

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VICTOR ROCHA DE MARTINO

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO DE ÁCIDO
GRAXO COMO MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE**

São Paulo

2020

VICTOR ROCHA DE MARTINO
**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO DE ÁCIDO
GRAXO COMO MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE**

Versão Corrigida

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.

Catálogo na publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

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

São Paulo, _____ de _____ de 20 _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

De Martino, Victor Rocha

Estudo da cristalização a partir do estado fundido de ácido graxo como material de mudança de fase / Victor Rocha de Martino – versão corrigida; orientador, Marcelo Martins Seckler. – 2020.

89 p.

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

1.Cristalização 2.Ácido esteárico 3. Ácido mirístico 4. Materiais de mudança de fase 5. Dedo frio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica Departamento de Engenharia Química II.t.

VICTOR ROCHA DE MARTINO

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

São Paulo

2020

Nome: DE MARTINO, Victor Rocha

Título: Estudo da cristalização a partir do estado fundido de ácido graxo como material de mudança de fase.

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

Aprovado em:

Banca examinadora:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

*A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.*

Arthur Schopenhauer.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, amigos e a todos os seres humanos que passaram em minha vida e me ajudaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda minha família, principalmente meus pais José Carlos de Martino e Irene Rocha por todo o suporte mental, ternura, força, conselhos e orientações necessárias para meu crescimento pessoal e minha formação acadêmica.

Ao Professor Doutor Marcelo Seckler pela orientação, objetividade e ensinamento no decorrer dessa dissertação.

Aos meus colegas e amigos de pós-graduação: Mestre Adriano Bonangelo Costa, Dr. Carlos Pantoja, Mestre Fernando Henrique Cardoso, M.^a Lígia Carradori, João Lazzari, Amanda Lanzotti, Dr.^a Flávia Ronquim, pela convivência, a qual houve o suporte, conselhos, momentos de descontração e relaxamento que fizeram o processo de realizar os experimentos e escrever a dissertação mais assertivos.

À Rosemery Campos Baldi e Ilda Ferreira, por me auxiliarem em aspectos emocionais e de conhecimento, os quais me fizeram continuar seguindo e me dedicando ao meu aprimoramento.

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

À Capes pelo auxílio financeiro à pesquisa e pela bolsa de estudos e à FAPESP pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Às pessoas que passaram momentaneamente pela minha vida durante a minha dissertação e me ajudaram com conselhos, métodos de pesquisa e suporte psicológico.

Por fim, agradeço a Deus, à Jesus e demais espíritos e energias superiores pela grande oportunidade oferecidas à minha vida e por ter conseguido vir para São Paulo afim de conseguir meus objetivos de crescimento pessoal, profissional e espiritual.

RESUMO

DE MARTINO, Victor Rocha. **Estudo da cristalização a partir do estado fundido de ácido graxo como material de mudança de fase.** 2020. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O material de mudança de fase, em inglês *phase change material* (PCM) armazena energia na forma de calor latente, assim eles estão sendo amplamente estudados. Existem muitas substâncias e cada uma se adequa a algum método de estocagem de energia. Os ácidos graxos são materiais que despertaram o interesse nos pesquisadores devido as suas características. Algo ainda não estudado com relação aos ácidos graxos é como a cristalização influencia na transferência de calor. Tendo em vista isso, o objetivo do trabalho foi investigar como a cristalização influencia na transferência de calor. Para tal fim, foi selecionado dois ácidos graxos com pureza de quase 100% o esteárico e o mirístico, pois o primeiro é amplamente estudado em sua forma pura e o segundo mais em misturas. Eles foram caracterizados pelo método de DSC e usou uma metodologia conhecida como dedo frio para aferir a evolução temporal da espessura da camada de PCM. Um modelo matemático foi desenvolvido para prever essa evolução em configuração de dedo frio e com isso simular como as resistências e calores no processo se comportam, sendo que a maioria das propriedades físicas foram obtidas da literatura. Foram feitos experimentos com a temperatura do dedo frio variando de 10 a 50°C, sendo que comparado com a modelagem os resultados foram promissores pois as diferenças das medidas não ultrapassaram 20%. Com o modelo representando bem a parte experimental, foi feita uma simulação fixando a temperatura do dedo frio e variando a temperatura do fundido para analisar o comportamento. A última etapa foi investigar a morfologia do cristal formado, o qual a apresenta forma de agulhas muito evidentes nos maiores tempos de residência do dedo frio no fundido.

Palavras-chave: Cristalização. Ácido esteárico. Ácido mirístico. Materiais de mudança de fase. Dedo frio.

ABSTRACT

Phase change material (PCM) stores energy in the form of latent heat, so they are being widely studied. There are many substances and each one is suitable for some energy storage method. Fatty acids are materials that aroused interest in researchers due to their characteristics. Something not yet studied with regard to fatty acids is how crystallization influences heat transfer. In view of this, the objective of the work was to investigate how crystallization influences heat transfer. For this purpose, two fatty acids with a purity of almost 100%, the stearic and the myristic, were selected, as the first is widely studied in its pure form and the second more in mixtures. They were characterized by the DSC method and used a methodology known as cold finger to measure the temporal evolution of the PCM layer thickness. A mathematical model was developed to predict this evolution in a cold finger configuration and thereby simulate how the resistances and heat in the process behave, with most of the physical properties obtained from the literature. Experiments were carried out with the temperature of the cold finger varying from 10 to 50°C and compared with the modeling the results were promising because the differences in the measurements did not exceed 20%. With the model representing the experimental part well, a simulation was carried out fixing the temperature of the cold finger and varying the temperature of the melt to analyze the behavior. The last step was to investigate the morphology of the formed crystal, which presents the shape of needles very evident in the longest residence times of the cold finger in the cast.

Keywords: Crystallization. Stearic acid. Myristic acid. Phase change materials. Cold finger.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes tipos de estocagem de energia térmica. Adaptado de (MOHAMED et al., 2017).....	25
Figura 2 – Sequência de raciocínio para o desenvolvimento da pesquisa de materiais de estocagem de energia térmica. Adaptado de Zalba et al. (2003).....	26
Figura 3 - Classificação global dos materiais de mudança de fase. Adaptado de (ABHAT, 1983).....	30
Figura 4 - Variação da temperatura em relação à vazão de carga de gás natural. Baseado em (ZAKARIA; GEORGE, 2011).	37
Figura 5 - Variação da temperatura devido à vazão de carga de gás natural. Fonte:(FILHO, 2005).....	38
Figura 6 - Esquema do crescimento cristalino em fundidos, sendo (a) superfície lisa; (b), (c), (d) início do crescimento dendrítico tornando a superfície mais rugosa; (e) dendrito bem definido. Fonte: (LEWIS et al., 2015).....	39
Figura 7–Crescimento cristalino de ácido esteárico, (a) crescimento em forma de fibras, (b) esferulito dendrítico. Fonte: (PRASAD, 1984).	40
Figura 8 - Padrões de clivagem presentes nos cristais de ácido palmítico. Fonte: (PRASAD, 1984).....	41
Figura 9 - Esquema de um forno de DSC. Fonte: adaptado de (CASTELLÓN et al., 2008) ..	42
Figura 10 - Análise de um pico de fusão em DSC de uma substância cristalina de massa molecular baixa com pureza parte $\geq 99,9\%$, sendo T1 a temperatura onde a fusão começa devido a impurezas, Tf ponto de fusão; entre T2 e T3 a temperatura da amostra é constante durante o processo de fusão, Tp temperatura de pico (o processo de fusão termina em nele) e, por último, T4 a temperatura do estado estacionário novamente. Adpatado de (MENCZEL et al., 2009).....	43
Figura 11 - Aparato com dedo frio para estudos de cristalização. (1) Recipiente termostatizado, (2) recipiente com fluido, (3) dedo frio, (4) entrada de água de resfriamento, (5) saída de água de resfriamento, (6) fundo isolado, (7) agitadores, (8) termômetros. Fonte: (DOS SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004)....	45

Figura 12 – Aparato dedo frio utilizado no experimento do trabalho de Dos Santos <i>et al.</i> (2004). (A) formato do dedo frio; (B) dedo frio depois da deposição de parafina. Fonte: adaptado (Dos Santos <i>et al.</i> 2004).....	46
Figura 13 – (A) esquema do dedo frio rotativo utilizado; (B) cama cristalina formada na superfície do dedo frio rotativo. Fonte: adaptado Yamamoto <i>et al.</i> (2017).....	47
Figura 14 - Esquema do corte transversal do dedo frio utilizado para a modelagem da cristalização do PCM.....	50
Figura 15–Corte transversal do esquema do béquer encamisado e do dedo frio com suas dimensões. Fonte: O autor (2019)	54
Figura 16 - Imagem da clivagem do ácido esteárico com a temperatura do fluído frio a 10°C. Fonte: O autor (2019).	54
Figura 17 – Dedo frio utilizado no experimento. Fonte: O autor (2019).	55
Figura 18– (A) esquema do experimento com o aparato dedo frio. (B) foto do aparato experimental. Fonte: O autor (2019).	55
Figura 19 - Indicação da altura da camada e áreas das medidas com paquímetro. Fonte: O autor (2019)	56
Figura 20 – Resultados da análise do DSC para o ácido esteárico sendo (A) o segundo aquecimento e (B) o resfriamento, ambas com taxa de 10 °C/min. Fonte: O autor (2019).....	57
Figura 21 - Resultados da análise do DSC para o ácido mirístico sendo (A) o segundo aquecimento e (B) o resfriamento, ambas com taxa de 10 °C/min. Fonte: O autor (2019).....	57
Figura 22– Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluído refrigerante a 50°C. Fonte: O autor (2020)	59
Figura 23 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluído refrigerante a 15°C. Fonte: O autor (2020)	60
Figura 24 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluído refrigerante a 20°C. Fonte: O autor (2020)	61

- Figura 25 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 30°C.
Fonte: O autor (2020). 62
- Figura 26 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 40°C.
Fonte: O autor (2020). 63
- Figura 27 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico dada pelas simulações em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 15, 20, 30, 40 e 50°C. Fonte: O autor (2020). 63
- Figura 28 - Simulação para ácido esteárico: (A) resistências à troca térmica a 15°C; (B) taxa de transferência de calor a 15°C; (C) resistências à troca térmica a 20°C; (D) taxa de transferência de calor a 20°C; (E) resistências à troca térmica a 30°C; (F) taxa de transferência de calor a 30°C; (G) resistências à troca térmica a 40°C; (H) taxa de transferência de calor a 40°C; (I) resistências à troca térmica a 50°C; (J) taxa de transferência de calor a 50°C Fonte: O autor (2020). 64
- Figura 29 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 10°C.
Fonte: O autor (2020). 66
- Figura 30 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 20°C.
Fonte: O autor (2020). 67
- Figura 31 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 30°C.
Fonte: O autor (2020). 68
- Figura 32 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 40°C.
Fonte: O autor (2020). 69
- Figura 33 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico dada pelas simulações em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 10, 20, 30, 40 e 50°C. Fonte: O autor (2020). 71
- Figura 34 - Simulação para ácido mirístico: (A) resistências à troca térmica a 10°C; (B) taxa de transferência de calor a 10°C; (C) resistências à troca térmica a 20°C; (D) taxa

de transferência de calor a 20°C; (E) resistências à troca térmica a 30°C; (F) taxa de transferência de calor a 30°C; (G) resistências à troca térmica a 40°C; (H) taxa de transferência de calor a 40°C; (I) resistências à troca térmica a 50°C; (J) taxa de transferência de calor a 50°C. Fonte: O autor (2020).	72
Figura 35 – Simulação para o ácido mirístico mantendo a temperatura do dedo frio (T_{frio}) em 10°C e variando a temperatura do fundido (T_{quente}) em 60, 70 e 80°C. Fonte: O autor (2020).	73
Figura 36 - Fotografia dos ácidos solidificados dentro do béquer (A) ácido esteárico, (B) ácido mirístico. Fonte: o autor (2020).....	74
Figura 36 – Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido esteárico no dedo frio a temperatura de 40 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,0833 min, (B) 2 min, (C) 30 min. Fonte: O autor (2020).....	75
Figura 37 - Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido esteárico no dedo frio a temperatura de 30 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,0833 min, (B) 5 min, (C) 30 min. Fonte: O autor (2020).....	76
Figura 38 - Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido mirístico no dedo frio a temperatura de 10 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,1667 min, (B) 30 min. Fonte: O autor (2020).	77
Figura 39 - Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido mirístico no dedo frio a temperatura de 10 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,1667 min, (B) 30 min. Fonte: O autor (2020).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de sais hidratados com suas temperaturas e calores de fusão.	31
Tabela 2 – Exemplares de alcanos puros com suas temperaturas e calores de fusão.....	33
Tabela 3 - Comparação entre diferentes tecnologias de armazenamento de gás natural.	35
Tabela 4–Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 50°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020).....	58
Tabela 5 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 15°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020).....	59
Tabela 6 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 20°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020).....	60
Tabela 7 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 30°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020).....	61
Tabela 8 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 40°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020).....	62
Tabela 9 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 10°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020).....	66
Tabela 10 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 20°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020).....	67
Tabela 11 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 30°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020).....	68
Tabela 12 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 40°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020).....	69

Tabela 13 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 50°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020).....	70
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

Q – Quantidade de calor armazenado (J)

T_i – Temperatura inicial (K)

T_f – Temperatura final (K)

m – Massa (kg)

c_p – Calor específico (J/kg. K)

c_{ap} – Calor específico médio entre T_i e T_f (J/kg . K)

Δh_m – Calor de fusão por unidade de massa (J/kg)

c_{sp} – Calor específico médio entre T_i e T_m (J/kg . K)

c_{lp} – Calor específico médio entre T_m e T_f (J/kg . K)

T_m – Temperatura de fusão (°C)

a_m – Fração fundida (derretida)

a_r – Fração reagida

Δh_r – Calor endotérmico de reação (J/kg)

$U_{amostra}$ – Sinal de tensão da amostra (mW/mg)

$U_{referência}$ – Sinal de tensão da referência (mW/mg)

U_{vazio} – Sinal de tensão do vazio (mW/mg)

A_{co} – Área de deposição no dedo frio (m²)

A_l – Área do vaso onde se encontra a substância fundida (m²)

T_o – Temperatura inicial do fluido no estado estacionário (K)

T_H – Temperatura do banho quente (K)

U_c – Coeficiente global de transferência de calor para a superfície limpa do dedo frio ($W/m^2 \cdot K$)

U_D – Coeficiente global de transferência de calor para a superfície do dedo frio com deposição ($W/m^2 \cdot K$)

d – Diâmetro externo do dedo frio (m)

z – Altura da camada cristalizada no dedo frio (m)

ρ_s – Densidade da camada cristalizada (kg/m^3)

t – Tempo (s)

m_s – Massa da camada cristalizada na superfície do dedo frio no termino do processo (kg)

u_{exp} – Taxa média de crescimento da camada cristalina (m/s)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	24
2.1. GERAL.....	24
2.2. ESPECÍFICOS	24
3. REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1. ESTOCAGEM DE ENERGIA TÉRMICA	25
3.1.1. ARMAZENAMENTO DE CALOR SENSÍVEL	26
3.1.2. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TERMOQUÍMICA.....	27
3.1.3. ARMAZENAMENTO DE CALOR LATENTE.....	27
3.2. MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE	28
3.2.1. CARACTERÍSTICAS DE UM BOM MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE	29
3.2.2. CLASSIFICAÇÃO	29
3.2.3. SAIS HIDRATADOS.....	30
3.2.4. METAIS.....	31
3.2.5. EUTÉTICOS	31
3.2.6. PARAFINAS	32
3.2.7. ÉSTERES	33
3.2.8. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	33
3.3. GÁS NATURAL.....	34
3.3.1. GÁS NATURAL ADSORVIDO	35
3.4. CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO.....	38
3.4.1. CRESCIMENTO CRISTALINO E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS	39
3.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	41
3.6. DEDO FRIO	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. ESCOKHA DO PCM.....	48
4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	49
4.2. DEDO FRIO	49
4.2.1. MODELAGEM	49
4.2.2. EXPERIMENTAL.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	57

5.2. DEDO FRIO	58
5.2.1. – ÁCIDO ESTEÁRICO.....	58
5.2.2. – ÁCIDO MIRÍSTICO	65
5.2.3. DIFERENTES TEMPERATURAS DO FUNDIDO.....	73
5.2.4. – MICROSCOPIA ÓTICA	73
5.2.5. – EXPERIMENTO AUXILIAR.....	79
6. CONCLUSÕES	80
7. REFERÊNCIAS	81
APÊNDICE A – TABELA DE ÁCIDOS GRAXOS E SUAS MISTURAS EUTÉTICAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O processo de cristalização se estende na história desde os escritos do homem sendo considerado a operação mais antiga da engenharia química sem levar em consideração a evaporação, porque, em muitos casos, a cristalização é o resultado direto dela. A história da cristalização está intimamente ligada ao estudo dos próprios cristais, o qual foi através da familiarização dos cristais, suas formas e natureza que o homem foi capaz de aplicar seus conhecimentos a um objetivo prático e desenvolver processos mais satisfatórios para produzi-los. A presença dela na indústria surge na produção de sal de cozinha e açúcar, de sulfato de sódio e de amônia para a produção de fertilizantes, carbonato de cálcio para as indústrias de pasta e papel, cerâmica e de plásticos, no fabrico de ácido bórico e outros compostos para a indústria de inseticidas e farmacêutica, entre muitos outros processos industriais (SCHOEN; GROVE; PALERMO, 1956).

Fora do âmbito industrial a cristalização se aplica a mais fatores pois ela está ligada também a transferência de calor e a retirada ou a liberação de energia durante seu processo. Esse princípio é utilizado por substâncias conhecidas como materiais de mudança de fase, os quais estão sendo muito estudados e aplicados em vários aspectos (LI; LI, 2015). Uma das aplicabilidades é a utilização dele durante a adsorção pois ela é um processo exotérmico que aumenta a temperatura e assim diminui a eficiência do processo.

Mais especificamente a esse trabalho, a adsorção do gás natural serviu como base para o estudo da cristalização desses materiais, porque ele é um combustível relevante por causa das flutuações no mercado de petróleo e endurecimento das regulamentações ambientais. Também por ser abundante e causar menores emissões de gás carbônico em relação aos combustíveis refinados de petróleo (EL-SHARKAWY et al., 2015).

De como a cinética de cristalização é, afeta a condutividade térmica do sólido é algo pouco explorado com relação aos ácidos graxos, o que é determinante para a taxa de mudança de fase e para a consequente absorção/liberação de energia térmica. A condutividade térmica da substância na direção da cadeia carbônica é uma rota mais fácil para transferência térmica do que o caminho entre moléculas (HANSEN; BERNIER, 1972). 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). Estes fatores, assim como a presença de impurezas e diferentes fases sólidas das parafinas podem influenciar a condutividade térmica.

A utilização do aparato “dedo frio” e a modelagem matemática deste são algumas das possíveis formas de relacionar condutividade e cinética de cristalização. O dedo frio é um

equipamento, geralmente cilíndrico, que mantém a superfície externa com temperatura menor que a temperatura de fusão do material a ser estudado. Isso possibilita o crescimento cristalino quando ele é inserido no material fundido a ser estudado e a comparação dos dados experimentais com sua modelagem matemática, sendo assim, a troca térmica pode ser inferida ao longo do tempo.

