 (figura 78A), com valor aproximado de $5,30 \text{ W}^{-1}$. A camada é mais espessa nesse tempo na simulação 10-55 e a camada da simulação 10-60 é a menor entre as três simulação comparadas. Esta resistência maior na simulação 10-60 do que na simulação 20-55 se deve ao menor valor de condutividade ($0,235 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comparado com $0,313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), apesar da espessura menor. Já a simulação 10-55, possui condutividade pouco menor que a simulação 20-55 ($0,305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comparado com $0,313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e maior espessura. A resistência à convecção natural do MMF fundido das três simulações é bastante similar. Analogamente à simulação 20-60 (Figura 75A), as resistências à condução do dedo frio e à convecção forçada do fluido de resfriamento são desprezíveis em comparação com as outras duas resistências à troca térmica.

As figuras 78B, D e F seguem a mesma tendência geral apresentada pela taxa de transferência de calor da simulação 20-60 (figura 75B). Há diminuição progressiva das taxas, sendo que a taxa em 1800 s da simulação 10-55 é a maior e a da simulação 10-60 é a menor.

Figura 78 – Simulação 10-60 (A) resistências à troca térmica e (B) taxa de transferência de calor a partir de 5 s. Simulação 20-55 (C) resistências à troca térmica e (D) taxa de transferência de calor a partir de 5 s. Simulação 10-55 (E) resistências à troca térmica e (F) taxa de transferência de calor a partir de 5 s

Fonte: O autor (2020).

Nota: As figuras 78B, D e F foram limitadas no eixo das ordenadas em 7 W, pois como em 0,1 s as taxas são respectivamente 2275, 1677 e 2277 W, os gráficos seriam de difícil visualização.

Como visto anteriormente, para crescimento cristalino controlado por troca térmica em dedo frio, o aumento da massa cristalina é dada por:

$$m_s = \frac{(\dot{Q}_{DF} - \dot{Q}_b) \cdot \Delta t}{\Delta H} \quad (20)$$

Onde ΔH é a entalpia de cristalização, Δt é a variação temporal e $(\dot{Q}_{DF} - \dot{Q}_b)$ é a taxa média de transferência de calor $\dot{Q}_M$. Ao isolar este último termo, temos a equação 40.

$$\dot{Q}_M = \Delta H \cdot \frac{m_s}{\Delta t} \quad (40)$$

Derivando o termo da massa cristalizada no tempo e multiplicando a equação pela área de cristalização sobre a mesma área, temos a equação 41.

$$\dot{Q}_i \cdot \frac{A}{A} = \frac{dm_s}{dt} \cdot \Delta H \Rightarrow \frac{\dot{Q}_i}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm_s}{dt} \cdot \Delta H \quad (41)$$

Onde o termo $\frac{1}{A} \cdot \frac{dm_s}{dt}$ é igual ao aumento na massa do cristal por unidade de área superficial, por unidade de tempo (R_A), ou taxa de crescimento cristalino e $\dot{Q}_i$ é a taxa de transferência de calor instantânea (LEWIS et al., 2015). Portanto, a equação 41 passa a ser a equação 42.

$$\frac{\dot{Q}_i}{A} = R_A \cdot \Delta H \quad (42)$$

Isolando o termo R_A , temos a equação 43.

$$R_A = \frac{\dot{Q}_i}{A \cdot \Delta H} \quad (43)$$

Para correlacionar R_A com a condutividade da camada, utilizou-se o valor médio da taxa de transferência de calor e da área superficial da camada parafínica, do momento inicial dos experimentos até uma espessura de camada de 4 mm, pois todas as camadas atingiram esta espessura. No apêndice A, a variável $\dot{Q}_M$ é a taxa média de transferência de calor para uma camada com 4 mm de espessura e a equação 44 foi utilizada para calcular a área média das quatro camadas.

$$A_m = \frac{2 \cdot \pi \cdot (r_e + r_{sl}) \cdot L + 2 \cdot \pi \cdot r_e \cdot L}{2} \quad (44)$$

Onde A_m é a área média de cristalização (m^2); r_e é o raio externo do dedo frio limpo (m); r_{sl} é a espessura da camada cristalina (m) e L é a altura da camada cristalina.

A dependência da condutividade térmica ajustada com R_A para as quatro simulações é apresentada na figura 79. É possível observar que há aumento da condutividade térmica com a

taxa de cristalização (implicitamente, com a supersaturação). Porém a condutividade aparenta depender mais da variação da temperatura da parafina fundida do que da taxa de crescimento cristalino. O aumento da temperatura na parafina fundida causa o aumento da taxa de troca térmica do fundido até a camada cristalina.

A figura 80 indica a relação entre a taxa média de transferência de calor do volume da parafina fundida até a camada cristalina, do momento inicial dos experimentos até uma espessura de camada de 4 mm ($\dot{Q}_{bm}$). É possível observar certa tendência linear de redução da condutividade térmica com o aumento da taxa. Os pontos com mesma temperatura da parafina fundida (20-60 e 10-60; 20-55 e 10-55) são muito próximos, não sendo idênticos por causa do instante inicial, onde a parafina fundida está em contato com o cobre e pelas pequenas variações de condutividade. Resumidamente, o aumento de 53% na taxa $\dot{Q}_{bm}$ causa a diminuição de aproximadamente 24% na condutividade térmica da camada.

Figura 79 – Relação entre aumento da massa do camada cristalina pela área por tempo e condutividade térmica
Fonte: O autor (2020).

Figura 80 – Relação entre a taxa de transferência de calor $\dot{Q}_{bm}$ e condutividades ajustadas

Fonte: O autor (2020).

Importante informar que o modelo é uma boa estimativa dos valores de condutividade térmica da parafina sólida, porém como há simplificações no modelo e como não foi possível obter experimentalmente todas as propriedades físicas da parafina 120/125-6, seu valor não pode ser considerado o valor de condutividade real da camada.

5.4.1. VARIÁVEIS DO MODELO MATEMÁTICO

A seguir, são apresentadas as variáveis de entrada e propriedades físicas empregadas no modelo matemático.

O modelo ajustou polinômios de terceiro grau para cada propriedade da parafina líquida, sendo que estas propriedades foram obtidas nas temperaturas de 55, 60, 65 e 70 °C. Foi utilizada a média aritmética entre as temperaturas do fluido de resfriamento e do volume da parafina fundida para o cálculo do valor da propriedade da parafina líquida.

As quatro capacidades caloríficas da parafina líquida, necessárias ao modelo, foram extraídas de Ukrainczyk, Kurajica e Šipušić (2010), a partir da figura 81, pois não foi possível extrair esses dados da análise DSC como fizeram Agarwal e Sarviya (2017). A parafina selecionada foi a parafina 52-54 pois apresentava características similares à parafina 120/125-6 como densidade (780 kg/m^3 a 70°C), temperatura de fusão (49°C) e entalpia de mudança de fase (220 J/g). A outra parafina com propriedades próximas a 120/125-6, a 46-50, possuía temperatura de fusão mais baixa (43°C). Os calores específicos para as temperaturas de 55 e 60°C foram extrapolados, utilizando uma reta como base (linha vermelha), já que o

comportamento da parafina 52-54 é bem linear. Os valores são 2040, 2050, 2070 e 2080 J/kg, aproximadamente, para as respectivas temperaturas de 55, 60, 65 e 70 °C.

Figura 81 – Calores específicos utilizados no modelo

Fonte: Adaptado de Ukrainczyk, Kurajica e Šipušić (2010).

Foi utilizada a condutividade do eicosano ($C_{20}H_{42}$) puro líquido presente em Vélez, Khayet e Ortiz de Zárate (2015) no modelo. Para as temperaturas de 55, 60, 65 e 70 °C, a condutividade do eicosano é respectivamente, 0,145, 0,146, 0,147 e 0,148 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

A tabela 18 apresenta todas as variáveis de entrada, propriedades físicas e o parâmetro utilizadas no modelo. Também indica suas origens, se experimental, da literatura ou ajustada. As variáveis possuem a mesma notação do apêndice A. As temperaturas foram deixadas em graus Celsius para facilitar a visualização, porém foram convertidas em graus Kelvin no modelo.

Tabela 18 – Variáveis utilizadas no modelo, tipo de variável, sua origem e onde está detalhado

	Variável; tipo	Propriedade	Valor	Fonte; capítulo(s) onde está(ão) detalhado(s)
Dedo frio	r_i ; entrada	Raio interno do tubo interno	$7,05 \cdot 10^{-3}$ m	Experimental; 4.3
	r_e ; entrada	Raio externo do tubo externo	$7,54 \cdot 10^{-3}$ m	Experimental; 4.3
	r_c ; entrada	Raio externo do tubo externo	$4,8 \cdot 10^{-3}$ m	Experimental; 4.3
	L; entrada	Comprimento ativo	$76 \cdot 10^{-3}$ m	Experimental; 4.3
	k_d ; propriedade	Condutividade térmica do material	$401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Incropera et al. (2007); 5.4.1
Fluido de resfriamento	T_c ; entrada	Temperatura	10 / 20 °C	Experimental; 4.3.3
	V_c ; entrada	Vazão	$0,000089 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$	Experimental; 4.3.4.3 e 5.3.3
	d_c ; propriedade	Densidade	1000 kg.m^{-3}	Theodore (2011); 5.4.1
	cp_c ; propriedade	Calor específico	$4184 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Maloney (2008); 5.4.1
	k_c ; propriedade	Condutividade térmica	$0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Maloney (2008); 5.4.1
	mi ; propriedade c	Viscosidade	0,001 Pa.s	Theodore (2011); 5.4.1
Material de mudança de fase	H_m ; propriedade	Entalpia de cristalização	220500 J.kg^{-1}	Experimental; 4.1.3 e 5.1
	T_m ; propriedade	Temperatura de cristalização	47,97 °C	Experimental; 4.1.3 e 5.1
	k_{mmf} ; parâmetro	Condutividade térmica do sólido	$0,233 / 0,235 / 0,313 / 0,305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Ajuste do modelo; 5.3
	dp_s ; propriedade	Densidade do sólido	887 kg.m^{-3}	Experimental; 4.1.5 e 5.1
	beta; propriedade	Coefficiente de expansão térmica	$0,000844 \text{ K}^{-1}$	Experimental e cálculos; 5.1
	T_b ; entrada	Temperatura do MMF líquido	53,4 / 58 °C	Experimental; 4.3.3
	TP; propriedade	Temperaturas para ajuste de propriedades do MMF líquido	55 / 60 / 65 / 70 °C	Experimental; 5.1
	dp_l ; propriedade	Densidade do líquido	$780,2 / 776,2 / 773,6 / 770,4 \text{ kg.m}^{-3}$	Experimental; 4.1.4 e 5.1
	vp_l ; propriedade	Viscosidade do líquido	$0,00531 / 0,00473 / 0,00423 / 0,00385 \text{ Pa.s}$	Experimental; 4.1.6 e 5.1
	cp_l ; propriedade	Calor específico do líquido	$2040 / 2050 / 2070 / 2080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$	Ukrainczyk, Kurajica e Šipušia (2010); 5.1
	kp_l ; propriedade	Condutividade térmica do líquido	$0,145 / 0,146 / 0,147 / 0,148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Vélez, Khayet e Ortiz de Zárate (2015); 5.1

Fonte: O autor (2019)

As temperaturas que as propriedades foram retiradas das referências são: densidade a 10 °C; viscosidade da água a 20 °C; condutividade da água e calor específico a 300 K e a condutividade do cobre a 300 K.