Especificamente para esse trabalho foram escolhidos o ácido esteárico e mirístico devido as suas propriedades físico-químicas e pelas informações encontradas em literatura. O esteárico é um ácido com as propriedades registradas em literatura amplamente, já o mirístico foi mais estudado em misturas eutéticas e como componente de óleos.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Avaliar teoricamente e via experimental o comportamento da cristalização do ácido esteárico e mirístico a partir do estado fundido como materiais de mudança de fase.

2.2. ESPECÍFICOS

- Investigar a temperatura de mudança de fase e a entalpia por meio da metodologia de calorimetria de varredura;
- Determinar por meio do aparato dedo frio a taxa de crescimento da camada de cristalização e sua morfologia;
- Realizar simulações da cristalização pelo dedo frio e comparar com o experimento.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção são expostos os fundamentos teóricos, artigos e teses de outros pesquisadores, como também, aplicações de materiais de mudança de fase para apoiar as decisões tomadas no rumo deste trabalho de pesquisa.

3.1. ESTOCAGEM DE ENERGIA TÉRMICA

O armazenamento de energia térmica, em inglês *thermal energy storage* (TES), tem sido amplamente investigado como uma tecnologia ambientalmente amigável. Um sistema de armazenamento de energia térmica armazenaria a energia como calor, ao invés de convertê-la em eletricidade. Porém, o armazenamento de calor em longo prazo é um dos principais desafios para o uso efetivo da energia disponível durante todo o ano (LEFEBVRE; HANDAN TEZEL, 2016).

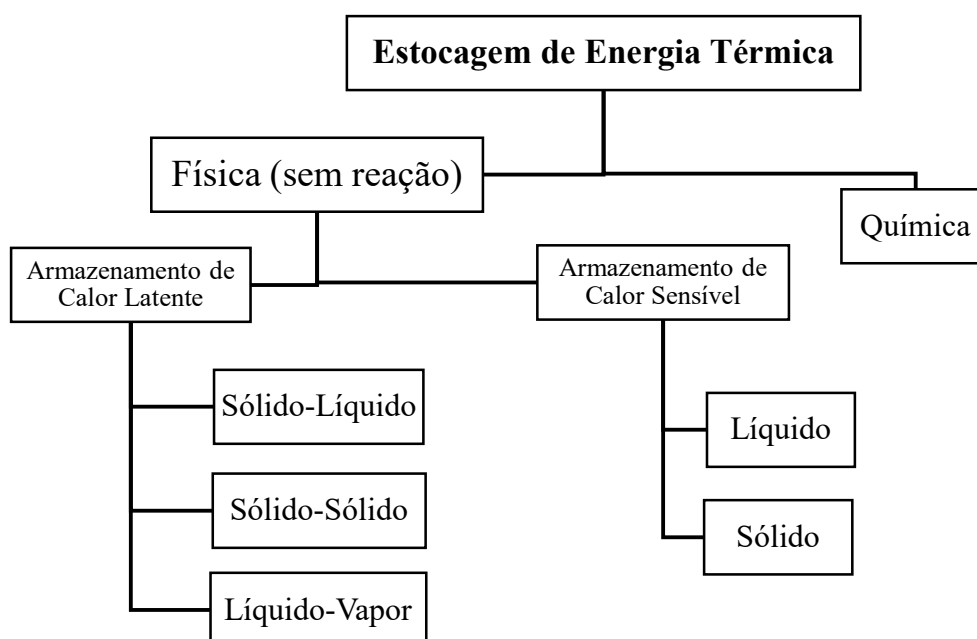


Figura 1 - Diferentes tipos de estocagem de energia térmica. Adaptado de (MOHAMED et al., 2017).

Os três principais tipos de sistemas de armazenamento de energia térmica são calor sensível, termoquímico e calor latente, sendo que, todos os tipos têm os mesmos princípios básicos: o excesso de energia é armazenado através do resfriamento, aquecimento, fusão, solidificação, vaporização ou outros processos termoquímicos dentro de um sistema para uso posterior. A Figura 1 apresenta uma visão geral das principais técnicas de estocagem de energia

térmica, diferenciando entre si apenas em relação à escala e a capacidade de armazenamento (LEFEBVRE; HANDAN TEZEL, 2016). Sendo que a seleção de qual sistema será adequado levam em consideração muitos fatores, como: custo, capacidade calorífica, demanda de espaço. (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

Uma sequência lógica de como desenvolver o estudo desses materiais de estocagem de energia é proposto por Zalba et al. (2003) na Figura 2.

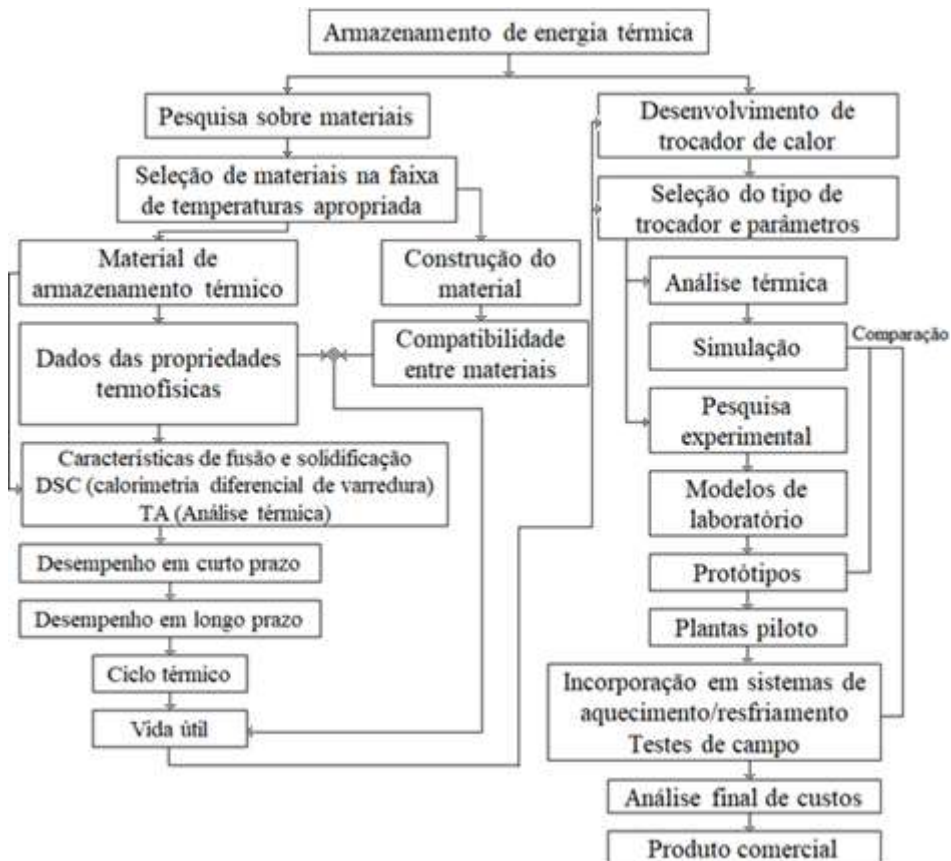


Figura 2 – Sequência de raciocínio para o desenvolvimento da pesquisa de materiais de estocagem de energia térmica. Adaptado de Zalba et al. (2003).

3.1.1. ARMAZENAMENTO DE CALOR SENSÍVEL

O armazenamento de calor sensível ocorre pelo aumento da temperatura de um sólido, líquido ou gás sem que envolva mudança de fase (SAFARI et al., 2017). O princípio baseia-se na mudança de capacidade e temperatura do material durante o processo de carga e descarga de energia. A quantidade de calor armazenada é uma função do calor específico do meio, da mudança de temperatura e da massa do meio de armazenamento, apresentada na Equação (1) (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT = mC_{ap}(T_f - T_i) \quad (1)$$

A água é considerada por Zeinelabdein, Omer e Gan (2018) a melhor substância comum para armazenamento de calor sensível, devido a seu alto valor de capacidade calorífica volumétrica (4187 kJ/m³.K), ser amplamente disponível e ser acessível. Porém para temperaturas acima de 100 °C (1 atm) sua utilização já não é recomendada devido sua vaporização. Alva, Lin e Fang, (2018) abordam outros materiais para armazenagem de calor sensível para temperaturas acima de 100 °C como: óleos, sais fundidos, metais líquidos e rochas. Sendo suas vantagens serem baratos e disponíveis com exceção dos metais líquidos e sais fundidos, já a maior desvantagem é a estabilidade da temperatura no processo de descarga de energia. 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.

Os armazenamentos de calor sensíveis têm baixa densidade de energia e temperaturas de descarga variáveis. Consequentemente, eles não são eficientes quando comparados com dispositivos de armazenamento que envolve processo de armazenamento de calor latente ou termoquímico (SAFARI et al., 2017).

3.1.2. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TERMOQUÍMICA

Para estes sistemas, a energia é absorvida e liberada quando há rupturas ou reformulação de ligações moleculares em uma reação química completamente reversível. Deste modo, o calor armazenado depende da quantidade do material armazenador, do calor endotérmico da reação e da extensão da conversão, mostrado na Equação (2) (SHARMA et al., 2009).

$$Q = ma_r \Delta h_r \quad (2)$$

3.1.3. ARMAZENAMENTO DE CALOR LATENTE

O armazenamento de calor latente é fundamentado na absorção ou liberação de calor quando um material sofre uma mudança de fase: sólido-líquido, líquido-gás, sólido-gás ou vice-versa, como também sólido-sólido. A capacidade de armazenamento desse sistema é dada por (SHARMA et al., 2009):

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT \quad (3)$$

$$Q = m[C_{sp}(T_m - T_i) + a_m\Delta h_m + C_{lp}(T_f - T_m)] \quad (4)$$

Essa estocagem de calor latente é particularmente atraente devido à sua capacidade de fornecer alta densidade de armazenamento de energia por unidade de massa no processo quase isotérmico (ORÓ et al., 2012). De acordo com Sharma et al.(2009), os materiais quando mudam de fase armazenam de 5 a 14 vezes mais calor por unidade de volume do que os materiais de armazenamento de calor sensível.

Das transformações ocorridas nesses processos, as de gás-sólido e gás-líquido exibem os maiores valores de energia. Elas são, entretanto, acompanhadas por mudanças de volume muito grandes, e a complexidade dos projetos necessários para acomodá-las é alta. As transformações sólido-sólidas têm a menor capacidade de armazenamento, porém são úteis em aplicações especializadas as quais requerem uma temperatura de transição particular. Os processos de líquido para sólido envolvem alterações de volume muito pequenas, em relação às de gás-sólido, exibem uma gama útil de calores de fusão. A transformação de solução sólido-líquido cristalino é quase exclusivamente uma propriedade de sais hidratados, que absorvem calor à medida que se dissolvem na água de cristalização (PILLAI; BRINKWORTH; UMMA, 1976).

3.2. MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE

O material de mudança de fase, em inglês *phase change material* (PCM), o qual é um sistema de estocagem de energia, tem adquirido notoriedade pela sua capacidade de estocar energia na forma de calor latente. Sendo que os mesmos funcionam da seguinte maneira: quando o meio em que está o material possui excesso de energia e temperatura maior, ele absorve essa energia excedente por meio de sua fusão e quando o meio está com falta de energia, o material a libera por meio de sua solidificação ou cristalização (ZALBA et al., 2003).

Uma série de artigos foi escrita sobre os PCMs, mostrando suas faixas de temperatura de mudança de fase, incluindo seu comportamento termofísico, encapsulamento, termostase, aprimoramento da transferência de calor e problemas relacionados ao sistema (LIU et al., 2016).

Seu estudo é de grande valia devido à grande incorporação desses em materiais de construção civil, reduzindo assim o gasto energético para manter temperatura tanto em processos industriais como residenciais (SARI; KARAIPEKLI, 2012).

3.2.1. CARACTERÍSTICAS DE UM BOM MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE

As principais características, para que um PCM seja considerado bom, são: temperatura de fusão compatível a temperatura de operação almejada, elevado calor latente por unidade de volume, alta condutividade térmica, alta densidade, quimicamente estável, possuir grandes quantidades do material e ser barata, baixa variação da densidade quando muda de fase, sub resfriamento baixo ou nulo, compatível com o container (não corrosivo), atóxico, não inflamável e não explosivo (REGIN; SOLANKI; SAINI, 2008; ORÓ et al., 2012).

3.2.2. CLASSIFICAÇÃO

Os PCMs são amplamente classificados como orgânicos, inorgânicos e eutéticos. Os orgânicos incluem parafinas que são alcanos saturados de cadeia aberta, ácidos graxos, óleos vegetais, ésteres e poliálcoois. Geralmente esses têm alta capacidade de calor latente, são não reativos, não sofrem segregação de fase e super refrigeração com ciclos de congelamento de fusão e possuem boa propriedade de nucleação. No entanto, eles têm baixa condutividade térmica e são inflamáveis na natureza.

Já os inorgânicos são metais ou hidratos de sal. Eles oferecem as vantagens de uma capacidade de armazenamento de calor latente muito alta, não inflamáveis e transições de fase mais nítidas, mas são de natureza corrosiva. Contudo, eles sofrem segregação e super refrigeração, que são problemas de preocupação significativa em seu uso (CHANDEL; AGARWAL, 2017). A Figura 3 apresenta um resumo da classificação desses materiais.

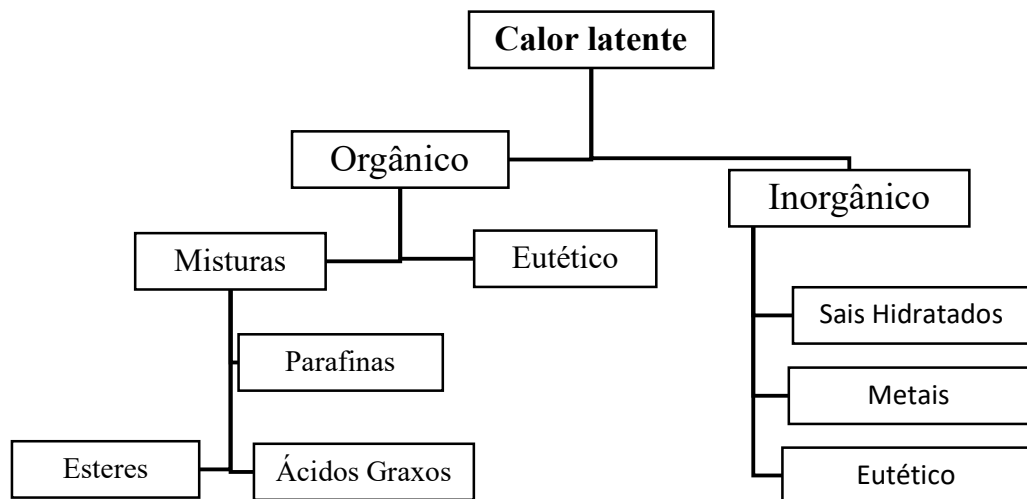


Figura 3 - Classificação global dos materiais de mudança de fase. Adaptado de (ABHAT, 1983).

3.2.3. SAIS HIDRATADOS

Os sais hidratados são o grupo de PCM mais amplamente usados em sistemas de armazenamento de energia térmica. Eles podem ser considerados como ligas de sais inorgânicos e água formando um sólido cristalino comumente expressos como $A_xB_y \cdot n(H_2O)$, sendo que, n representa número de moléculas de água e A_xB_y representa carbonato de metal, sulfito, fosfato, nitrito, acetato ou cloreto (MOHAMED et al., 2017). A transformação sólido-líquido de hidratos de sal é, na verdade, uma desidratação do sal hidratado (SHARMA et al., 2009).

Os sais hidratados são materiais atraentes para uso em armazenamento de energia térmica por sua alta densidade de armazenamento volumétrico, condutividade térmica relativamente alta, pouca variação de volume na fusão e custos moderados comparados para ceras de parafina, com poucas exceções (FARID et al., 2004).

Alguns exemplos de sais hidratados com suas temperaturas e calores de fusão são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplos de sais hidratados com suas temperaturas e calores de fusão.

Sal Hidratado	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (J/g)
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	34	256
CaBr ₂ .6H ₂ O	34	115,5
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48 – 55	201
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78	266
MgCl ₂ .6H ₂ O	117	169

Fonte: Adaptado de Pielichowska e Pielichowski (2014).

Um dos problemas com a maioria dos hidratos de sal é o de fusão incongruente causada pelo fato de que a água de cristalização liberada não é suficiente para dissolver toda a fase sólida presente. Devido à diferença de densidade, o hidrato inferior (ou sal anidro) se estabelece no fundo do recipiente. Isso resulta em uma degradação irreversível do hidrato de sal, o qual diminui com cada ciclo de carga-descarga de energia. Outras desvantagens são: alta corrosividade para muitos metais; alguns sais são tóxicos e alta variação de volume durante a mudança de fase (PILLAI; BRINKWORTH; UMMA, 1976; SHARMA et al., 2009; STAMATIOU et al., 2017).

3.2.4. METAIS

Os metais e suas ligas possuem vantagens devido a suas 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. As ligas metálicas são utilizadas quando é necessária a mudança de fase em altas temperaturas desde modo elas são comumente utilizadas em geração de energia solar e fornos solares. De outro ponto de vista, eles possuem baixo calor específico; baixa pressão de vapor; alta expansão térmica; não suportam muitos ciclos de carga e descarga por poderem oxidar, segregar ou precipitar; o gás tem que ser inerte para que não haja oxidação e as temperaturas de mudança de fase são altas (ALVA; LIN; FANG, 2018; ZEINELABDEIN; OMER; GAN; 2018).

3.2.5. EUTÉTICOS

Um eutético é uma composição com ligação de dois ou mais componentes, cada um dos quais funde e cristaliza de forma congruente formando uma mistura dos cristais componentes durante a cristalização. Esses processos de fusão e solidificação quase sempre ocorrem sem

segregação, porque cristalizam a uma mistura íntima de cristais, deixando pouca oportunidade para se separarem. Ao fundir, ambos os componentes liquefazem simultaneamente com separação improvável (SHARMA et al., 2009). As vantagens deles são o alto calor de fusão por unidade de volume e alta condutividade, já a desvantagem é o baixo calor de fusão por unidade de massa (RATHOD; BANERJEE, 2013).

3.2.6. PARAFINAS

As parafinas são produtos de óleo mineral (petróleo), que consistem principalmente na família orgânica de hidrocarbonetos pesados, chamados alcanos, sendo que, quanto maior a cadeia carbônica maior é a temperatura de transição de fases. Geralmente utilizadas como PCM em misturas de várias parafinas, sendo que essa mistura é usada para priorizar a aplicação em relação à faixa de temperatura de fusão ou visando uma mistura eutética (HIMRAN; SUWONO; MANSOORI, 1994).

Muitos dos sistemas binários avaliados são compostos completamente ou quase completamente de substâncias isomórficas, por exemplo, as misturas: C11-C13; C15-C17; C17-C19, C19-C21, C25-C27, C26-C28, sendo que as substâncias isomórficas apresentam características próximas de forma que suas misturas não geram grande variação das substâncias puras. Isso é um ponto positivo porque diminui os custos para adquirir uma parafina pura e manter as características desejáveis (GUNASEKARA; MARTIN; CHIU, 2017).