6. CONCLUSÕES

A condutividade térmica de parafina cristalizada sob supersaturações diferentes foi determinada experimentalmente por meio de medidor de condutividade. O material cristalizado rapidamente possui condutividade média de $0,253 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e o material cristalizado lentamente, $0,215 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, resultando em uma diferença de 15% aproximadamente. A aparência visual dos materiais contém diferenças que podem estar associadas aos tamanhos e orientações dos cristais e/ou segregações de impurezas.

Um modelo matemático foi desenvolvido para prever o crescimento temporal da espessura de camada parafínica em configuração de dedo frio. As principais propriedades físicas do modelo foram determinadas experimentalmente, de forma que o único parâmetro do modelo foi a condutividade térmica da camada parafínica. Os valores ajustados da condutividade térmica para temperaturas de fluido de resfriamento e de aquecimento, respectivamente, 20 e 60 °C, 20 e 55 °C, 10 e 60 °C e 10 e 55 °C, são respectivamente, 0,233, 0,235, 0,313 e 0,305 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Os coeficientes de determinação de todos os ajustes são maiores que 0,99. Há aumento de 25,56% na condutividade térmica comparando-se as simulações 20-60 e 20-55 e 22,95% entre as simulações 10-60 e 10-55. As condutividades térmicas são similares entre as simulações 20-60 e 20-55 e também entre as simulações 10-55 e 20-55, respectivamente, 0,85 e 2,56%. O modelo fornece uma boa estimativa da condutividade da camada sólida de MMF, mas seu valor não deve ser considerado como preciso. A condutividade térmica foi proporcional a taxa de calor no fundido. A taxa de calor através da camada sólida não influenciou significativamente a condutividade.

A condutividade térmica da parafina aumenta com a taxa de cristalização, como demonstram determinações experimentais diretas da condutividade e determinações com auxílio de modelo matemático em dedo frio.

7. REFERÊNCIAS

AGARWAL, A.; SARVIYA, R. M. Characterization of Commercial Grade Paraffin wax as Latent Heat Storage material for Solar dryers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 779–789, 2017.

ÁGUILA V, B. et al. Effect of temperature and CuO-nanoparticle concentration on the thermal conductivity and viscosity of an organic phase-change material. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 120, p. 1009–1019, maio 2018.

AHMAD, M.; ULRICH, J. Separation of Complex Feed Streams of a Product by Layer Melt Crystallization. **Chemical Engineering & Technology**, v. 39, n. 7, p. 1341–1345, jul. 2016.

AKISHINO, J. K. et al. Thermochemical Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin. **Thermochimica Acta**, v. 626, p. 9–12, 2016.

ALCÂNTARA, M. L. **Desenvolvimento de um modelo para a perda de carga em escoamento de óleos parafínicos**. Universidade Federal da Bahia - UFBA, 2015.

ALVA, G.; LIN, Y.; FANG, G. An overview of thermal energy storage systems. **Energy**, v. 144, p. 341–378, 2018.

ASTM. Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal. **Astm**, p. 1–4, 2015.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3 ed. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AYDN, A. A. Fatty acid ester-based commercial products as potential new phase change materials (PCMs) for thermal energy storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 108, p. 98–104, 2013.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2ª edição ed. LTC, 2004.

BOX, G. E.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters**. 2ª ed. Wiley, 2005.

BROWN, T. S.; NIESEN, V. G.; ERICKSON, D. D. Measurement and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition. **Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, p. 353–368, 1993.

CHANDEL, S. S.; AGARWAL, T. Review of current state of research on energy storage, toxicity, health hazards and commercialization of phase changing materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 581–596, 2017.

CHOLAKOVA, D.; DENKOV, N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 7–42, jul. 2019.

CHOUDHURY, A. R.; BHATTACHARJEE, P.; PRASAD, G. S. Development of Suitable Solvent System for Downstream Processing of Biopolymer Pullulan Using Response Surface Methodology. **PLoS ONE**, v. 8, n. 10, p. e77071, 15 out. 2013.

COPENHAVER, M. D.; HOLLAND, B. Computation of the distribution of the maximum studentized range statistic with application to multiple significance testing of simple effects. **Journal of Statistical Computation and Simulation**, v. 30, n. 1, p. 1–15, ago. 1988.

DEVOE, H. **Thermodynamics and Chemistry**. 2^o ed. Maryland: Prentice Hall, 2012.

DOS SANTOS, J. DA S. T.; FERNANDES, A. C.; GIULIETTI, M. Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 45, n. 1–2, p. 47–60, 2004.

EL-SHARKAWY, I. I. et al. Investigation of Natural Gas Storage through Activated Carbon. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 11, p. 3215–3223, 2015.

ELNAHAS, H. H. et al. Structural, morphological and mechanical properties of gamma irradiated low density polyethylene/paraffin wax blends. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 151, n. June, p. 217–224, out. 2018.

FARID, M. M. et al. A review on phase change energy storage: Materials and applications. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 9–10, p. 1597–1615, 2004.

FLOROS, M. C.; NARINE, S. S. Latent heat storage using renewable saturated diesters as phase change materials. **Energy**, v. 115, p. 924–930, 2016.

FREUND, M. et al. Paraffin products - properties, technologies, applications. In: New York: Elsevier, 1982. p. 337.