Elas possuem algumas vantagens, tais como: grande calor latente e características térmicas adequadas, com pouco ou nenhum super resfriamento, temperatura de mudança de fase variada, baixa pressão de vapor na massa fundida, comportamento de auto nucleação, boa estabilidade térmica e química. Contudo, as suas propriedades indesejáveis são: baixa condutividade térmica, por volta de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, o que diminui a potência de transferência total do dispositivo de armazenamento térmico; incompatibilidade com o recipiente de plástico; inflamabilidade moderada; grande variação de volume da fusão sendo que essa pode gerar bolsões de ar dificultando ainda mais a transferência de calor (PILLAI; BRINKWORTH; UMMA, 1976; KOUSKSOU et al., 2010). A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de alcanos lineares com suas respectivas temperaturas e calores de fusão.

Tabela 2 – Exemplos de alcanos puros com suas temperaturas e calores de fusão.

Sal Hidratado	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (J/g)
Hexadecano	18,1	236
Nonadecano	32	222
Tetracosano	50,6	255
Hexacosano	56,3	250
Octacosano	61,2	254

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

3.2.7. ÉSTERES

Ésteres são compostos orgânicos produzidos através da reação química denominada de esterificação: ácido carboxílico e álcool reagem entre si e os produtos da reação são éster e água. Existem duas classificações para os ésteres, eles podem se encontrar na forma de essências (cadeias pequenas) ou óleos/ceras (cadeias longas) dependendo da reação e dos reagentes.

Os ésteres são escolhidos baseados na sua viabilidade econômica e sua distribuição pelas diferentes temperaturas de mudança de fase, também leva em consideração o impacto ambiental deles (STAMATIOU et al., 2017). Nos últimos anos muitos estudos foram realizados com ésteres, principalmente os diésteres de ácido dicarboxílico de cadeia alta de 1- tetradecanol (álcool miristil), ésteres de ácidos graxos de glicerol com ácidos mirístico, palmítico e esteárico, ésteres de ácido graxos eritritol e xilitol com ácido esteárico e palmítico (AYDN, 2013). As desvantagens associadas a este grupo são: alta inflamabilidade, baixa condutividade térmica, cadeias pequenas possuem odor forte e são corrosivas, cadeias longas são incompatíveis com plásticos, baixa densidade, dificuldade de encontrar no mercado para compra (STAMATIOU et al., 2017).

3.2.8. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos carboxílicos são compostos orgânicos caracterizados pelo grupo carboxila (—COOH), nome e grupo que vem da junção carbonila (—CO) e hidroxila (OH). Os ácidos orgânicos mais utilizados são os de cadeia longas (ácidos graxos) e cadeia saturadas, as quais possuem maior ponto de fusão e, também, podem ser utilizados em sistemas binários (GUNASEKARA; MARTIN; CHIU, 2017). Essas substâncias são focos de pesquisa desde o

início dos anos 1900, porém nos anos 2000 estava mais em foco em relação à PCM, principalmente em materiais de construção civil (FAIR et al., 2009). Eles têm uma faixa de temperatura de fusão/cristalização de aproximadamente 16 a 65 °C e calor relativamente alto de fusão entre 155 e 180 kJ/kg (ZEINELABDEIN; OMER; GAN, 2018). No apêndice A encontra-se uma tabela com ácidos graxos com suas temperaturas de mudança de fase e calor de fusão, também há uma tabela com as misturas eutéticas binárias entre eles.

As características desejáveis destes ácidos são: baixa variação de volume durante a fusão, alta capacidade calorífica, fusão congruente, pouco ou nenhum super resfriamento durante a transição de fase, pressão de vapor mais baixa, não tóxico, não corrosivo para recipientes de metal, não inflamabilidade, boa estabilidade química e térmica. Segundo Alva *et al.* (2018) os ácidos carboxílicos puros são substâncias mais econômicas em relação às parafinas puras nas mesmas temperaturas de fusão. Ácidos com cadeias entre 8 a 18 carbonos são amplamente usados como armazenadores de energia térmica, constatando que eles podem ser misturados entre dois ou mais formando mistura eutética com uma temperatura de mudança de fase mais baixa que eles puros (RATHOD; BANERJEE, 2013; STAMATIOU et al., 2017; YUAN et al., 2014).

3.3. GÁS NATURAL

O gás natural é um dos combustíveis fósseis com destaque para uso, tanto em indústrias como em transporte, pois ele é mais econômico que a gasolina ou o diesel e apresenta menor potencial de poluição, em relação aos já mencionados e ao carvão mineral, emitindo em sua combustão menos dióxido de carbono e outros poluentes na atmosfera (MOTA et al., 1997a). Ele é basicamente constituído de metano (95% de sua composição), deste modo, não se pode liquefazê-lo em temperatura ambiente, sendo a temperatura de condensação de -82,6°C (1 atm). Logo, seu processo de condensação, para a armazenagem, é utilizado altas pressões (16.5 a 20.7 MPa) em um compressor de três estágios. Porém o gás natural apresenta densidade energética de 29% em relação à gasolina (uma das energias fósseis mais utilizadas) com isso, o gás natural comprimido se torna uma alternativa mais onerosa. Outro método utilizado é a liquefação com a criogenia, no entanto esse processo é muito caro, complexo e perigoso em relação aos outros métodos (MATRANGA; MYERS; GLANDT, 1992; MOTA et al., 1997b). Por isso, há grande interesse em se desenvolver novas formas de estocagem do gás natural, mais acessível e seguros. Um método que está grande discussão, devido ao seu bom desempenho em relação à

compressão, é a estocagem de gás por adsorção (ZHENG et al., 2016). A Tabela 3 apresenta a comparação entre as diferentes tecnologias de armazenamento de gás natural.

Tabela 3 - Comparação entre diferentes tecnologias de armazenamento de gás natural.

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

Fonte: Adaptado Hirata et al. (2009).

3.3.1. GÁS NATURAL ADSORVIDO

A adsorção é um fenômeno espontâneo quando o gás preenche os poros de um material adsorvente, basicamente, numa faixa moderada de pressões (2 a 4 MPa) (ZHANG; WALAWENDER; FAN, 2010), as quais podem ser obtidas por um compressor de um único estágio, tornando o processo barato e seguro (PARKYNS; QUINN, 1995).

Durante a adsorção do gás no adsorvente, há liberação de energia (processo exotérmico), com isso ocorre um aumento da temperatura e conseqüentemente a limitação da quantidade adsorvida, já no processo de dessorção ocorre o inverso, absorção de energia (processo endotérmico), a qual limita a liberação de gás (YANG et al., 2005; MENON; KOMARNENI, 1998). Recentemente foi proposto o emprego de materiais de mudança de fase para minimizar estes efeitos térmicos indesejáveis.

Durante os ciclos de carregamento (adsorção) o PCM se funde, absorvendo nele parte do calor de adsorção, e assim, limitando o aumento de temperatura. Com a utilização do PCM há o aumento da capacidade do adsorvente e da taxa de carregamento em relação a não utilização dele. Já durante o ciclo de descarga (dessorção), o PCM libera energia (calor) voltando a se cristalizar e com isso evita um resfriamento excessivo do leito. Conseqüentemente, a descarga é realizada em uma faixa de temperatura relativamente mais alta em relação ao sem PCM, a qual favorece uma descarga mais rápida e um maior esvaziamento do leito.

Li e Li (2015) estudaram o emprego de PCM, o qual era composto por ácido cáprico e láurico, em cilindro de gás natural adsorvido. Foram adicionados 6,10 % do volume do tanque adsorvente com PCM, durante o processo de carga a mudança de temperatura do leito reduziu

21,8 °C, em comparação ao leito sem PCM, e no processo de descarga houve o aumento em 22,7 % da entrega de gás. Comparando o volume de entrega do gás natural, houve um aumento de 39,4 % utilizando o PCM no leito em relação ao cilindro sem esse material.

Por conseguinte, saber a faixa de temperatura para o PCM trabalhar a favor ao processo, retirando ou devolvendo energia a este, deve ser conhecida. Alguns artigos em literatura investigaram qual é o aumento da temperatura no processo de adsorção e do abaixamento na dessorção, os quais estão intimamente relacionados à vazão de carregamento e descarregamento. Mota *et al.* (1997a) compilou um montante de dados em artigos os quais tinham como resultados aumentos de temperatura de 10 a 60°C dependendo da vazão de carga do cilindro onde ocorria a adsorção.

No estudo de Menon e Komarneni (1998), o aumento máximo de temperatura encontrado foi de 50 °C devido a uma vazão alta de carregamento. Outros artigos mais recentes também abrangeram a elevação da temperatura durante a carga do gás natural como é o caso dos Zakaria e George (2011) e Filho (2005), os quais confeccionaram gráficos mostrados nas Figura 4 e Figura 5, respectivamente.

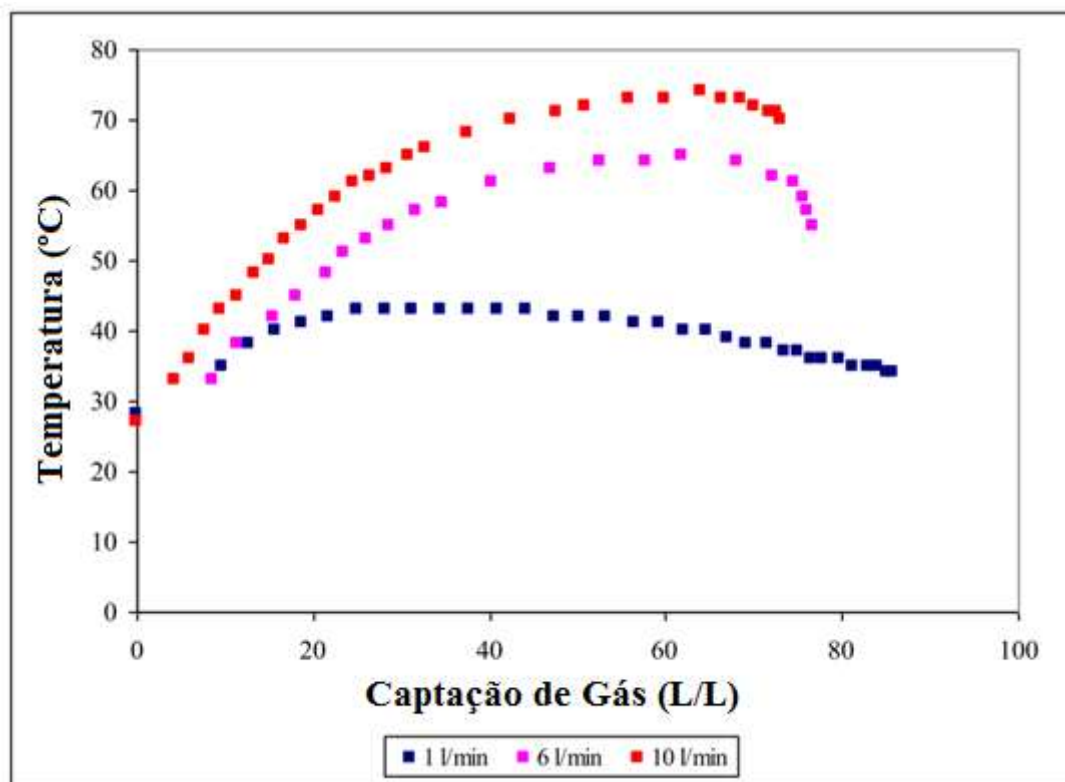


Figura 4 - Variação da temperatura em relação à vazão de carga de gás natural. Baseado em (ZAKARIA; GEORGE, 2011).

Adsorção do metano realizada por Zakaria e George (2011) foi em um tanque de aço inoxidável de 500 cm³ equipado com termopares, medidor de pressão e preenchido com adsorvente, o qual era carvão ativado granular de cascas de palma com área superficial de 1012,39 m²/g (calculado pelo método BET) e tamanho de partículas MESH 99. Esse tanque foi carregado com metano em diferentes vazões até atingir a pressão de 3,5 MPa. Durante este processo, os autores observaram a variação da temperatura e a quantidade de gás adsorvido. Como a mostrado na Figura 4, a temperatura varia com a adsorção do gás quando há determinada vazão de alimentação de metano no tanque de adsorção. Por exemplo, quando a vazão é de 10 L/min, a temperatura máxima ultrapassa 70 °C e conseqüentemente a capacidade de armazenamento reduziu-se em 25,16 % comparando essa vazão com a de 1 L/min, devido ao aumento da temperatura do meio adsorvente.

Filho (2005) realizou adsorção de metano (99,5% de pureza) em uma unidade com o mesmo volume de Zakaria e George (2011) e atingindo a mesma pressão (3,5 MPa), porém utilizando carvão ativado da empresa MeadWestvaco (não houve detalhamento do carvão). Os resultados dele estão mostrados na Figura 5, pelo gráfico nota-se que a temperatura máxima atingida é de aproximadamente 62 °C com alimentação de 9,800 L/min. 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.

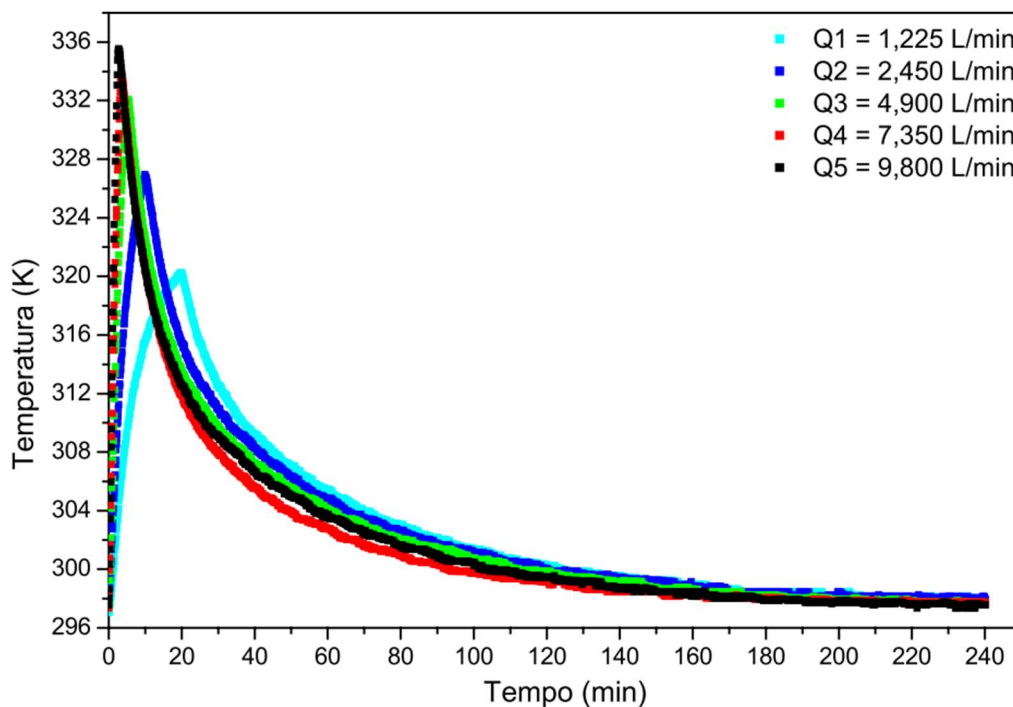


Figura 5 - Variação da temperatura devido à vazão de carga de gás natural. Fonte:(FILHO, 2005).

Pela ponderação dos gráficos e artigos, o aumento da temperatura fica em média entre 10 a 30 °C. Desta maneira, a mudança de fase boa para um PCM nesse processo e considerando temperatura inicial a ambiente (25 °C) estaria entre 35 a 55°C.

3.4. CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO

A cristalização é a transformação de uma fase desordenada para uma fase sólida organizada para qual a entalpia livre ΔG tem que ser negativa (Equação 5). O cristal será estabilizado minimizando o termo da entalpia (ΔH), que é determinada pela força entre os átomos que podem ser: de van der Waals, eletrostáticas ou ligação de hidrogênio (cristais moleculares) (BECKMANN, 2013; DOS SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Lewis *et al.*(2015) define a expressão fundido como um nome comum dado para um líquido ou uma mistura líquida a temperatura próxima a sua de congelamento. Ulrich e Glade (2003, apud. LEWIS et al., 2015) propuseram que a cristalização de um fundido é quando a transferência de calor domina a mudança de fase líquido-sólido, assim diferenciando da cristalização de solução, a qual a mudança é dominada pela transferência de massa.

A cinética de cristalização é dividida em dois passos, o primeiro é a nucleação e depois o crescimento cristalino. Essas etapas são importantes para a cristalização, entretanto a taxa de

troca de calor é o fator principal para a cristalização do fundido. O primeiro passo, nucleação, é a formação de núcleos que são as menores unidades sólidas. Ela pode ser homogênea, por meio da flutuação estática de segmentos de cadeia no fundido e necessitando de alta força motriz, ou a mais comum, heterogênea, necessitando de um núcleo de outra substância ou poeira e rugosidade de parede (MYERSON, 2002; ULRICH; BIERWIRTH; HENNING, 1996).

3.4.1. CRESCIMENTO CRISTALINO E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

O crescimento cristalino é influenciado por: transporte da substância a ser cristalizada; lugar da superfície onde ocorre a integração das moléculas nos cristais; transporte das impurezas e pela dissipação do calor resultante do processo de cristalização. Especificamente na cristalização por fusão, altos valores da diferença entre a temperatura do fundido e da superfície fria provocam instabilidades superficiais mais facilmente e dendritos são formados (Figura 6).

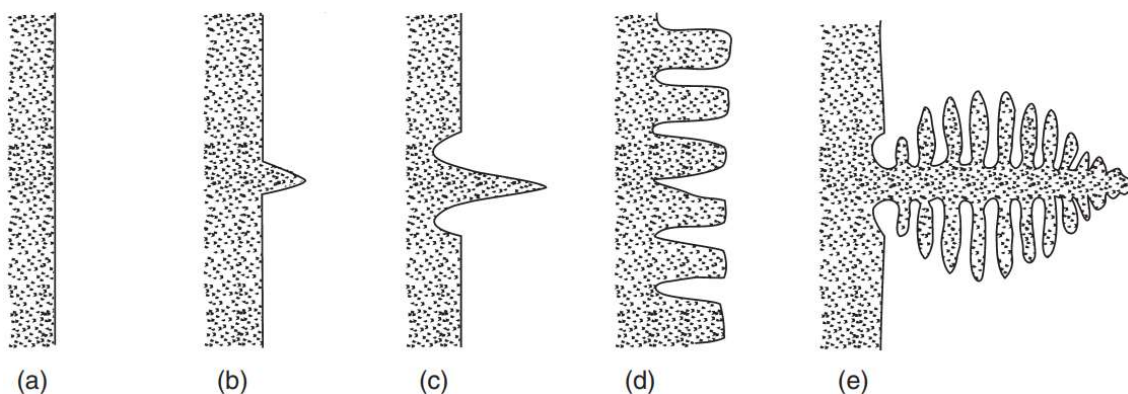


Figura 6 - Esquema do crescimento cristalino em fundidos, sendo (a) superfície lisa; (b), (c), (d) início do crescimento dendrítico tornando a superfície mais rugosa; (e) dendrito bem definido. Fonte: (LEWIS et al., 2015).

Isso ocorre porque a área adjacente aos cristais se aquece devido à liberação de energia de cristalização, reduzindo a supersaturação na região próxima a eles. Conseqüentemente, as áreas afastadas da superfície deles têm maior supersaturação e o crescimento do cristal ocorre na direção da superfície dele. Além do que, devido à ponta do dendrito a eficiência na troca de calor é favorecida em relação às formas mais compactas (LEWIS et al., 2015).

A morfologia do cristal formado depende fortemente das condições do processo de cristalização (YAMAMOTO et al., 2017). Segundo Swamy *et al.* (1985) para longas cadeias orgânicas, como ácidos graxos e ésteres, a morfologia pode ser bem similar a de cadeias de hidrocarbonetos de estruturas simples como os n-alcenos. As formas dos cristais de ácidos graxos monobásicos (entre eles o palmítico, esteárico, mirístico) são três monoclinicas e duas

triclinicas dependendo do processo de cristalização e do solvente utilizado (HOLLAND; NIELSEN, 1962). Porém para um fundido, tanto com altos níveis de saturação ou baixos, eles apresentam morfologia dendrítica.

Prasad (1984) realizou a cristalização de ácido palmítico e esteárico, com pureza de 99%, entre uma lâmina e uma lamínula em cima de uma chapa de aquecimento, a qual aqueceu até a completa fusão e depois resfriou lentamente, enquanto o processo era observado em um microscópio. A formação cristalina encontrada durante o processo é de agulhas (Figura 7 A) que se formam em padrões de crescimento esferulítico dendrítico. Esferulito é um corpo cristalino de forma esférica gerado por agregamento de menores de cristais lamelares ou semelhantes a agulhas, o qual se desenvolve a partir de um único cristal e se torna policristalino à medida que a ramificação acontece (Figura 7 B) (MENCZEL et al., 2009).

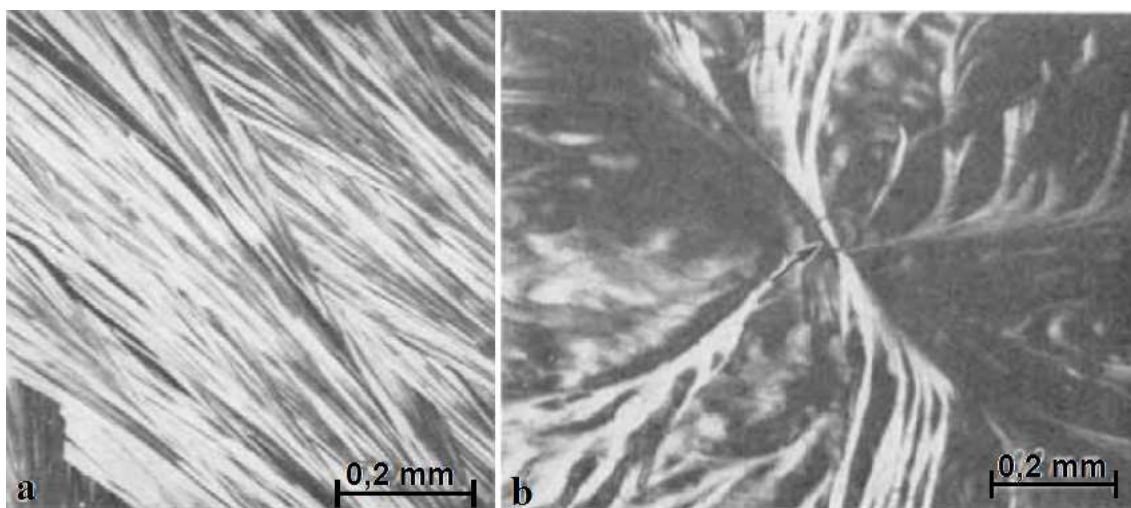


Figura 7–Crescimento cristalino de ácido esteárico, (a) crescimento em forma de fibras, (b) esferulito dendrítico. Fonte: (PRASAD, 1984).

Outro aspecto notado nessa pesquisa foi a clivagem dos cristais ocasionada pela contração durante o resfriamento da substância. A Figura 8 mostra a clivagem do ácido esteárico e se pode notar a direção dela é a mesma em todos os cristais, o que significa que eles são originados do mesmo núcleo (PRASAD, 1984).

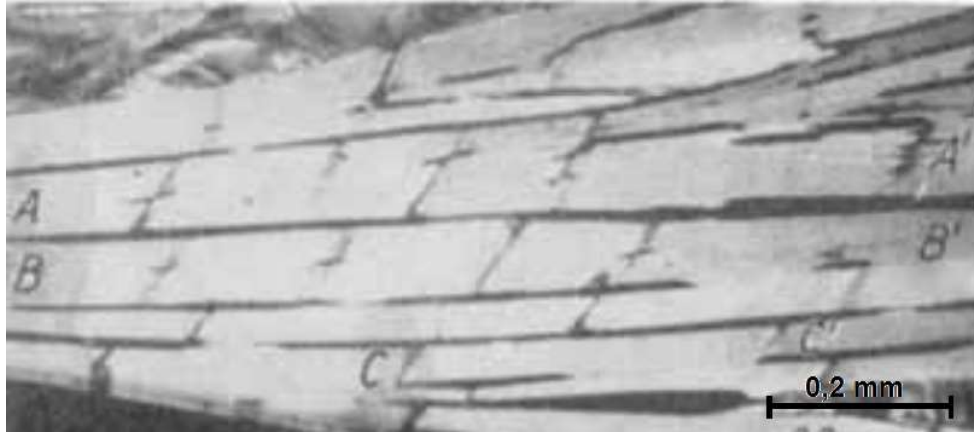


Figura 8 - Padrões de clivagem presentes nos cristais de ácido palmítico. Fonte: (PRASAD, 1984).

3.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Calorimetria diferencial de varredura, do inglês *differential scanning calorimetry* (DSC), é uma técnica amplamente utilizada para determinar o comportamento térmico do material a diferentes temperaturas. Nessa técnica tanto a referência como a amostra são aquecidas, dentro de um forno, de tal forma que a temperatura de ambas é mantida quase no mesmo nível e medida. O método permite medir o fluxo de calor com precisão plotando ele em relação a diferença de temperatura, a curva resultante é usada para determinar as transições de mudança de fase, ponto de fusão, temperatura de cristalização e propriedades termofísicas. O calor específico em função da temperatura $c_{p,amostra}(T)$ pode ser obtido pela Equação (6) e a entalpia é determinada pela integração da função desse calor pela variação de temperatura, Equação (7) (CHANDEL; AGARWAL, 2017; CASTELLÓN et al., 2008; GÜNTHER et al., 2009).

$$c_{p,amostra}(T) = c_{p,referência} \left(\frac{U_{amostra} - U_{vazio}}{U_{referência} - U_{vazio}} \right) (T) \cdot \frac{m_{amostra}}{m_{referência}} \quad (6)$$

$$h(T) = \int_{T_0}^T c_{p,amostra}(T) dT \quad (7)$$

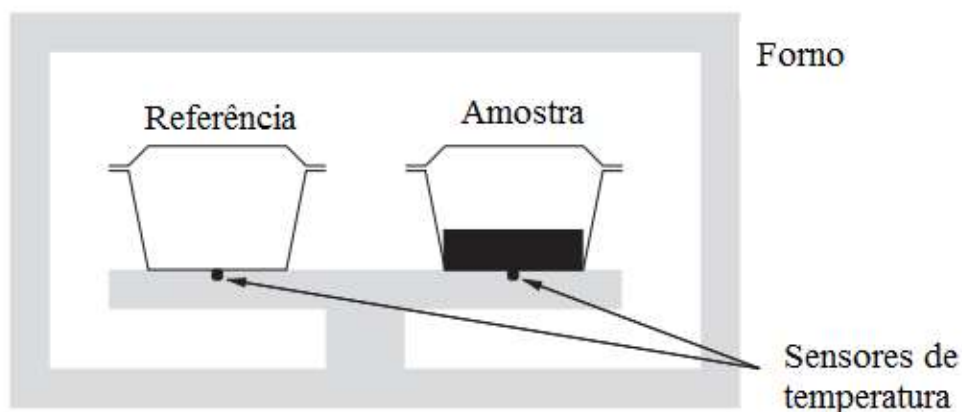


Figura 9 - Esquema de um forno de DSC. Fonte: adaptado de (CASTELLÓN et al., 2008)

Para determinar a temperatura de mudança de fase para uma substância, com pureza maior ou igual a 99,9 %, se plota uma reta tangente ligando o ponto máximo da curva dada pelo DSC com a linha base, mostrado na Figura 10. No entanto, para substâncias com pureza menor que 99,9 % a primeira borda da curva não é reta indicando que a composição do material fundido e do cristal em qualquer momento não são idênticas durante o processo de mudança de fase e, portanto, a temperatura da amostra não é constante durante esse processo. Assim, para tais substâncias, o ponto de temperatura no pico da curva é selecionado como o ponto da temperatura de mudança de fase (MENCZEL et al., 2009).

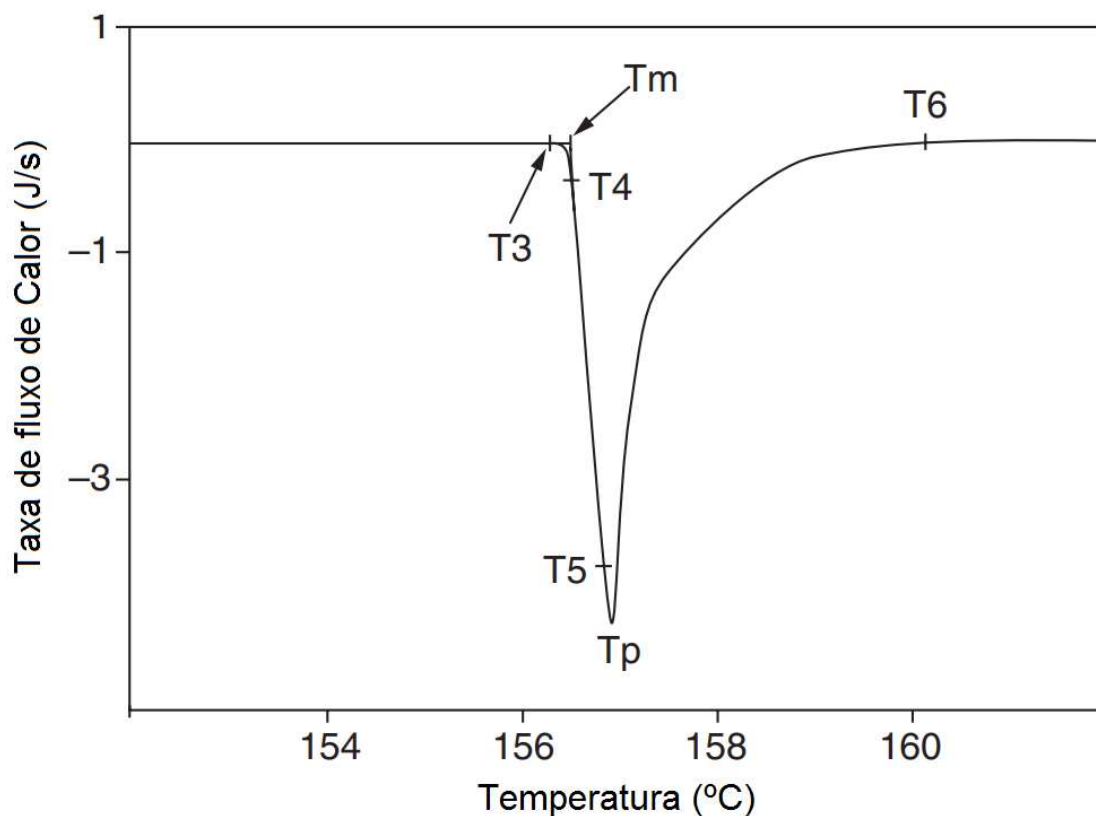


Figura 10 - Análise de um pico de fusão em DSC de uma substância cristalina de massa molecular baixa com pureza parte $\geq 99,9\%$, sendo T1 a temperatura onde a fusão começa devido a impurezas, Tf ponto de fusão; entre T2 e T3 a temperatura da amostra é constante durante o processo de fusão, Tp temperatura de pico (o processo de fusão termina em nele) e, por último, T4 a temperatura do estado estacionário novamente. Adaptado de (MENCZEL et al., 2009).

As taxas de aquecimento e a de resfriamento, os parâmetros mais importantes na execução do DSC, expressam o quão rápido ou lento a amostra é aquecida e resfriada, respectivamente, influenciando na forma das curvas e os resultados calculados a partir delas. Se elas forem rápidas a resolução da temperatura diminui drasticamente devido aos grandes gradientes de temperatura na amostra e, portanto, um aumento dramático no atraso térmico. Já, taxas lentas possuem alta resolução, mas a sensibilidade do instrumento diminui e são necessários tempos mais longos para realizar as aferições no equipamento. Taxas de aquecimento e resfriamento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ são utilizadas para determinação de pureza, sendo que as mais empregadas são as de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (MENCZEL et al., 2009). Um compilado de artigos mostrou que as taxas de aquecimento e resfriamento para os ácidos graxos mais empregadas foram entre 2 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.6. DEDO FRIO

Ele é um aparato experimental constituído por dois tubos cilíndricos metálicos concêntricos, sendo uma das extremidades do tubo externo fechada e no seu interior escoo um fluido refrigerante. O material da confecção do dedo frio, o qual representa o mesmo metal que será feito as cápsulas inseridas no tanque de adsorção, é o cobre porque apresenta boa condutividade térmica (401 W/m.K), sendo só menor que a do ouro, preço de mercado relativamente baixo em comparação com outros materiais, fácil de manipular e, fator principal, compatível com a substância (LI; LI, 2015). Uma observação é que o material do dedo frio deve ser o empregado no encapsulamento do leito para que não tenha diferença de comportamento em relação à troca de calor e nucleação (BECKMANN, 2013). O aparato é mergulhado no ácido fundido que é armazenado em um vaso aquecido, conforme Figura 11.

O processo de deposição do ácido carboxílico inicia quando ocorrem condições de supersaturação perto da superfície fria, resultando na formação de uma grande quantidade de cristais dele, que depois aglomeram uns aos outros e à superfície fria. O gradiente de concentração das moléculas do ácido causado pela cristalização próxima à superfície fria é a força motriz para o crescimento dos depósitos. A taxa de cristalização é função da diferença de temperatura, a rugosidade da parede do dedo frio e cinética de crescimento e nucleação (DOS SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004; NÝVLT; VEVERKA, 1997). Segundo Wang *et al.* (2018), a técnica do dedo frio é um dos métodos mais eficazes para investigar o fenômeno da taxa de cristalização do PCM. Também a técnica simula o encapsulamento do PCM, que evita sua interação com o meio externo, aumenta a área disponível para a transferência de calor, diminui problemas de vazamento e garante a compatibilidade entre o PCM e o ambiente externo (CHANDEL; AGARWAL, 2017).

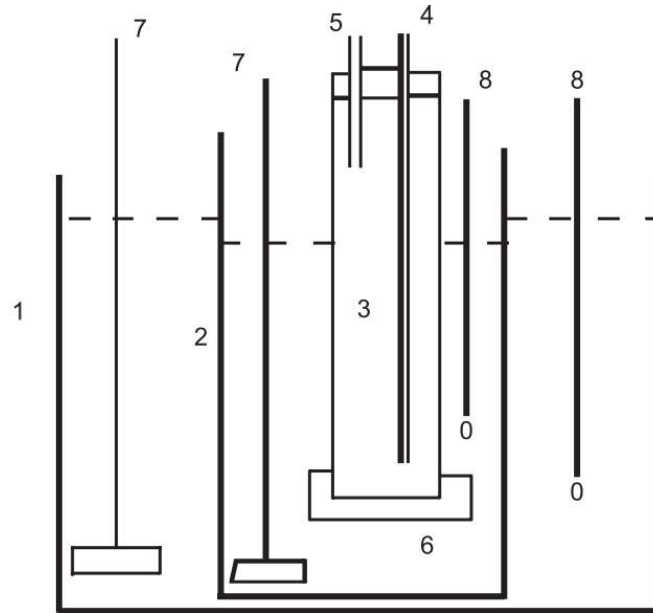


Figura 11 - Aparato com dedo frio para estudos de cristalização. (1) Recipiente termostaticado, (2) recipiente com fluido, (3) dedo frio, (4) entrada de água de resfriamento, (5) saída de água de resfriamento, (6) fundo isolado, (7) agitadores, (8) termômetros. Fonte: (DOS SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004)

Dos Santos *et al.*(2004) investigou a deposição de parafina em tubulações de petróleo pela espessura da camada formada e sua condutividade térmica variando as temperaturas do banho quente de 40 a 60 °C e do banho frio de -1 a 7 °C. Para tal objetivo ele utilizou as equações, a seguir, desenvolvidas por Nývlt e Veverka (1997) considerando estado estacionário:

$$\delta_i = \frac{\left(1 + \frac{U_1 A_1}{U_c A_{co}}\right) \cdot (T - T_o)}{\left(\frac{U_1 A_1}{\lambda_i A_{co}}\right) \cdot (T_H - T)} \quad (8)$$

$$\frac{\delta_i}{\lambda_i} = \frac{U_c - U_D}{U_D U_c} \quad (9)$$

As medidas retiradas do experimento são as temperaturas do banho quente, banho frio e da parafina fundida. O valor de T_o é obtido através da análise dos dados experimentais, sendo o menor valor registrado de temperatura da substância fundida, isso porque a temperatura do fluido fundido diminui quando entra em contato com o dedo frio, já quando ocorre à nucleação da parafina na superfície desse equipamento ocorre uma inversão e a temperatura do fundido aumenta. Como resultado dessa pesquisa foi encontrado a diferença mínima de temperatura entre fluido frio e o fluido fundido para que haja uma cristalização significativa, sendo que quanto maior essa diferença maior a taxa de cristalização. A Figura 12A apresenta o formato,

serpentina, do dedo frio utilizado no experimento, já a Figura 12B mostra a deposição da cama de parafina na superfície do dedo frio.