GOIA, F.; BOCCALERI, E. Physical-chemical properties evolution and thermal properties reliability of a paraffin wax under solar radiation exposure in a real-scale PCM window system. **Energy and Buildings**, v. 119, p. 41–50, 2016.

GOSVAMI, N. N.; O'SHEA, S. J. Nanoscale Trapping and Squeeze-Out of Confined Alkane Monolayers. **Langmuir**, v. 31, n. 47, p. 12960–12967, 16 dez. 2015.

GRAMATICA, P. On the Development and Validation of QSAR Models. p. 499–526.

GUIOCHON, G.; GUILLEMIN, C. L. **Quantitative gas chromatography - for laboratory analyses and online process control**. Elsevier, 1988.

GULFAM, R.; ZHANG, P.; MENG, Z. Advanced thermal systems driven by paraffin-

based phase change materials – A review. **Applied Energy**, v. 238, n. October 2018, p. 582–611, mar. 2019.

GUNASEKARA, S. N.; MARTIN, V.; CHIU, J. N. Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. February, p. 558–581, 2017.

GUNEY, M. S.; TEPE, Y. Classification and assessment of energy storage systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. November 2016, p. 1187–1197, 2017.

GUO, X.; ZHANG, S.; CAO, J. Composites : Part A An energy-efficient composite by using expanded graphite stabilized paraffin as phase change material. **Composites Part A**, v. 107, p. 83–93, 2018.

HANSEN, D.; BERNIER, G. A. Thermal conductivity of polyethylene: The effects of crystal size, density and orientation on the thermal conductivity. **Polymer Engineering and Science**, v. 12, n. 3, p. 204–208, 1972.

HIMRAN, S.; SUWONO, A.; MANSOORI, G. A. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. **Energy Sources**, v. 16, n. 1, p. 117–128, 1994.

HIRATA, S. C. et al. Modeling and hybrid simulation of slow discharge process of adsorbed methane tanks. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 48, n. 6, p. 1176–1183, 2009.

HO, C. J. et al. Microencapsulated n-eicosane PCM suspensions: Thermophysical properties measurement and modeling. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 125, p. 792–800, out. 2018.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential Scanning Calorimetry**. 2nd. ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-verlag, 2003.

HUANG, Z.; ZHENG, S.; FOGLER, H. S. **Wax Deposition - Experimental Characterizations, Theoretical Modeling, and Field Practices**. Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis Group, 2015.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

JIANG, Z.; HUTCHINSON, J. M.; IMRIE, C. T. Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry. **Fuel**, v. 80, n. 3, p. 367–371, 2001.

KENAR, J. A. The use of lipids as phase change materials for thermal energy storage.

Lipid Technology, v. 26, n. 7, p. 154–156, 2014.

KIM, D. et al. Effects of the paraffin wax (PW) content on the thermal and permeation properties of the LDPE/PW composite films. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 2, p. 19, fev. 2015.

KONG, W. et al. A facile synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage. **Applied Thermal Engineering**, v. 117, p. 622–628, 2017.

KORNBLATT, J. A. Materials with Negative Compressibilities. **Science**, v. 281, n. 5374, p. 143a – 143, 10 jul. 1998.

LEWIS, A. et al. **Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.

LI, X.; LI, Y. Applications of organic phase change materials embedded in adsorbents for controlling heat produced by charging and discharging natural gas. **Adsorption**, v. 21, n. 5, p. 383–389, 2015.

LIU, Z. et al. Paraffin/red mud phase change energy storage composite incorporated gypsum-based and cement-based materials: Microstructures, thermal and mechanical properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 364, n. July 2018, p. 608–620, fev. 2019.

MALEKI, M. et al. Photo-thermal conversion structure by infiltration of paraffin in three dimensionally interconnected porous polystyrene-carbon nanotubes (PS-CNT) polyHIPE foam. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 191, n. November 2018, p. 266–274, mar. 2019.

MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8^o ed. McGraw-Hill Education, 2008.

MANIKANDAN, S.; RAJAN, K. S. New hybrid nanofluid containing encapsulated paraffin wax and sand nanoparticles in propylene glycol-water mixture: Potential heat transfer fluid for energy management. **Energy Conversion and Management**, v. 137, p. 74–85, abr. 2017.

MOHAMED, S. A. et al. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. June 2015, p. 1072–1089, 2017.

MUKHERJEE, P. K. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes: A review. **Physics Reports**, v. 588, p. 1–54, ago. 2015.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2^o edition ed. Elsevier, 2002.

NEVEUX, T. et al. Pilot plant experiments and modeling of CaCO₃ growth inhibition

by the use of antiscalant polymers in recirculating cooling circuits. **Desalination**, v. 397, p. 43–52, nov. 2016.

NOMURA, T.; OKINAKA, N.; AKIYAMA, T. Technology of Latent Heat Storage for High Temperature Application: A Review. **ISIJ International**, v. 50, n. 9, p. 1229–1239, 2010.

O'GRADY, D. **Supersaturation: driving force for crystal nucleation and growth**. Disponível em: <<http://blog.autochem.mt.com/2011/03/supersaturation-driving-force-for-crystal-nucleation-growth/>>. Acesso em: 28 out. 2019.

ORÓ, E. et al. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. **Applied Energy**, v. 99, p. 513–533, 2012.

PALOU, A. et al. Characterization of the Composition of Paraffin Waxes on Industrial Applications. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 2, p. 956–963, 20 fev. 2014.

PANTOJA, C. E. **Formalização da Modelagem**. Disponível em: <adriano.bonangelo@usp.br>. Acesso em: 8 dez. 2018.