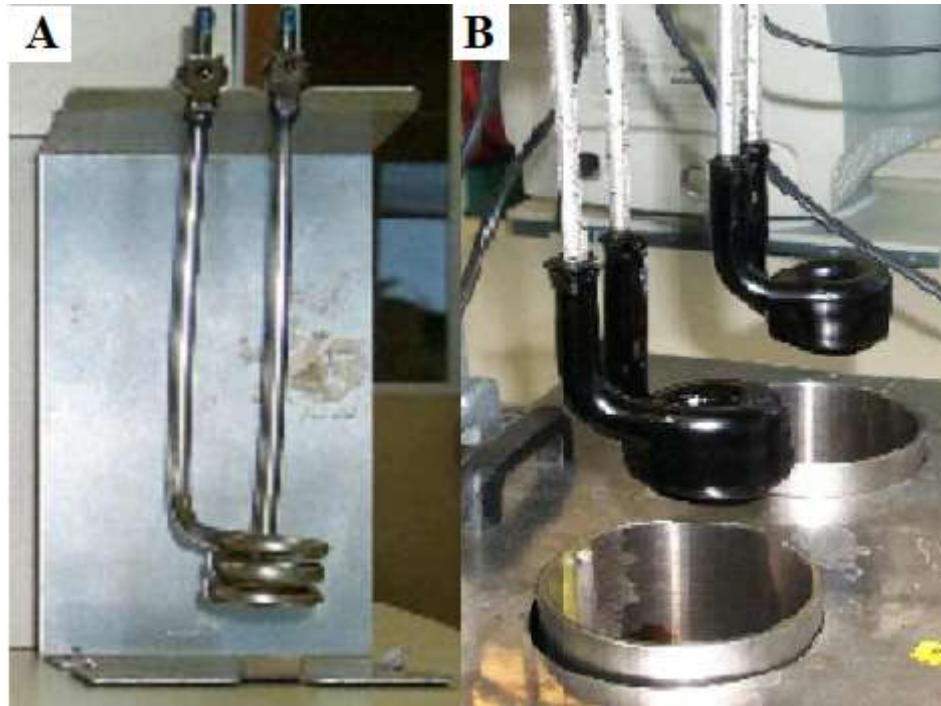


Figura 12 – Aparato dedo frio utilizado no experimento do trabalho de Dos Santos *et al.*(2004). (A) formato do dedo frio; (B) dedo frio depois da deposição de parafina. Fonte: adaptado (Dos Santos *et al.* 2004)

No trabalho de Yamamoto *et al.* (2017), a metodologia do dedo frio é utilizada para a separação de ácidos graxos (especificamente o ácidos mirístico, palmítico e esteárico) do triglicerídeo. A primeira observação feita em relação a esse trabalho é que ele utilizou um dedo frio rotativo (ao invés de um agitador para o fundido), pois ele menciona a presença de vórtices de Taylor os quais influenciam na transferência de calor e massa. Os resultados obtidos da rotação são: quando a rotação era menor que 300 rpm a camada que cristalizava na superfície do dedo frio era estável, já se a velocidade fosse acima de 300 rpm o sólido cristalizado se desprendia da superfície; logo para realizar o experimento a velocidade de agitação do meio fundido deve ser levada em consideração. Outro ponto relevante desse trabalho é o cálculo da taxa de crescimento da camada cristalizada no dedo frio relacionada com a variação da temperatura por simulação em estado estacionário, dada pelas Equações (10) e (11), as quais relacionam o transporte de calor e a concentração do material a ser separado.

$$u = \frac{-q + \sqrt{q^2 + 4\rho_s x_\infty H_w \lambda_s R_C}}{2\rho_s x_\infty H_w} \quad (10)$$

$$q = \frac{\lambda_s N u}{L} (T_\infty - T_{x_\infty}^{eq}) \quad (11)$$

Posteriormente, o artigo calcula a taxa média de cristalização da camada cristalina pela Equação (12) por dados obtidos experimentalmente. Os resultados foram comparados com os da simulação obtendo um erro menor que 30 %. Também foi observado que a taxa de cristalização é constante durante o processo. A Figura 13A é o esquema do dedo frio rotativo usado no experimento e a Figura 13B apresenta a camada cristalina formada.

$$u_{exp} = \left\{ -\frac{d}{2z} \left(z + \frac{d}{4} \right) + \sqrt{\left(\frac{d}{2z} \right)^2 \left(z + \frac{d}{4} \right)^2 + \frac{m_s}{\pi z \rho_s}} \right\} / t \quad (12)$$

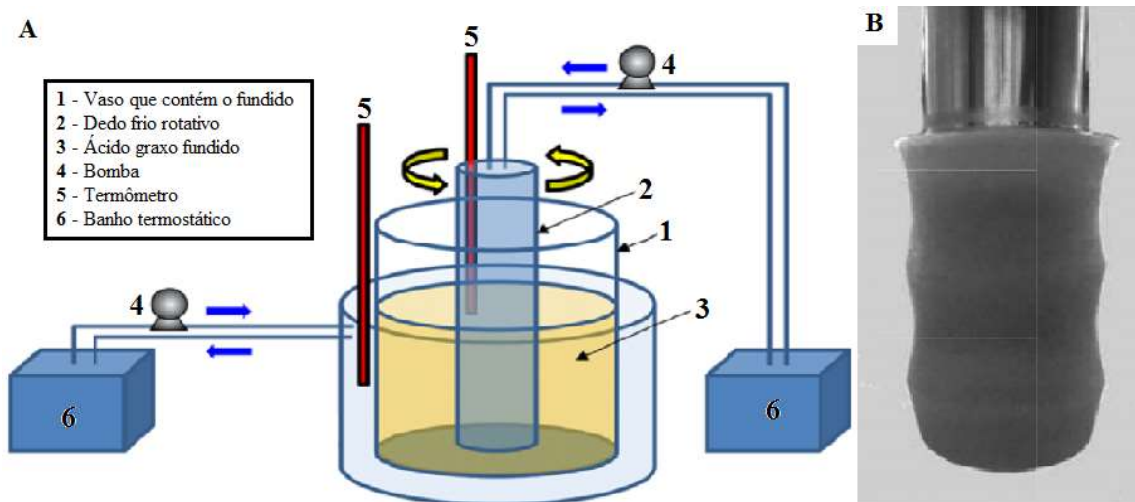


Figura 13 – (A) esquema do dedo frio rotativo utilizado; (B) cama cristalina formada na superfície do dedo frio rotativo. Fonte: adaptado Yamamoto et al. (2017)

Fukui *et al.* (2016) usou a o dedo frio rotativo também para investigar a taxa de crescimento da camada cristalizada para as mesmas misturas do artigo Yamamoto *et al.* (2017). A diferença está que este deixou a temperatura do dedo frio constante (regime estacionário) e Fukui *et al.* (2016) variou a temperatura do dedo frio quando ele já estava mergulhado no fundido, iniciando na temperatura do fundido até a desejada (regime transiente), a uma taxa constante de resfriamento. Como resultado, ele observou que a taxa é constante também. Para aferição do crescimento da espessura da camada cristalizada durante o tempo foi utilizado uma câmera a qual fazia esse registro.

Outra pesquisa que utilizou a separação de ácidos graxos de uma mistura (óleo de coco) pelo dedo frio foi Chalepaet *et al.* (2010). Ela traz que para misturas de substâncias a velocidade de agitação, taxa de resfriamento, temperaturas do fundido e do dedo frio interferem significativamente na taxa de cristalização e morfologia dos cristais formados, sendo as temperaturas os parâmetros mais impactantes no resultado. A escala do reator também é mostrada como um fator que tem grande impacto na taxa de crescimento de cristais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ESCOKHA DO PCM

Analisando as classes de substâncias estudadas em artigos e a partir de suas propriedades e faixas de temperatura de mudança de fase, os ácidos graxos e suas misturas apresentaram atributos superiores às outras substâncias, segundo Karaipekli e Sari (2008) e adequados para o processo de adsorção de gás natural como: não corrosivos com tanques de metais, altos calores latentes, temperatura de mudança de fase dentro da faixa do processo já mencionada.

Fato a favor, o qual vale ressaltar, é que as propriedades térmicas e químicas dos ácidos graxos saturados com o número de carbono de 10-18, como: o ácido cáprico (CA), o ácido láurico (LA), o ácido mirístico (MA), o ácido palmítico (PA) e ácido esteárico (SA); são amplamente estudadas em relação a outros ácidos graxos insaturados, sendo que esses estudos das propriedades foram focados nesses ácidos como PCM sólido-líquido (KE, 2017).

Eles são facilmente miscíveis e formam misturas eutéticas que possuem temperaturas de fusão menores do que os ácidos puros. Isso resolve o problema de alguns ácidos graxos terem ponto de fusão fora da faixa de operação da adsorção. Segundo uma compilação de resultados de várias misturas de ácidos graxos feito por Zhao *et al.*(2014), elas também apresentam altos valores de calor latente e estabilidade térmica, concluindo que as combinações dos ácidos também apresentam vantagens.

Algo que deve ser investigado nos PCMs, os quais são misturas de ácidos graxos que diferem por dois e quatro átomos de carbono nas suas cadeias, é a formação de um composto equimolar com ponto de fusão. Embora um comportamento semelhante possa ser observado em algumas soluções binárias que diferem por seis átomos de carbono (COSTA et al., 2007). Uma regra geral sugerida por Small (1986) foi que as misturas que diferem em seis ou mais carbonos nas cadeias de ácidos graxos normalmente formariam sistemas eutéticos simples.

A estabilidade térmica é um dos fatores que devem ser ressaltados, do mesmo modo como a temperatura de mudança de fase. Devido que o tanque será carregado e descarregado (um ciclo) inúmeras vezes e o PCM têm que manter suas propriedades estabilizadas ao máximo. De acordo com Sari (2005) as misturas eutéticas LA-MA, LA-PA, e MA-AS e os componentes puros obtiveram resultados de variação de temperatura e calor de fusão baixa durante 1460 ciclos, portanto a estabilidade é considerada boa para o processo e a troca do PCM não precisa ser realizada em todos os poucos ciclos.

4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As análises da calorimetria diferencial de varredura foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela Doutora Michele Rocha, utilizando o equipamento TA instruments DSC Q20, com um cadinho de alumínio hermético, gás nitrogênio como gás de purga em vazão de 50,0 mL/min. Foram pesados 2,5 e 2,4 mg da amostra de ácido esteárico (99% de pureza) fornecido pela empresa Labsynth® e de ácido mirístico (98% de pureza) da empresa Sigma-Aldrich. A taxa de aquecimento e resfriamento foi estipulada em 10 °C/min, como visto na revisão, sendo que a faixa de temperatura ficou de 12 até 100 °C. São realizados dois aquecimentos, sendo o primeiro somente para eliminar o histórico térmico e somente o segundo é usado para obter informação.

4.2. DEDO FRIO

4.2.1. MODELAGEM

A modelagem para dedo frio submerso em PCM líquido foi feita a partir do esquema do corte transversal do aparato, Figura 14. A equação da conservação de energia em coordenadas cilíndrica, Equação (13) é simplificada levando em consideração: o calor só ser trocado radialmente, perfil de temperatura completamente desenvolvido, sem geração de calor no volume da camada sólida ($h=0$), Equação (14).

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = h + k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad (13)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (14)$$

Onde α é mostrado na Equação (15):

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (15)$$

Desenvolvendo a Equação (14), temos a Equação (16):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (16)$$

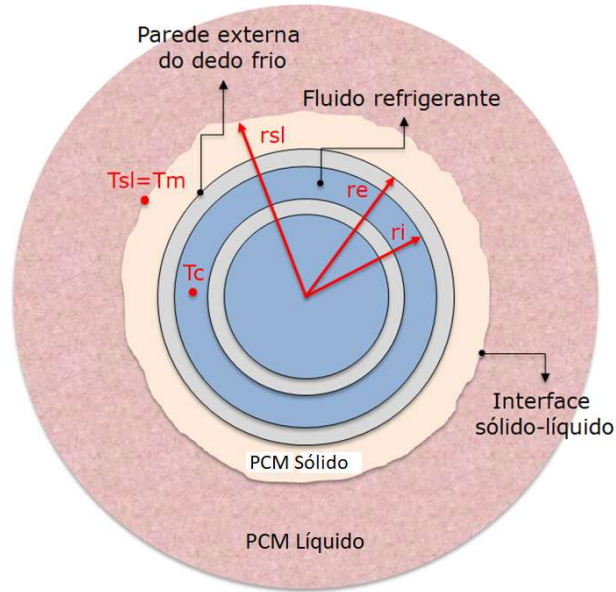


Figura 14 - Esquema do corte transversal do dedo frio utilizado para a modelagem da cristalização do PCM.

Para um intervalo de tempo convenientemente pequeno, o processo pode ser considerado pseudoestacionário. Desta maneira, escreve-se a Equação (17):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \approx 0 \quad (17)$$

Portanto, o termo entre colchetes tem que ser igual à zero, Equação (18):

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (18)$$

Realizando integral por substituição de variáveis, Equação (19):

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \varphi \Rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{r} \varphi \Rightarrow \ln \varphi + C_1 = -\ln r + C_2 \quad (19)$$

E restabelecendo as variáveis originais, temos a Equação (20):

$$T(r) = C_1 \ln r + C_2 \quad (20)$$

A primeira condição de contorno é indicada pela Equação (21). Quando o raio for igual ao raio externo do dedo frio, a temperatura é igual à temperatura da superfície do dedo frio:

$$r = r_e \Rightarrow T = T_e \quad (21)$$

A segunda condição de contorno é mostrada na Equação (22), a qual no raio da interface sólido-líquido possui temperatura de interface que é igual à temperatura da fusão do PCM.

$$r = r_{sl} \Rightarrow T = T_{sl} = T_m \quad (22)$$

O perfil de temperaturas ao longo da direção radial do PCM sólido é mostrado na Equação (23):

$$T(r) = T_e + \frac{T_e - T_{sl}}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \ln\left(\frac{r}{r_e}\right) \quad (23)$$

A dedução da taxa de calor é mostrada na Equação (24):

$$\dot{Q} = -kA \frac{dT}{dr} = -k2\pi L \frac{d}{dr} \left(T_{re} + \frac{T_e - T_{sl}}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \ln\left(\frac{r}{r_e}\right) \right) \quad (24)$$

Logo, a taxa de condução de calor pelo PCM sólido é exibida na Equação (25)

$$\dot{Q} = k_{PCM} 2\pi L \frac{(T_{sl} - T_e)}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \quad (25)$$

Analogamente à Equação $\dot{Q} = k_{PCM} 2\pi L \frac{(T_{sl} - T_e)}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)}$

(25), aplicando-se a equação de conservação de energia para a parede do dedo frio, temos a Equação (26):

$$\dot{Q} = k_d 2\pi L \frac{(T_e - T_i)}{\ln\left(\frac{r_i}{r_e}\right)} \quad (26)$$

A taxa de calor do fundido até a superfície de cristalização é apresentada pela Equação (27):

$$\dot{Q}_B = \frac{(T_c - T_m)}{\frac{1}{h_b \cdot 2\pi \cdot r_e \cdot L}} \quad (27)$$

Onde $\frac{1}{h_b \cdot 2\pi \cdot r_e \cdot L}$ é a resistência à convecção do fundido. A taxa de calor do fundido é diferente da taxa de calor entre a superfície de cristalização até o fluido frio devido ao calor de cristalização. A Equação (28) mostra essa taxa de calor:

$$\dot{Q}_{DF} = \frac{(T_b - T_M)}{\frac{1}{h_c \cdot 2\pi \cdot r_i \cdot L} + \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi \cdot k_d \cdot L} + \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi \cdot k_{MMF} \cdot L}} \quad (28)$$

Onde $\frac{1}{h_c \cdot 2\pi \cdot r_i \cdot L}$ é a resistência à convecção no fluido frio; $\frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi \cdot k_d \cdot L}$ é a resistência a condução na parede do dedo frio e $\frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi \cdot k_{MMF} \cdot L}$ é a resistência a condução da camada de PCM.

Na interface sólido-líquido, onde $T = T_m$, a massa de PCM solidificado no dado intervalo de tempo é proporcional ao calor latente de fusão do PCM, presente na Equação (29):

$$m_s = \frac{(\dot{Q}_{DF} - \dot{Q}_B) \cdot \Delta t}{\Delta H} \quad (279)$$

A massa de PCM solidificada no intervalo de tempo deposita-se na superfície externa do dedo frio, aumentando a espessura de sólido e consequentemente o raio da interface sólido-líquido, de acordo com a Equação (30).

$$r_{sl \text{ final}} = \sqrt{r_{sl \text{ inicial}}^2 + \frac{m_s}{\rho_s \pi L}} \quad (30)$$

Na parede interna do dedo frio, por onde circula o fluido refrigerante, a taxa de troca térmica é descrita pela Equação (31):

$$\dot{Q} = h_c 2\pi r_i L (T_i - T_c) \quad (31)$$

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 (32):

$$h_c = \frac{Nu_c k_c}{d_h} \quad (32)$$

Onde o valor do número de Nusselt é apresentado na Equação (33):

$$Nu_c = 0,023 Re_c^{\frac{4}{5}} Pr_c^{0,3} \quad (33)$$

Na Equação (32), 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 à Equação (34), descontadas as espessuras das paredes.

$$d_h = D_{\text{externo}} - D_{\text{interno}} \quad (34)$$

Ainda, na interface entre o PCM sólido e o fundido, tem-se a Equação (35):

$$\dot{Q} = h_b 2\pi r_{sl} L (T_b - T_{sl}) \quad (35)$$

O coeficiente h_b para a convecção natural na camada limite de fluido existente na interface sólido-líquido pode ser estimada pelos números de Rayleigh e Nusselt na Equação (36):

$$h_b = h_c = \frac{Nu_l k_{PCM,l}}{L} \quad (36)$$

Onde o valor do número de Nusselt é apresentado na Equação 37

$$Nu_l = c Ra^m \quad (37)$$

Para a geometria cilíndrica, os parâmetros c e m na Equação 37 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} . O número de Rayleigh é calculado pela Equação (38):

$$Ra = \frac{L^3 g \beta \Delta T \rho_{PCM,l}^2 C_{p,PCM,l}}{\mu_{PCM,l} k_{PCM,l}} \quad (38)$$

Na Equação (38), as propriedades do PCM líquido (ρ , μ , c_p e k) devem ser avaliadas na temperatura média da camada limite na Equação (38):

$$T_f = \frac{T_{sl} + T_b}{2} \quad (39)$$

Além disso, a diferença de temperaturas na Equação (39) é dada pela Equação (40):

$$\Delta T = |T_{sl} - T_b| \quad (40)$$

Os parâmetros utilizados para o fluido refrigerante, o qual é a água, foram: vazão $2,22 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, sendo essa a mesma utilizada pelo banho termostático empregado na parte experimental; densidade de 1000 kg/m^3 ; calor específico 4187 J/kg.K ; condutividade térmica $0,60 \text{ W/m.K}$; viscosidade de $0,001 \text{ Pa.s}$; esses valores foram retirados do Maloney (2008). Para o dedo frio construído de cobre a condutividade de 401 W/m.K foi retirada da mesma referência, já as dimensões extraiu-se do aparato, sendo: raio interno do tubo externo de $7,05 \times 10^{-3} \text{ m}$; raio externo do tubo externo $7,55 \times 10^{-3} \text{ m}$; raio externo do tubo interno $4,8 \times 10^{-3} \text{ m}$; comprimento de $70 \times 10^{-3} \text{ m}$. Para o ácido esteárico a condutividade térmica do sólido de $0,173 \text{ W/m.K}$, densidade do sólido $940,8 \text{ kg/m}^3$ e coeficiente de expansão volumétrica de $810 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, já para o ácido mirístico: $0,15 \text{ W/m.K}$, $862,2 \text{ kg/m}^3$, $277 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. as temperaturas de fusão e os calores latente são dados pela metodologia do DSC. As simulações a partir da modelagem foram feitas no software MATLAB R2015a.

4.2.2. EXPERIMENTAL

Dentro de um béquer encamisado de vidro produzido pela Biovera, com as dimensões dadas na Figura 15, foi adicionado 400 mL de ácido graxo fundido a temperatura de 80°C , para que não exista histórico térmico. Esse béquer é conectado a um banho termostático Lauda Eco Silver RE 620 programado para temperatura de 70°C , o fundido se resfria até atingir essa temperatura. O aparato dedo frio, Figura 17 e também Figura 15 onde encontra suas dimensões, é acoplado ao banho Lauda Eco Gold RE 620 por meio de mangueiras, sendo que a temperatura do fluido frio é estipulada para cada ensaio em: 10°C para o ácido mirístico, 15°C para o

esteárico, 20, 30, 40 e 50°C para ambos os ácidos. A primeira temperatura do fluido refrigerante para o ácido esteárico é diferente do mirístico devido à clivagem no ácido sólido na superfície do dedo frio, na Figura 16, isso impediu uma boa retirada das medidas do crescimento.

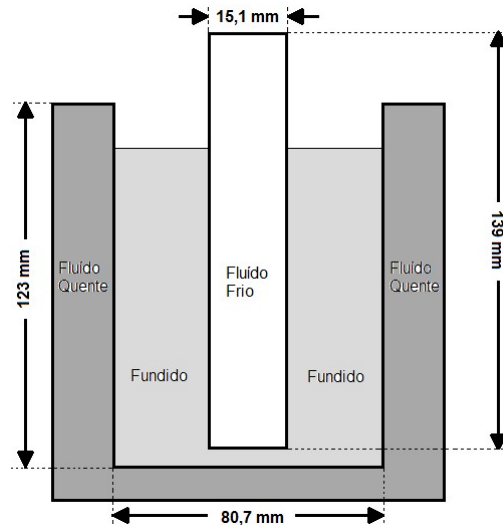


Figura 15–Corte transversal do esquema do béquer encamisado e do dedo frio com suas dimensões. Fonte: O autor (2019)



Figura 16 - Imagem da clivagem do ácido esteárico com a temperatura do fluido frio a 10°C. Fonte: O autor (2019).

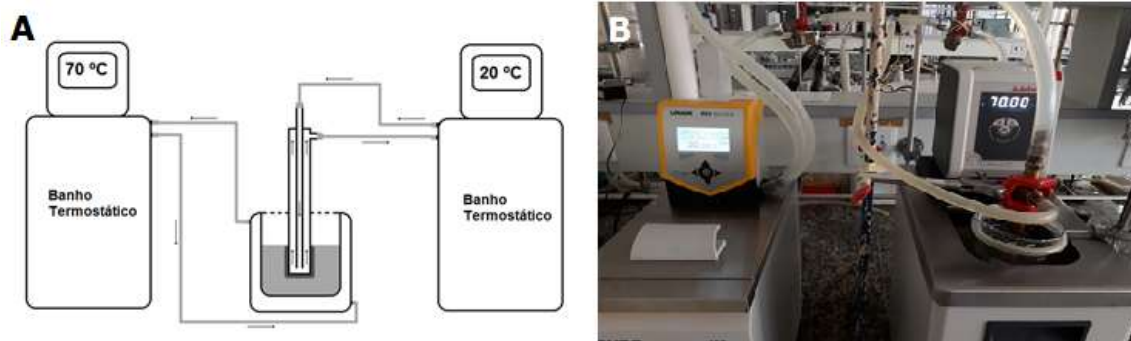
Quando todas as temperaturas estão estabilizadas, o dedo frio é mergulhado até atingir o fundo do béquer, em torno de 56,5 mm, a figura TA mostra o esquema do experimento. O dedo frio permanece dentro do fundido por 5 segundos cronometrados, quando o tempo expira o aparato é retirado esperando. Espera-se meio minuto para que haja a aferição do diâmetro da camada cristalizada para que todo o líquido na superfície solidifique. A aferição é feita por um paquímetro digital Digimess em três pontos, isso se deve a base ficar mais larga que o topo, desta maneira a média entre elas representa o diâmetro de um cilindro formado no dedo frio.

Esse valor é dividido pela metade e, assim, calculado o valor da espessura formada da camada junto com o raio externo do aparato dedo frio, Equação 40. A Figura 18A e B apresenta o esquema do experimento e a Figura 19 o local das medidas retiradas e o formato da camada cristalizada no dedo frio.



Figura 17 – Dedo frio utilizado no experimento. Fonte: O autor (2019).

Posteriormente, a camada formada é vista no microscópio Olympus BX60, na lente Olympus UPlandF1 10x com luz refletida, capturando as imagens com escala pela câmera Moticam. Depois é retirada a camada cristalizada da superfície do dedo frio, desta maneira conduziu os mesmos procedimentos anteriores para os tempos de residência do aparato dentro do fundido em 10 s, 30 s, 1 min, 2, 3, 5, 10, 20 e 30 min.



18– (A) esquema do experimento com o aparato dedo frio. (B) foto do aparato experimental. Fonte: O autor (2019).

A equação 41 apresenta o cálculo da espessura de MMF cristalizado a partir do diâmetro medido.

$$r_{sl} = \frac{D_m - D_e}{2} \quad (41)$$

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

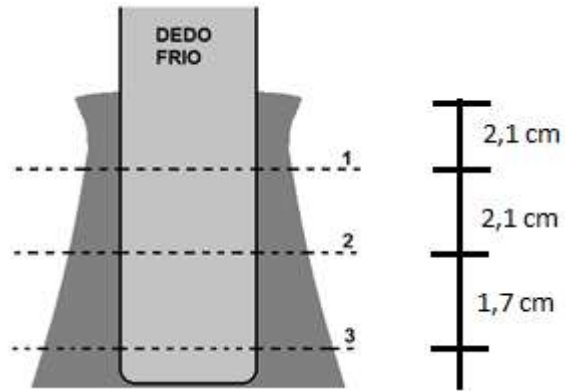


Figura 19 - Indicação da altura da camada e áreas das medidas com paquímetro. Fonte: O autor (2019)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os gráficos do segundo aquecimento e resfriamento gerados pela calorimetria diferencial para o ácido esteárico e mirístico pela central analítica estão nas figuras a seguir:

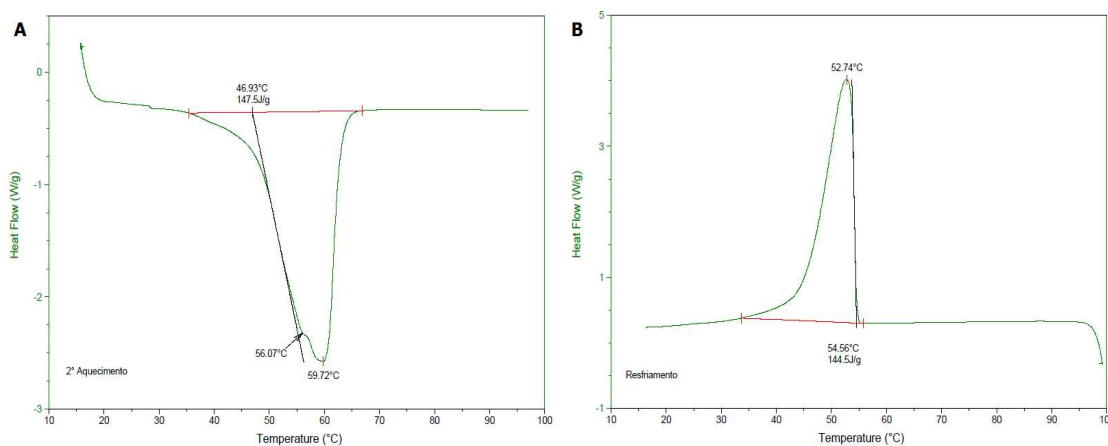


Figura 20 – Resultados da análise do DSC para o ácido esteárico sendo (A) o segundo aquecimento e (B) o resfriamento, ambas com taxa de 10 °C/min. Fonte: O autor (2019)

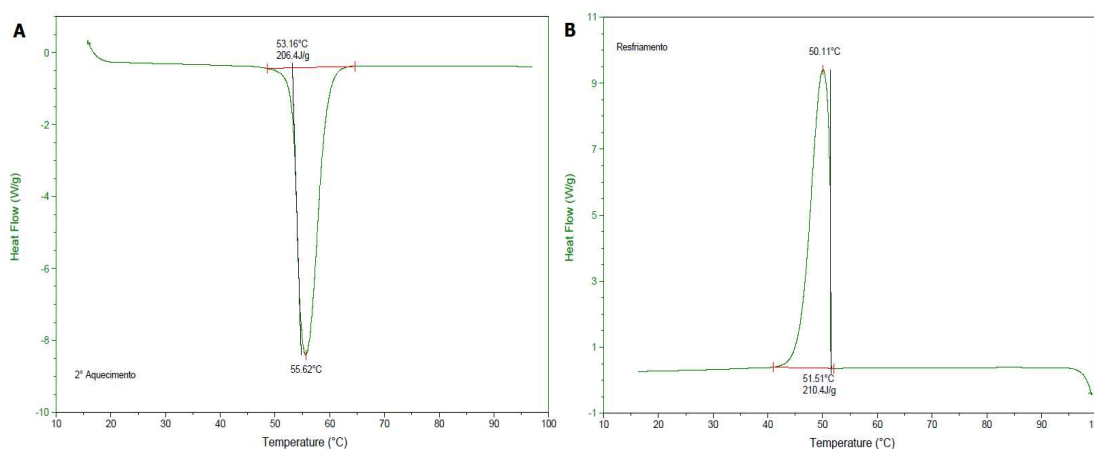


Figura 21 - Resultados da análise do DSC para o ácido mirístico sendo (A) o segundo aquecimento e (B) o resfriamento, ambas com taxa de 10 °C/min. Fonte: O autor (2019)

Como já mencionado na revisão, a temperatura de mudança de fase será a dos picos das curvas, pois ambas as substâncias têm pureza inferior a 99,9 %. Analisando as temperaturas dadas nos picos de aquecimento e resfriamento para a mesma substância, os valores possuem uma diferença menor que 20 %, logo não isso não é caracterizado como sub resfriamento e sim erro da medida do equipamento (SHAWE et al., 2000). O maior valor deve ser escolhido como a temperatura de mudança de fase sendo 59,72 e 56,62 °C para o ácido esteárico e mirístico respectivamente. A partir da definição dessa temperatura é calculada a entalpia de mudança de fase: 147,5 J/g para o esteárico e 206,4 J/g para o mirístico.

Na Figura 20A, nota-se que existe um segundo pico evidenciado pela seta. De acordo com Shawe *et al.*(2000) ele está representa a decomposição de um material orgânico presente na mistura, como o ácido esteárico só se decompõem a 236,33 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min (MATOS, 2012) essa decomposição deve ser da impureza presente no material.

5.2. DEDO FRIO

5.2.1. – ÁCIDO ESTEÁRICO

Os primeiros experimentos foram feitos com o ácido esteárico, com a temperatura do fluido refrigerante foi fixada em 50°C. Esse valor foi escolhido devido estar próximo ao início da temperatura de fusão e não ter formado uma película de solido na superfície do fundido em contato com o ar. Tanto o resultado da simulação como do experimento estão na tabela a seguir e na Figura 22, a qual foi plotado a espessura dada pelo experimento e simulação para a comparação. A diferença percentual foi calculada pelo módulo da diferença das espessuras experimental e simulada dividido pela espessura simulada.

Tabela 4–Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 50°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	15,72	15,79	15,8	15,77	0,34	0,316	-5,67%
0,1667	15,99	16,03	16,08	16,03	0,47	0,43	-7,86%
0,5	16,49	16,54	16,56	16,53	0,72	0,684	-4,34%
1	16,81	16,93	17,07	16,94	0,92	0,887	-3,41%
2	17,16	17,46	17,53	17,38	1,14	1,105	-3,21%
3	17,23	17,46	17,73	17,47	1,19	1,225	3,23%
5	17,55	17,62	17,92	17,70	1,30	1,348	3,83%
10	17,6	17,84	18,17	17,87	1,39	1,439	3,90%
20	17,61	18,21	18,28	18,03	1,47	1,458	-0,59%
30	17,82	18,25	18,26	18,11	1,51	1,458	-3,12%

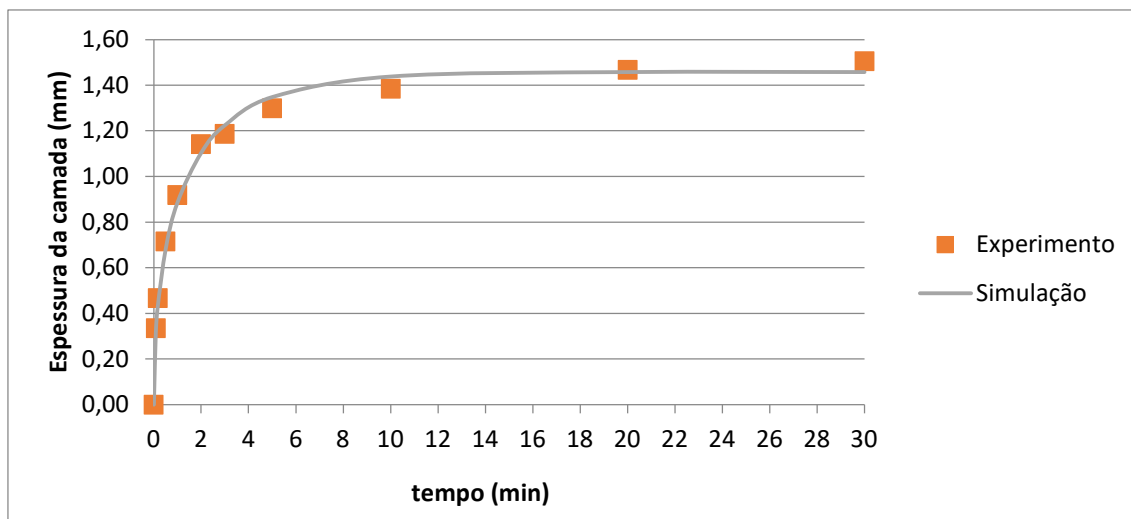


Figura 22– Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 50°C. Fonte: O autor (2020)

Analisando os dados, juntamente com a diferença percentual, percebemos que a diferença não ultrapassa os 8%, valor este menor que o considerado bom na revisão bibliográfica (30%). Com a comparação das medidas retiradas pelo experimento e pela simulação, é notável que ela representa bem a realidade. A diferença dos valores está no fato do experimento possuir alguns erros como: aferição do diâmetro, tempo de retirada do dedo frio imerso do fundido não ser instantânea, clivagem do material que faz o material não ficar aderido à superfície do dedo frio. Com esse primeiro experimento, os próximos foram feitos até cinco minutos. Para a temperatura do fluido refrigerante a 15°C, a Tabela 5 e a Figura 23 foram produzidas.

Tabela 5 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 15°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	16,52	16,65	16,73	16,63	0,77	0,774	0,95%
0,1667	17,01	17,2	17,36	17,19	1,05	1,025	-1,95%
0,5	18,05	18,32	18,41	18,26	1,58	1,635	3,36%
1	18,99	19,12	19,18	19,10	2,00	2,184	8,50%
2	20,62	20,78	20,84	20,75	2,82	2,87	1,63%
3	21,05	21,58	22,01	21,55	3,22	3,32	2,91%
5	21,19	22,47	23,7	22,45	3,68	3,93	6,45%
10	23,39	23,87	24,31	23,86	4,38	4,73	7,43%
20	24,39	24,69	25,69	24,92	4,91	5,33	7,85%
30	25,09	25,49	26,77	25,78	5,34	5,53	3,41%

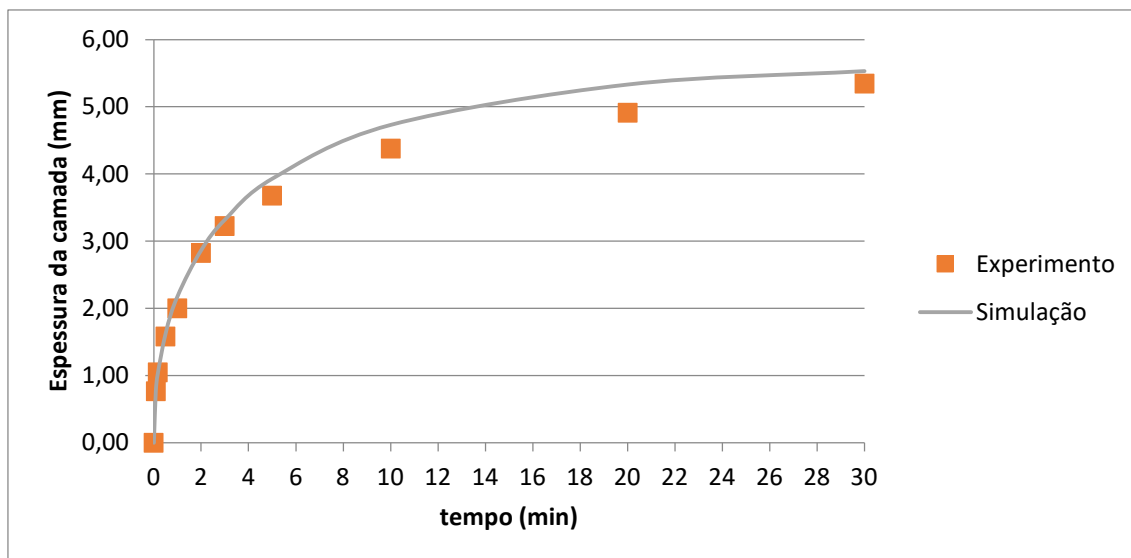


Figura 23 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 15°C. Fonte: O autor (2020)

Para a temperatura de 15°C a diferença percentual ficou menor que 9%, revelando que a modelagem representa bem o experimental. Para as demais temperaturas do fluido frio, as medidas e simulações estão apresentadas a seguir:

- Fluido frio a 20°C

Tabela 6 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 20°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	16,31	16,43	16,44	16,39	0,65	0,72	11,34%
0,1667	16,65	16,82	16,88	16,78	0,84	0,958	13,82%
0,5	17,67	17,81	17,83	17,77	1,34	1,532	14,76%
1	18,58	18,82	18,98	18,79	1,85	2,045	10,74%
2	19,68	20	20,21	19,96	2,43	2,68	10,21%
3	20,66	20,93	21,1	20,90	2,90	3,1	6,96%
5	21,39	22	22,42	21,94	3,42	3,65	6,78%
10	22,75	23,8	24,31	23,62	4,26	4,36	2,35%
20	24,1	25,17	26	25,09	5,00	4,88	-2,30%
30	24,62	25,69	26,63	25,65	5,27	5,03	-4,61%