PAVITHRA, S. et al. Ultrasonication assisted co-dispersion of nanostructured magnesium-lined paraffin wax and magnesium oxide in a heat transfer fluid for energy related applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 828–837, dez. 2018.

PIELICHOWSKA, K.; PIELICHOWSKI, K. Phase change materials for thermal energy storage. **Progress in Materials Science**, v. 65, p. 67–123, 2014.

REVANKAR, S. T.; CROY, T. Visualization study of the shrinkage void distribution in thermal energy storage capsules of different geometry. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 31, n. 3, p. 181–189, 2007.

SAFARI, A. et al. A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. November 2015, p. 905–919, 2017.

ŞAHAN, N.; FOIS, M.; PAKSOY, H. Improving thermal conductivity phase change materials—A study of paraffin nanomagnetite composites. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 137, p. 61–67, jun. 2015.

SAMI, S.; ETESAMI, N. Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO₂ nanoparticles after thermal cycles for energy storage. **Applied Thermal Engineering**, v. 124, p. 346–352, set. 2017.

SARI, A. et al. Synthesis, thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters with glycerol as novel solidliquid phase change materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 10, p. 1711–1715, 2010.

SERGIO, R. et al. Properties of manganese ferrite-paraffin composites. **Integrative Medicine Research**, n. 3, p. 3–7, 2018.

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, 2009.

SHAW, J. et al. UserCom. **Mettler Toledo**, p. 1–28, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. ed. LTC, 2000.

SINGH, P.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 6, p. 1437–1459, nov. 1999.

SIROTA, E. B. et al. Rotator phases in mixtures of n-alkanes. **Journal of physical chemistry**, v. 99, n. 2, p. 798–804, 1995.

SIVAPALAN, B. et al. Paraffin wax–water nanoemulsion: A superior thermal energy storage medium providing higher rate of thermal energy storage per unit heat exchanger volume than water and paraffin wax. **Energy Conversion and Management**, v. 162, n. January, p. 109–117, abr. 2018.

SOUZA, S. O. DE. Dinâmica do processo de armazenamento de gás natural por adsorção em sistemas de leito fix. p. 150, 2005.

SPARKMAN, O. D.; PENTON, Z. E.; KITSON, F. G. **Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide**. 2. ed. Elsevier, 2011.

SRIDEVI, V. et al. Statistical optimization of process variables by response surface methodology to enhance phenol degradation by *Pseudomonas putida* (NCIM 2102). **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v. 02, n. 04, p. 175–181, 2011.

STAMATIOU, A. et al. Investigation of unbranched, saturated, carboxylic esters as phase change materials. **Renewable Energy**, v. 108, p. 401–409, 1 ago. 2017.

TAGGART, A M. et al. An Examination of the Nucleation Kinetics of n -Alkanes in the Homologous Series C 13 H 28 to C 32 H 66 , and Their Relationship to Structural Type, Associated with Crystallization from Stagnant Melts. **Langmuir**, v. 12, n. 23, p. 5722–5728, 1996.

THEODORE, L. **Heat Transfer Applications for the Practicing Engineer**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

TSE, C. C. W. et al. Utilising Inkjet Printed Paraffin Wax for Cell Patterning Applications. **International Journal of Bioprinting**, v. 2, 4 jan. 2016.

TURNER, W. R. Normal Alkanes. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.**, v. 10, n. 3, p. 238–260, 1971.

UKRAINCZYK, N.; KURAJICA, S.; ŠIPUŠLÆ, J. Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 24, n. 2, p. 129–137, 2010.

ULRICH, J.; BIERWIRTH, J.; HENNING, S. Solid Layer Melt Crystallization. **Separation and Purification Methods**, v. 25, n. 1, p. 1–45, 10 jan. 1996.

ULRICH, J.; GLADE, H. **Melt Crystallization: Fundamentals, Equipment and Applications**. Shaker, 2003.

VARLAMOV, V. S.; IL'INA, A. **The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase**. Elsevier, 1965.

VASU, A. et al. The effect of thermal cyclic variation on the thermophysical property degradation of paraffin as a phase changing energy storage material. **Applied Thermal Engineering**, v. 149, p. 22–33, 2019.

VÉLEZ, C.; KHAYET, M.; ORTIZ DE ZÁRATE, J. M. 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, 2015.

VIEIRA, L. C. **ESTUDO DO EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O FENÔMENO DE CRISTALIZAÇÃO DE PARAFINAS DE PETRÓLEOS**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

WANG, J.; CALHOUN, M. D.; SEVERTSON, S. J. Dynamic rheological study of paraffin wax and its organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 4, p. 2564–2570, 15 maio 2008.

WENTZEL, N.; MILNER, S. T. Crystal and rotator phases of n-alkanes: A molecular dynamics study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 4, p. 044901, 28 jan. 2010.

WOJCIECHOWSKI, B. W.; RICE, N. M. **Experimental Methods in Kinetic Studies**. Elsevier, 2003.

YAMAMOTO, T. et al. Melt crystallization of binary mixture of fatty acids as model biofuel. **Crystal Research and Technology**, v. 52, n. 2, p. 1–9, 2017.

ZAKARIA, Z.; GEORGE, T. the Performance of Commercial Activated Carbon Absorbent for Adsorbed Natural Gas Storage. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 9, n. 2, p. 225–230, 2011.

ZALBA, B. et al. **Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications**. v. 23

ZEINELABDEIN, R.; OMER, S.; GAN, G. Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. October 2017, p. 2843–2868, 2018.

ZHANG, N. et al. Latent Heat Thermal Energy Storage Systems with Solid-Liquid Phase Change Materials: A Review. **Advanced Engineering Materials**, v. 1700753, p. 1–30, 2018.