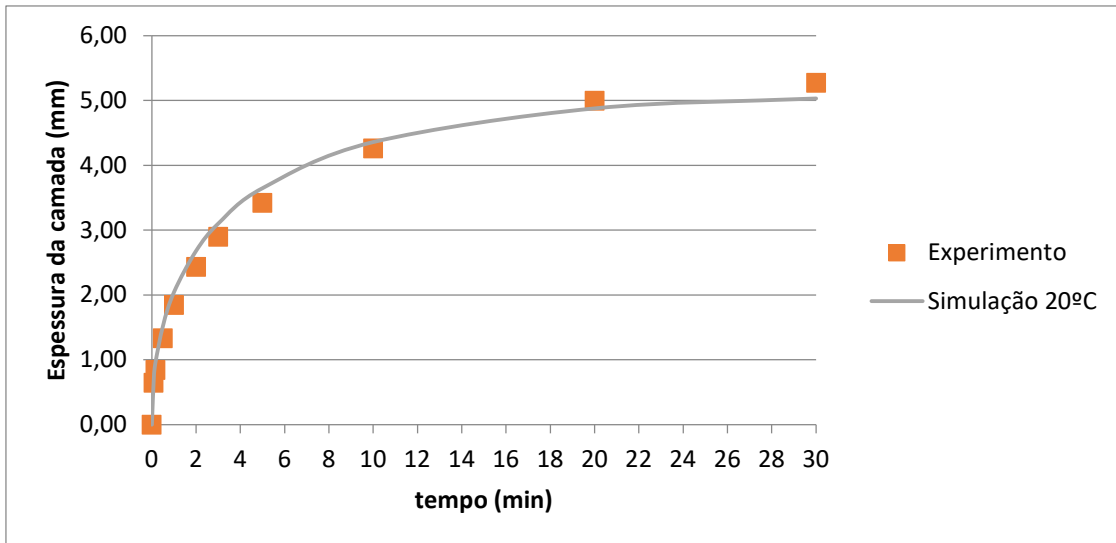


Figura 24 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 20°C. Fonte: O autor (2020)

- Fluido frio a 30°C

Tabela 7 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 30°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	16,2	16,32	16,36	16,29	0,60	0,606	1,56%
0,1667	16,6	16,69	16,74	16,68	0,79	0,813	3,13%
0,5	17,45	17,6	17,7	17,58	1,24	1,304	5,02%
1	18,3	18,46	18,52	18,43	1,66	1,736	4,37%
2	19,45	19,81	19,68	19,65	2,27	2,261	-0,54%
3	20,15	20,24	20,43	20,27	2,59	2,6	0,52%
5	20,99	21,35	21,47	21,27	3,09	3,03	-1,78%
10	21,31	22,52	23,37	22,40	3,65	3,56	-2,47%
20	21,47	22,77	24,61	22,95	3,93	3,88	-1,15%
30	22,06	23,09	24,98	23,38	4,14	3,96	-4,31%

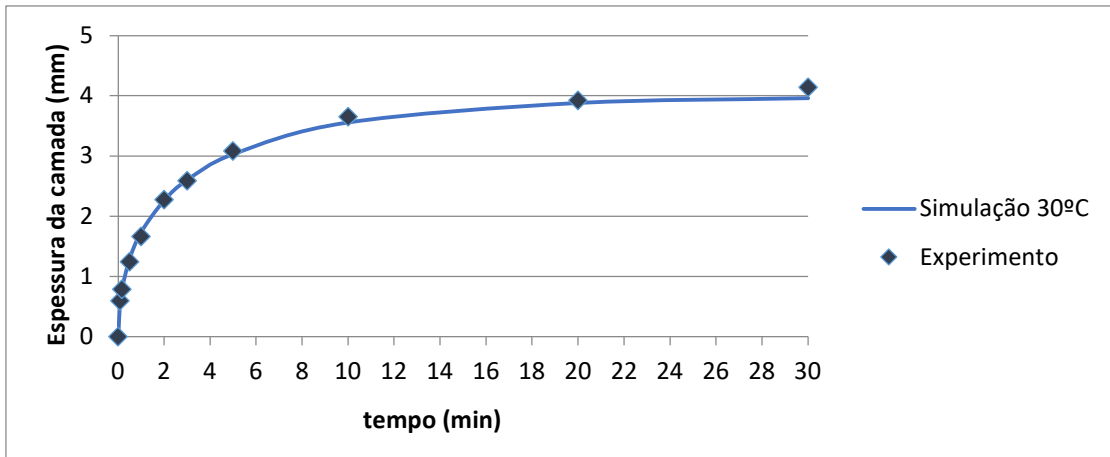


Figura 25 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 30°C. Fonte: O autor (2020).

- Fluido frio a 40°C

Tabela 8 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 40°C e ácido esteárico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	15,98	16,11	16,15	16,08	0,49	0,476	-2,86%
0,1667	16,23	16,45	16,5	16,39	0,65	0,645	-0,26%
0,5	17,09	17,27	17,3	17,22	1,06	1,035	-2,36%
1	17,74	17,95	18	17,90	1,40	1,369	-2,10%
2	18,43	18,81	19,01	18,75	1,83	1,761	-3,51%
3	18,87	19,32	19,55	19,25	2,07	2,004	-3,34%
5	19,24	20,04	20,33	19,87	2,39	2,297	-3,69%
10	20,23	20,63	21,05	20,64	2,77	2,61	-5,72%
20	20,41	21,01	21,38	20,93	2,92	2,76	-5,37%
30	20,42	21,15	21,62	21,06	2,98	2,78	-6,76%

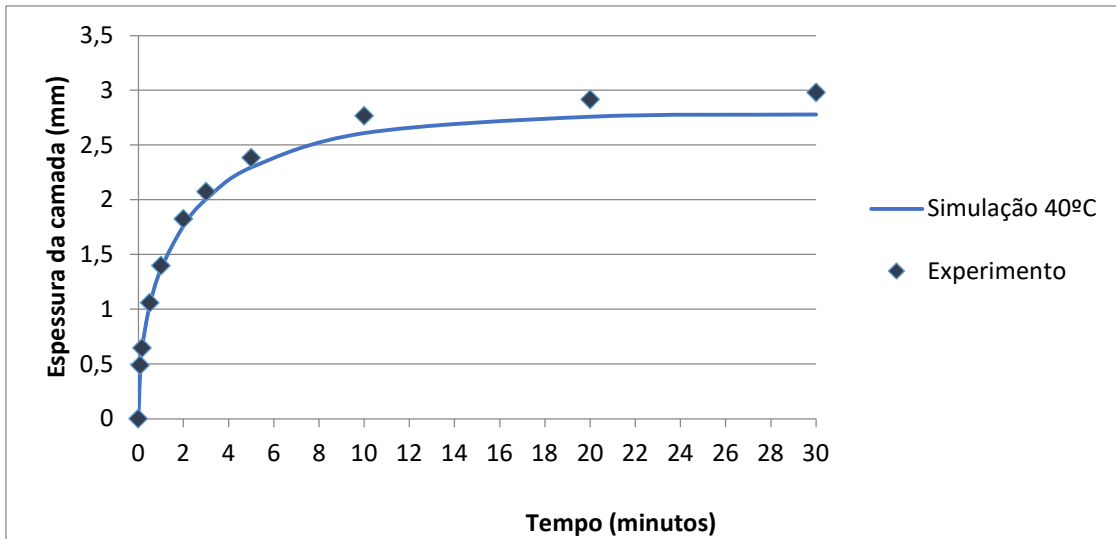


Figura 26 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 40°C. Fonte: O autor (2020).

Todos as diferenças percentuais não ultrapassaram 15%. Plotando todas as simulações em um único gráfico, Figura 27. Essa mostra que quanto mais baixa a temperatura em relação a de fusão maior a velocidade de crescimento do cristal e maior a espessura da camada cristalizada.

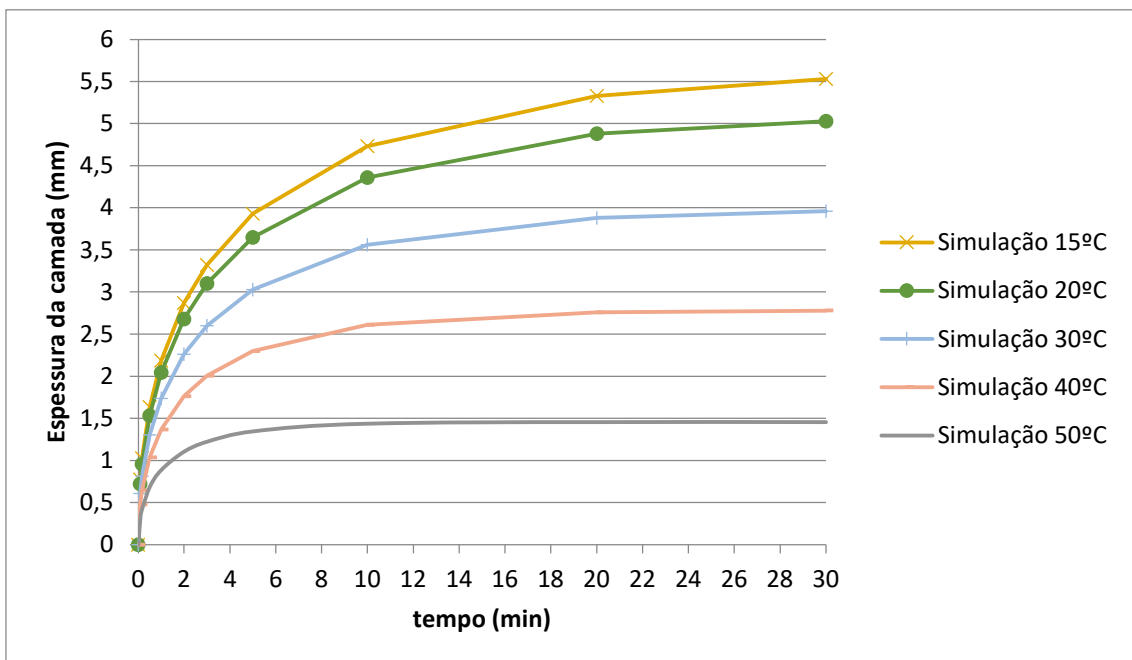


Figura 27 - Espessuras da camada cristalizada para ácido esteárico dada pelas simulações em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 15, 20, 30, 40 e 50°C. Fonte: O autor (2020).

A Figura 28 mostra os resultados das simulações para as resistências para transporte de calor e Q_{DF} para todas as temperaturas do fluido frio na parte experimental.

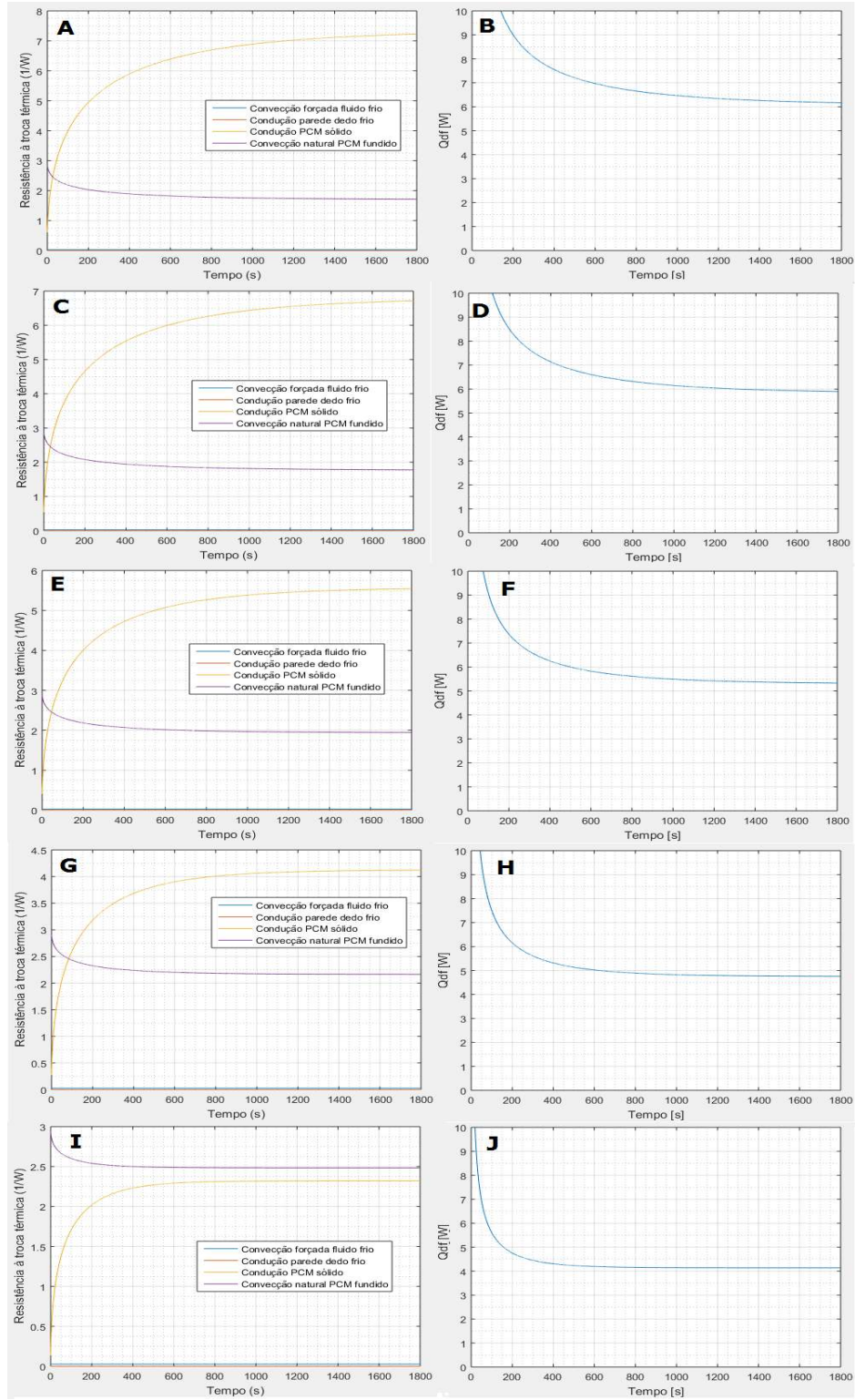


Figura 28 - Simulação para ácido esteárico: (A) resistências à troca térmica a 15°C; (B) taxa de transferência de calor a 15°C; (C) resistências à troca térmica a 20°C; (D) taxa de transferência de calor a 20°C; (E) resistências à troca térmica a 30°C; (F) taxa de transferência de calor a 30°C; (G) resistências à troca térmica a 40°C; (H) taxa de transferência de calor a 40°C; (I) resistências à troca térmica a 50°C; (J) taxa de transferência de calor a 50°C

Fonte: O autor (2020).

Nas figuras que mostram as resistências (Figura 28A, C, E, G, I) observa que a resistência ao transporte de calor por condução na camada cristalina cresce rapidamente e possui comportamento similar ao crescimento da espessura, sendo que quanto menor a diferença da temperatura do fundido e do fluido frio menor a resistência. Outra observação é que a resistência à convecção natural do PCM fundido diminui ao longo do tempo, porque a área superficial da camada cristalina aumenta com a espessura, devido à forma cilíndrica da camada. Já as resistências por condução da parede do dedo frio e por convecção forçada no fluido de resfriamento são desprezíveis em relação às duas anteriores.

As Figura 28B, D, F, H, J mostram as taxas de transferência de calor em diferentes temperaturas de fluido frio. As características do comportamento são iguais para todas as diferenças de temperatura: a taxa decresce rapidamente nos momentos iniciais por causa do aumento da resistência à condução do PCM, mesmo com a redução da resistência à convecção natural, com isso há a redução a troca térmica e a cristalização. Quando a resistência à condução do PCM (r_3) for baixa, o valor de \dot{Q}_{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, para temperatura de 20°C, no instante 5 s, \dot{Q}_b é igual a 3,7 W, enquanto que \dot{Q}_{DF} é igual a 82,17 W, podendo-se considerar \dot{Q}_b desprezível. Já no instante 1600 s, inversamente, o valor de \dot{Q}_{DF} é apenas 5,98 W e o valor de \dot{Q}_B é 5,77 W, portanto \dot{Q}_B deixa de ser desprezível.

5.2.2. – ÁCIDO MIRÍSTICO

Foram feitos os mesmos procedimentos para o ácido esteárico. A única diferença era que a temperatura mais baixa do fluido frio foi 10°C, pois o ácido não apresentou clivagens visíveis nos experimentos. Para cada experimento realizado foi construída uma tabela com os resultados e um gráfico para a observação do crescimento da camada cristalina.

- Fluido frio a 10°C

Tabela 9 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 10°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	16,38	16,49	16,62	16,50	0,70	0,787	12,70%
0,1667	16,86	16,94	17,08	16,96	0,93	1,025	10,22%
0,5	18,04	18,15	18,2	18,13	1,52	1,605	5,94%
1	18,89	19,04	19,19	19,04	1,97	2,121	7,66%
2	20,23	20,48	20,6	20,44	2,67	2,75	3,06%
3	21,11	21,38	21,7	21,40	3,15	3,15	0,05%
5	21,6	22,49	22,76	22,28	3,59	3,67	2,18%
10	23,08	23,67	24,3	23,68	4,29	4,3	0,19%
20	23,2	24,8	25,3	24,43	4,67	4,69	0,50%
30	24,05	25,02	25,54	24,87	4,89	4,78	-2,15%

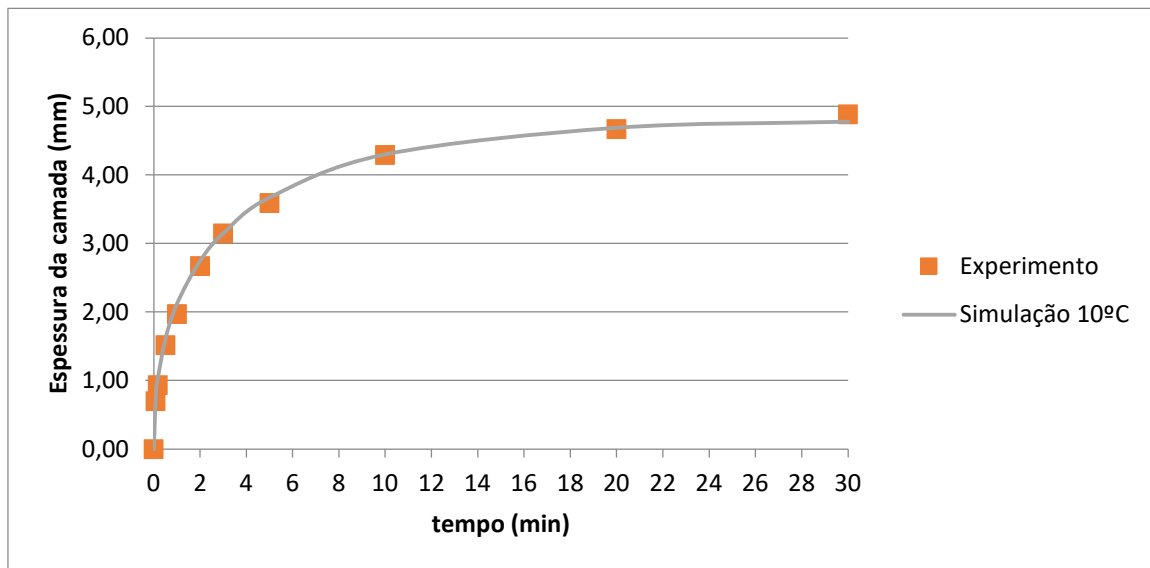


Figura 29 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 10°C. Fonte: O autor (2020).