APÊNDICE A – CÓDIGO DA MODELAGEM

As simulações feitas no programa digital MATLAB R2015a, utilizaram a codificação a seguir. As frases após o símbolo “%” são explicações para o que significa cada linha do código. Cada linha é encerrada após o símbolo de ponto e vírgula.

```
clc
```

```
clear
```

%DADOS DE ENTRADA

```
%Dados construtivos do aparato dedo frio
```

```
ri=7.05e-3; %raio interno tubo externo [m]
```

```
re=7.54e-3; %raio externo tubo externo [m]
```

```
rc=4.8e-3; %raio externo tubo interno [m]
```

```
L=76e-3; %comprimento ativo [m]
```

```
kd=401; %condutividade térmica do material [W/m.K]
```

%Fluido de resfriamento

```
Tc=10+273.15; %temperatura [K]
```

```
Vc=0.000089; %vazão [m3/s] Experimento
```

```
de=2*ri-2*rc; %diâmetro equivalente (anulo dedo frio) [m]
```

```
dc=1000; %densidade [kg/m3]
```

```
cpc=4184; %calor específico [J/kg.K]
```

```
kc=0.6; %condutividade térmica [W/m.K]
```

```
mic=0.001; %viscosidade [Pa.s]
```

%Propriedades do PCM

```
Hm=220500; %calor latente de cristalização[J/kg] 225000
```

```
Tm=47.97+273.15; %temperatura de cristalização PCM [K]
```

```
kpcm=0.305; %condutividade térmica do solido [W/m-K] Experimento e Ajuste 0.233 0,235 0,313 0,305
```

```
dps=887; %densidade do solido [kg/m3] Experimento 887
```

```
beta=0.000844; %coef. expansão volumétrica [1/K] Experimento e cálculos
```

```
Tb=53.4+273.15; %temperatura do fundido [K] Experimento 55-53.4 60-58
```

%Propriedades dependentes da temperatura (PCM liquido)

```
TP=[55 60 65 70]; %temperaturas [oC]
```

```
dpl=[780.2 776.9 773.6 770.4]; %densidade liquido [kg/m3] Experimento (bastante similar com resultados de 2010 Ukrianczyk
```

```
vpl=[0.00531 0.00473 0.00423 0.00385]; %viscosidade liquido [Pa.s] Experimento
```

```
cpl=[2040 2050 2070 2080]; %calor específico liquido [J/kg-C] 2010 Ukrianczyk parafina 52-54
```

```
kpl=[0.145 0.146 0.147 0.148]; %condutividade térmica liquido [W/m-C] 2015 Vélez C20 puro
```

```
%Horizonte de calculo
```

```
H=30; %duração do experimento [min]
```

```
%CÁLCULOS
```

```
%Ajuste polinomial das propriedades do MMF líquido dependentes da temperatura
```

```
PF_dpl=polyfit(TP,dpl,3);
```

```
PF_vpl=polyfit(TP,vpl,3);
```

```
PF_cpl=polyfit(TP,cpl,3);
```

```
PF_kpl=polyfit(TP,kpl,3);
```

```
f_dpl=polyval(PF_dpl,TP);
```

```
t_dpl=table(TP',dpl',f_dpl',dpl'-f_dpl','VariableNames',{'TP','dpl','Fit','FitError'});
```

```
f_vpl=polyval(PF_vpl,TP);
```

```
t_vpl=table(TP',vpl',f_vpl',vpl'-f_vpl','VariableNames',{'TP','vpl','Fit','FitError'});
```

```
f_cpl=polyval(PF_cpl,TP);
```

```
t_cpl=table(TP',cpl',f_cpl',cpl'-f_cpl','VariableNames',{'TP','cpl','Fit','FitError'});
```

```
f_kpl=polyval(PF_kpl,TP);
```

```
t_kpl=table(TP',kpl',f_kpl',kpl'-f_kpl','VariableNames',{'TP','kpl','Fit','FitError'});
```

```
T=TP(1):1:TP(4);
```

```
%Cálculos preliminares
```

```
vc=4*Vc/(pi*de^2); % velocidade escoamento do fluido de resfriamento [m/s]
```

```
Prc=cpc*mic/kc; % número de Prandtl do fluido de resfriamento
```

```
Rec=dc*vc*de/mic; % número de Reynolds do fluido de resfriamento
```

```
Nuc=0.023*Rec^(4/5)*Prc^0.3; % número de Nusselt do fluido de resfriamento
```

```
hc=Nuc*kc/de; % coeficiente convectivo do fluido de resfriamento [w/m2.K]
```

```
Rt1=1/(hc*2*pi*ri*L); % resistência convecção fluido frio;
```

```
Rt2=log(re/ri)/(2*pi*kd*L); % resistência condução parede dedo frio;
```

```
%Inicialização
```

```
texp=0; %anular texp na memória para nova iteração
```

```
ti=0.1; %time step [s]
```

```
rsl=re; %posição inicial da interface
```

```
Rt3=0; %anular resistência da camada na memória para nova iteração
```

```
Tf=((Tc+Tb)/2)-273.15; % média entre a temperatura do dedo frio e do fundido
```

```
dpl=PF_dpl(1)*Tf^3+PF_dpl(2)*Tf^2+PF_dpl(3)*Tf+PF_dpl(4); %definir a densidade do fundido
```

```
vpl=PF_vpl(1)*Tf^3+PF_vpl(2)*Tf^2+PF_vpl(3)*Tf+PF_vpl(4); %definir a viscosidade do fundido
```

```
cpl=PF_cpl(1)*Tf^3+PF_cpl(2)*Tf^2+PF_cpl(3)*Tf+PF_cpl(4); %definir o calor específico do fundido
```

```
kpl=PF_kpl(1)*Tf^3+PF_kpl(2)*Tf^2+PF_kpl(3)*Tf+PF_kpl(4); %definir a condutividade do fundido
```



```

Ral=L^3*9.81*alfa*abs(Tc-Tb)*dpl^2*cpl/(vpl*kpl); %cálculo do número de Rayleigh
Nul=0.59*Ral^0.25; %cálculo do número de Nusselt
hb=Nul*kpl/L; %cálculo do coeficiente de convecção
Rt4=1/(hb*2*pi*re*L); %cálculo da resistência
j=1; %definir o contador
tempo=[];
Ms=0; %massa cristalizada acumulada
Qm=0;
Qbm=0;
Qdfm=0;
tm=0;

%Cálculos iterativos
while texp<H*60 %condição limitante da iteração
tempo(j)=j*ti;
texp=j*ti; %tempo da iteração
Rtdf=Rt1+Rt2+Rt3; %soma das resistências térmicas do fluido de resfriamento até a superfície de cristalização
Qdf=(Tm-Tc)/Rtdf; %taxa de calor da superfície de cristalização até o fluido de resfriamento na iteração
Qb=(Tb-Tm)/Rt4; %taxa de calor do fundido até a superfície de cristalização na iteração
ms=(Qdf-Qb)*ti/Hm; %massa de MMF adicionada na iteração
rsl=(rsl^2+ms/(dps*pi*L))^0.5; %aumento da espessura da camada de MMF na iteração
Tf=((Tm+Tb)/2)-273.15; %média entre a temperatura de cristalização e a temperatura do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf^3+PF_dpl(2)*Tf^2+PF_dpl(3)*Tf+PF_dpl(4); %cálculo da densidade do MMF líquido na
iteração
vpl=PF_vpl(1)*Tf^3+PF_vpl(2)*Tf^2+PF_vpl(3)*Tf+PF_vpl(4); %cálculo da viscosidade do MMF líquido na
iteração
cpl=PF_cpl(1)*Tf^3+PF_cpl(2)*Tf^2+PF_cpl(3)*Tf+PF_cpl(4); %cálculo do calor específico do MMF líquido
na iteração
kpl=PF_kpl(1)*Tf^3+PF_kpl(2)*Tf^2+PF_kpl(3)*Tf+PF_kpl(4); %cálculo da condutividade do MMF líquido
na iteração
Ral=L^3*9.81*alfa*abs(Tm-Tb)*dpl^2*cpl/(vpl*kpl); %cálculo do número de Rayleigh (convecção natural) na
iteração
Nul=0.59*Ral^0.25; %cálculo do número de Nusselt
hb=Nul*kpl/L; %cálculo do coeficiente convectivo entre o fundido e a superfície de cristalização
Rt3=log(rsl/re)/(2*pi*kpcm*L); %cálculo da resistência térmica da camada de MMF
Rt4=1/(hb*2*pi*rsl*L); %cálculo da resistência convectiva entre o fundido e a superfície de cristalização
Ms=Ms+ms; %soma da massa adicional da iteração com a massa total
if rsl<0.004+0.00754 %ciclo para cálculo de Qm, Qbm e Qdfm
Qm=Qm+(Qdf-Qb);
Qbm=Qbm+Qb;

```

```

Qdfm=Qdfm+Qdf;
    tm=texp;
end
res_1(j)=Rt1;
res_2(j)=Rt2;
res_3(j)=Rt3;
res_4(j)=Rt4;
interface(j)=(rsl*1000)-7.54;
taxa(j)=(Qdf-Qb);
taxadf(j)=Qdf;
taxab(j)=Qb;
acum(j)=Ms;
    j=1+j;
end

```

```

Qm=Qm/tm;
Qbm=Qbm/tm;
Qdfm=Qdfm/tm;

```

%RESULTADOS

```

figure
plot(tempo,interface)
grid on
grid minor
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Espessura da camada cristalina (mm)')
hold on
plot(tempo(50),interface(50),'r*')
hold on
plot(tempo(100),interface(100),'r*')
hold on
plot(tempo(300),interface(300),'r*')
hold on
plot(tempo(600),interface(600),'r*')
hold on
plot(tempo(1200),interface(1200),'r*')
hold on
plot(tempo(1800),interface(1800),'r*')
hold on
plot(tempo(3000),interface(3000),'r*')

```

```

hold on
plot(tempo(6000),interface(6000),'r*')
hold on
plot(tempo(12000),interface(12000),'r*')
hold on
plot(tempo(18000),interface(18000),'r*')
hold on
figure
plot(tempo,taxa)
grid on
grid minor
xlim([0 tempo(end)])
ylim([0 7])
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Taxa de transferência de calor (W)')
figure
plot(tempo,res_1)
hold on
plot(tempo,res_2)
hold on
plot(tempo,res_3)
hold on
plot(tempo,res_4)
hold off
grid on
grid minor
xlim([0 tempo(end)])
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Resistência à troca térmica (1/W)')
legend('Convecção forçada fluido frio','Condução parede dedo frio','Condução MMF sólido', 'Convecção natural
MMF fundido','Location','Northwest')
figure
plot(tempo,acum*1000)
grid on
grid minor
xlim([0 tempo(end)])
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('Massa cristalizada [g]')
figure
plot(tempo,taxab)

```

```
grid on
grid minor
xlim([0 tempo(end)])
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('QB [W]')
figure
plot(tempo,taxadf)
grid on
grid minor
xlim([0 tempo(end)])
ylim([0 10])
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('Qdf [W]')
```

APÊNDICE B – ESPECTROS DE MASSA

A seguir são apresentados os espectros de massa de todos os alcanos identificados.

Figura 82 – Espectro de massas do octadecano ($C_{18}H_{38}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 83 – Espectro de massas do nonadecano ($C_{19}H_{40}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 84– Espectro de massas do eicosano ($C_{20}H_{42}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 85 – Espectro de massas do heneicosano ($C_{21}H_{44}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 86 – Espectro de massas do tricosano ($C_{23}H_{48}$)

Fonte: O autor (2020).

Figura 87 – Espectro de massas do tetracosano ($C_{24}H_{50}$)

Fonte: O autor (2020).

APÊNDICE C – ANÁLISES DSC

A seguir são apresentadas as curvas DSC das parafinas 120 (figura 88), RT35 (figura 89) e RT42 (figura 90).

Figura 88 – Análise térmica DSC da parafina 120. Taxas de aquecimento e resfriamento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fonte: O autor (2020).

Figura 89 – Análise térmica DSC da parafina RT35. Taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min
Fonte: O autor (2020).

Figura 90 – Análise térmica DSC da parafina RT42. Taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min
Fonte: O autor (2020).

APÊNDICE D – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A seguir é apresentada a tabela de planejamento experimental do experimento 20-55. Os números indicam a ordem em que as áreas foram medidas e a sequência de tempos de crescimento cristalino também estão em ordem experimental.

Tabela 19 – Planejamento experimental do estudo cinético em dedo frio

t (s)	Primeira área			Segunda área			Terceira área		
5	8°	2°	5°	4°	7°	6°	1°	3°	9°
300	7°	5°	6°	2°	9°	4°	3°	1°	8°
1800	8°	3°	9°	6°	2°	1°	7°	4°	5°
180	2°	5°	9°	8°	3°	7°	6°	1°	4°
30	7°	2°	6°	5°	8°	1°	4°	9°	3°
600	4°	5°	1°	7°	9°	2°	3°	6°	8°
1200	8°	1°	7°	6°	9°	5°	3°	4°	2°
60	6°	4°	5°	8°	9°	2°	1°	7°	3°
10	2°	3°	9°	1°	7°	6°	4°	5°	8°
120	8°	5°	3°	7°	1°	9°	2°	6°	4°
1800	3°	9°	8°	5°	6°	4°	2°	7°	1°
60	5°	2°	4°	1°	6°	9°	8°	3°	7°
600	4°	6°	9°	1°	5°	7°	8°	2°	3°
120	6°	2°	3°	4°	8°	9°	1°	7°	5°
10	7°	1°	4°	9°	5°	6°	2°	3°	8°
5	8°	5°	2°	4°	6°	3°	1°	7°	9°
1200	5°	6°	2°	9°	1°	3°	4°	7°	8°
30	7°	3°	8°	1°	2°	4°	9°	6°	5°
300	1°	2°	8°	6°	7°	5°	9°	4°	3°
180	4°	3°	2°	6°	1°	9°	5°	7°	8°
10	3°	6°	4°	9°	8°	2°	7°	5°	1°
60	7°	6°	8°	1°	4°	2°	3°	9°	5°
120	5°	6°	1°	2°	9°	8°	4°	7°	3°
600	5°	6°	1°	8°	2°	4°	7°	3°	9°
1200	7°	2°	4°	9°	8°	1°	3°	6°	5°
30	2°	3°	7°	6°	9°	4°	1°	8°	5°
1800	6°	1°	9°	7°	4°	3°	2°	5°	8°
180	2°	5°	4°	8°	9°	3°	6°	1°	7°
5	3°	7°	6°	1°	4°	2°	5°	8°	9°
300	3°	5°	8°	2°	9°	6°	1°	4°	7°

Fonte: O autor (2020).

APÊNDICE E – INCLUSÃO DAS ÁREAS 1 E 3 NOS ESTUDOS CINÉTICOS

A figura 91 apresenta os dados experimentais dos experimentos cinéticos, com as medidas das áreas 1 e 3 inclusas, além da área 2. Os valores de condutividade térmica ajustados foram os mesmos do capítulo 5.3. (apenas a área 2 adotada).

Figura 91 – (A) experimento 10-60 e simulações; (B) pareamento para $k_{mmf} = 0,235 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; (C) experimento 20-55 e simulações; (D) pareamento para $k_{mmf} = 0,313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; (E) experimento cinético 10-55 e simulações; (F) pareamento para $k_{mmf} = 0,305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fonte: O autor (2019)

APÊNDICE F – VISCOSIDADE DA PARAFINA LÍQUIDA

Todos os valores experimentais da viscosidade da parafina 120/125-6 líquida são apresentados na tabela 20. A taxa de cisalhamento é fornecida pelo fabricante do equipamento e é em função da taxa de rotação do *spindle*.

Tabela 20 – Sumário dos experimentos da viscosidade da parafina 120/125-6 fundida

T (°C)	RPM	Viscosidade (Pa.s)	Média ± desvio padrão (Pa.s)	Tensão de cisalhamento (N/m ²)	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
55	50	0,00531	$(5,32 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	3,50	66
	60	0,00533		4,22	79,2
	100	0,00531		7,01	132
60	50	0,00471	$(4,73 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	3,11	66
	60	0,00473		3,74	79,2
	100	0,00476		6,26	132
65	50	0,00423	$(4,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	2,79	66
	60	0,00423		3,35	79,2
	100	0,00425		5,60	132
70	50	0,00379	$(3,820 \pm 0,005) \cdot 10^{-3}$	2,55	66
	60	0,00388		3,07	79,2
	100	0,00380		5,01	132

Fonte: O autor (2020).