- Fluido frio a 20°C

Tabela 10 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 20°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	16,23	16,32	16,45	16,33	0,62	0,676	9,62%
0,1667	16,65	16,74	16,83	16,74	0,82	0,89	8,54%
0,5	17,59	17,75	17,85	17,73	1,32	1,401	6,54%
1	18,5	18,56	18,73	18,60	1,75	1,847	5,64%
2	19,03	19,32	19,59	19,31	2,11	2,38	12,97%
3	19,38	20,33	21,07	20,26	2,58	2,72	5,43%
5	20,81	21,21	21,77	21,26	3,08	3,13	1,57%
10	21,71	22,54	23,13	22,46	3,68	3,6	-2,17%
20	21,89	23,33	24,22	23,15	4,02	3,85	-4,31%
30	22,19	23,63	24,66	23,49	4,20	3,9	-7,07%

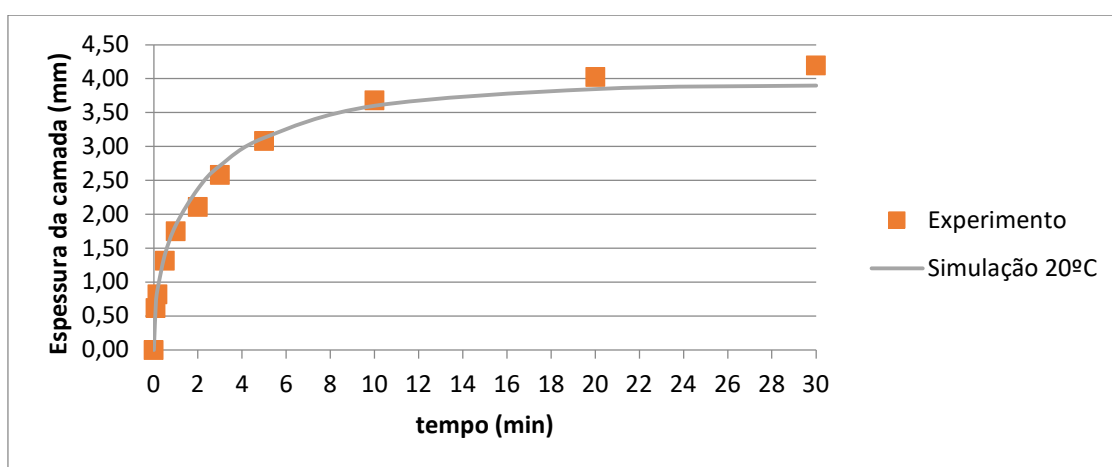


Figura 30 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 20°C. Fonte: O autor (2020).

- Fluido frio a 30°C

Tabela 11 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 30°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	16,24	16,25	16,27	16,25	0,58	0,556	-3,58%
0,1667	16,49	16,56	16,62	16,56	0,73	0,739	1,46%
0,5	17,25	17,43	17,48	17,39	1,14	1,167	2,07%
1	17,84	18,12	18,18	18,05	1,47	1,531	3,91%
2	18,6	18,89	19,04	18,84	1,87	1,953	4,35%
3	18,97	19,23	19,38	19,19	2,05	2,21	7,98%
5	19,47	19,9	20,21	19,86	2,38	2,51	5,46%
10	20,3	20,86	21,33	20,83	2,87	2,82	-1,57%
20	20,47	21,07	22,04	21,19	3,05	2,94	-3,50%
30	20,61	21,12	22,21	21,31	3,11	2,96	-4,72%

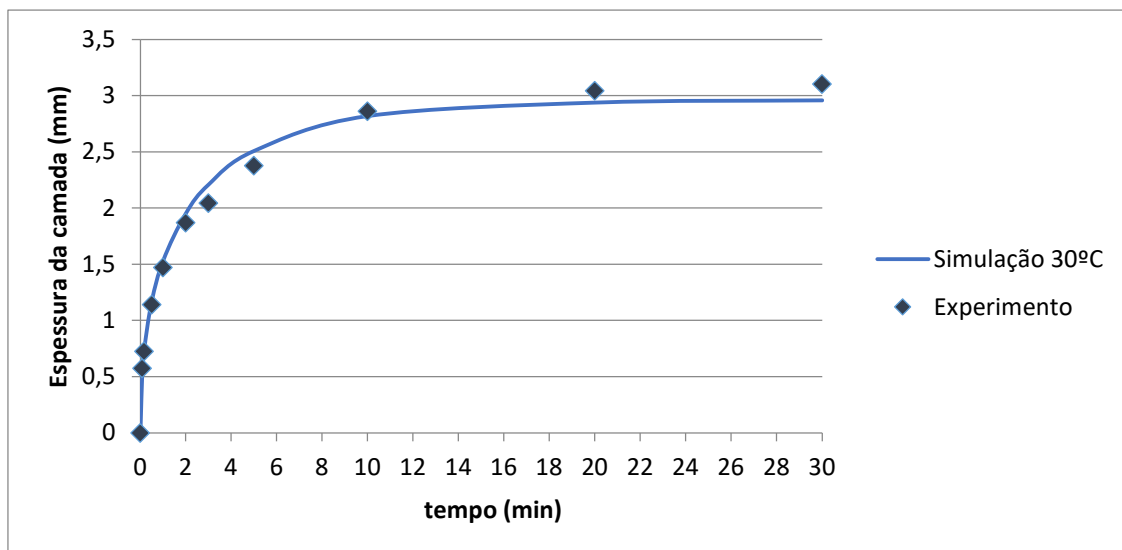


Figura 31 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 30°C. Fonte: O autor (2020).

- Fluido frio a 40°C

Tabela 12 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 40°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	15,93	16,03	16,12	16,03	0,46	0,419	-9,57%
0,1667	16,14	16,23	16,29	16,22	0,56	0,563	0,54%
0,5	16,7	16,8	16,88	16,79	0,85	0,886	4,65%
1	17,03	17,23	17,33	17,20	1,05	1,149	9,60%
2	17,56	17,7	17,89	17,72	1,31	1,435	9,68%
3	17,79	18,02	18,12	17,98	1,44	1,596	10,96%
5	17,97	18,43	18,57	18,32	1,61	1,767	9,64%
10	18,36	18,67	18,93	18,65	1,78	1,902	7,05%
20	18,35	18,66	19,39	18,80	1,85	1,935	4,59%
30	18,84	18,85	19,16	18,95	1,93	1,936	0,57%

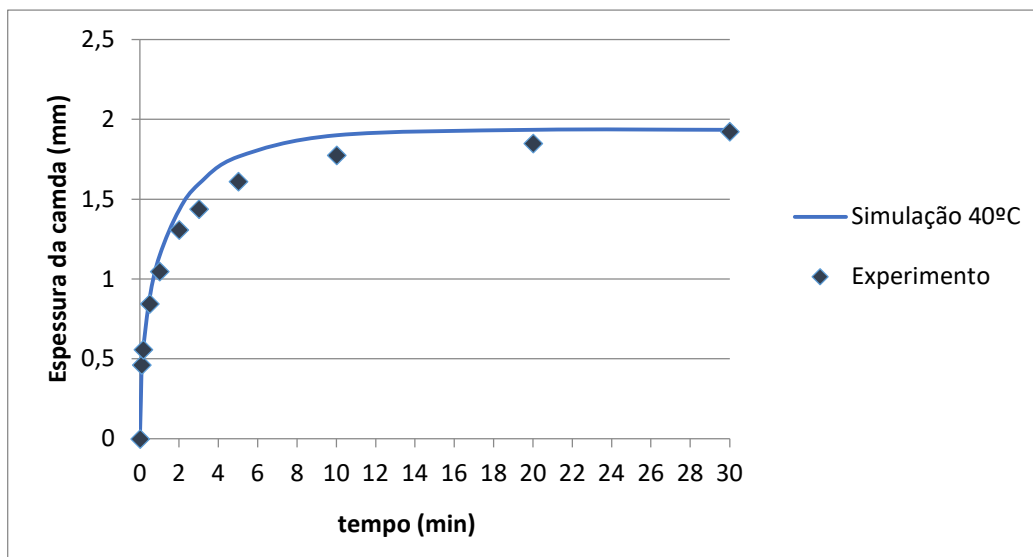
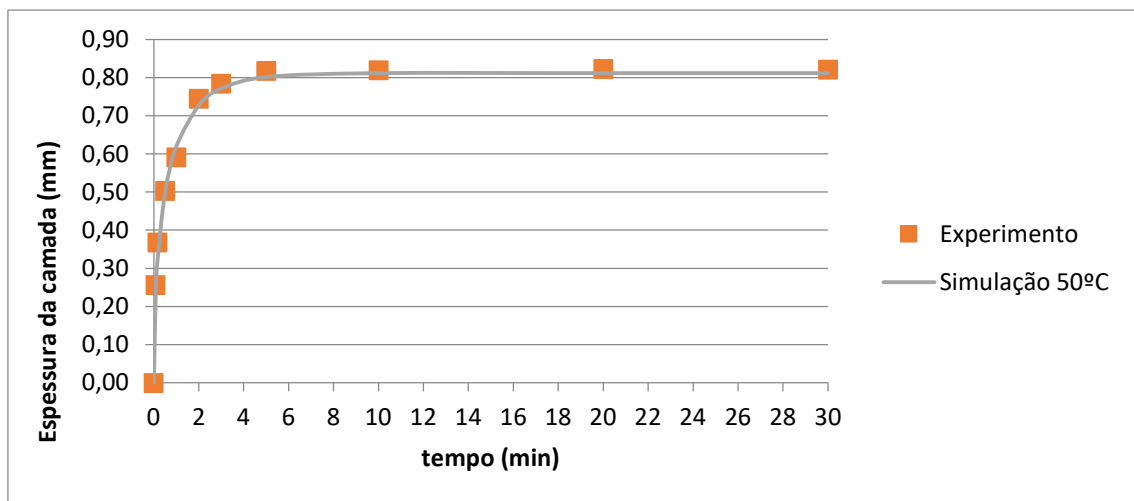


Figura 32 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico, tanto por simulação como por experimento, em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 40°C. Fonte: O autor (2020).

- Fluido frio a 50°C

Tabela 13 - Dados compilados dos diâmetros aferidos durante o experimento com aparato dedo frio e a simulação dele utilizando a temperatura de fluido refrigerante igual a 50°C e ácido mirístico. Fonte: O autor (2020)

t (min)	Diâmetro 1 (mm)	Diâmetro 2 (mm)	Diâmetro 3 (mm)	Média Diâmetros (mm)	Espessura Bruta (mm)	Simulação	Diferença
0	15,1	15,1	15,1	15,1	0,00	0	0,00%
0,08333	15,54	15,62	15,68	15,61	0,26	0,242	-5,71%
0,1667	15,76	15,87	15,88	15,84	0,37	0,326	-11,49%
0,5	16,03	16,09	16,2	16,11	0,50	0,499	-0,86%
1	16,15	16,2	16,5	16,28	0,59	0,62	4,79%
2	16,3	16,65	16,82	16,59	0,75	0,727	-2,42%
3	16,47	16,51	17,03	16,67	0,79	0,772	-1,66%
5	16,48	16,55	17,18	16,74	0,82	0,802	-2,00%
10	16,49	16,54	17,19	16,74	0,82	0,812	-0,98%
20	16,48	16,56	17,2	16,75	0,82	0,812	-1,38%
30	16,49	16,55	17,19	16,74	0,82	0,812	-1,18%



- Compilados de todas simulações

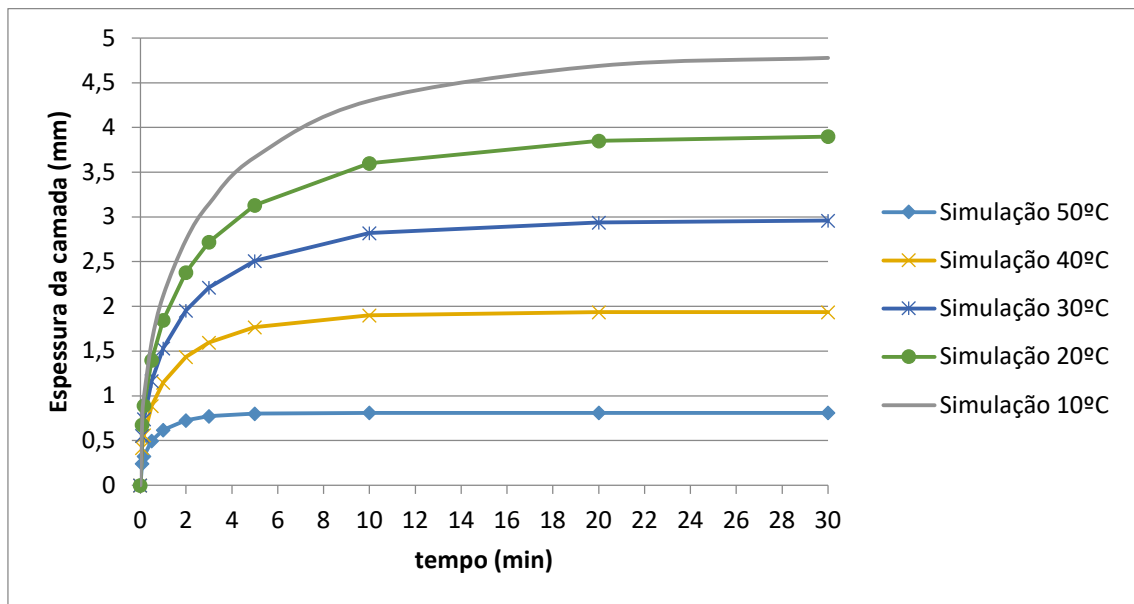


Figura 33 - Espessuras da camada cristalizada para ácido mirístico dada pelas simulações em relação ao tempo utilizando fluido refrigerante a 10, 20, 30, 40 e 50°C. Fonte: O autor (2020).

Os experimentos do ácido mirístico foram bem parecidos com o do esteárico, eles apresentaram diferença percentual menor que 13%, revelando que a modelagem se adequou a outro material puro. A Figura 28 mostra os resultados das simulações para as resistências para transporte de calor e Q_{DF} para todas as temperaturas do fluido frio na parte experimental.

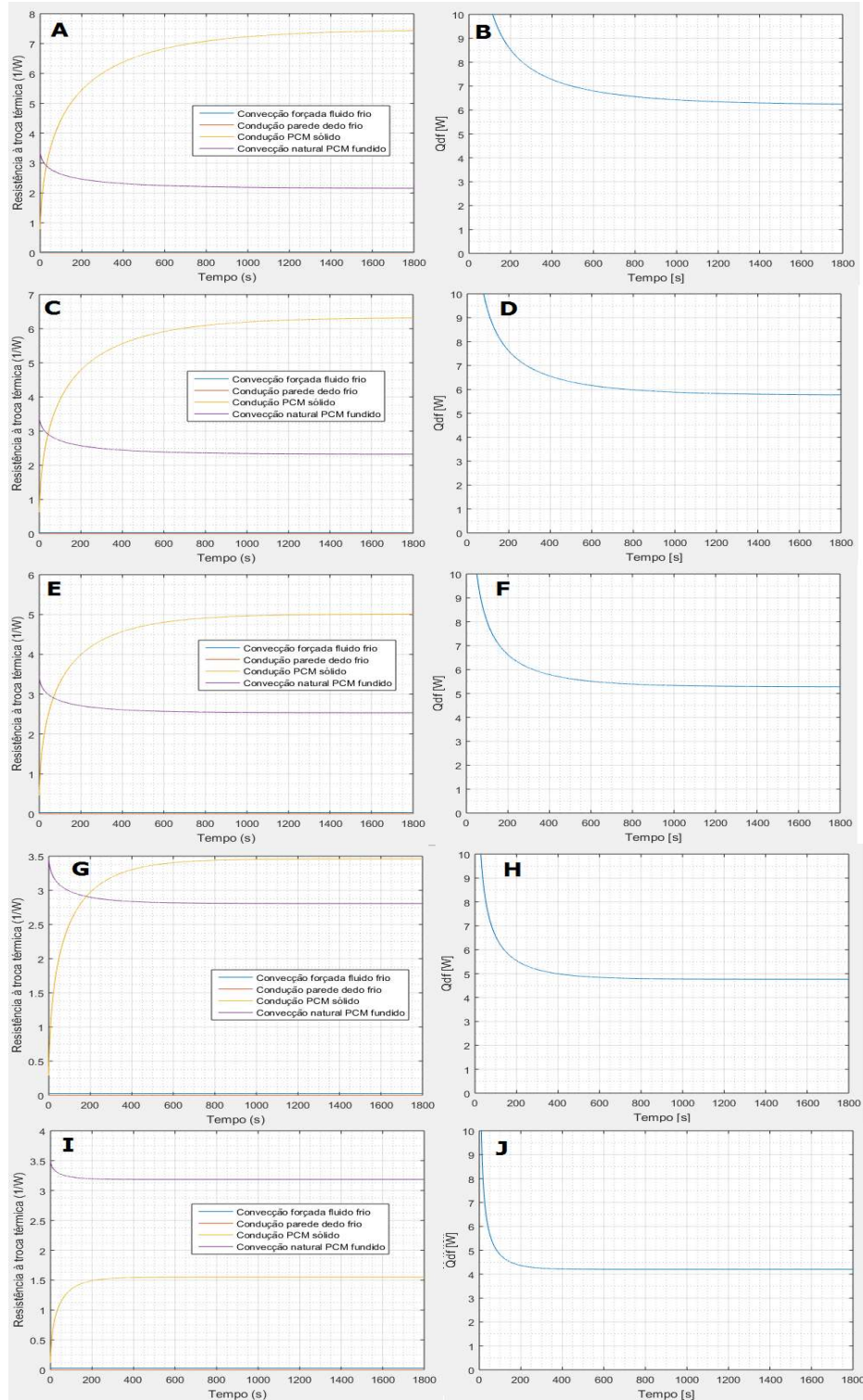


Figura 34 - Simulação para ácido mirístico: (A) resistências à troca térmica a 10°C; (B) taxa de transferência de calor a 10°C; (C) resistências à troca térmica a 20°C; (D) taxa de transferência de calor a 20°C; (E) resistências à troca térmica a 30°C; (F) taxa de transferência de calor a 30°C; (G) resistências à troca térmica a 40°C; (H) taxa de transferência de calor a 40°C; (I) resistências à troca térmica a 50°C; (J) taxa de transferência de calor a 50°C.

Fonte: O autor (2020).

Pela Figura 34, percebemos os mesmos comportamentos já vistos e analisados com o ácido esteárico: a resistência à convecção natural diminui ao longo do tempo, aumento da resistência por condução na parede na camada cristalizada e as resistências por convecção forçada no fluido de resfriamento e por condução da parede do dedo frio são desprezíveis em relação às duas anteriores.

5.2.3. DIFERENTES TEMPERATURAS DO FUNDIDO

Com a modelagem apresentando bons resultados em comparação ao experimento. Realizou simulações alterando a temperatura do fundido e mantendo a temperatura do fluido refrigerante constante para observar o comportamento da cristalização.

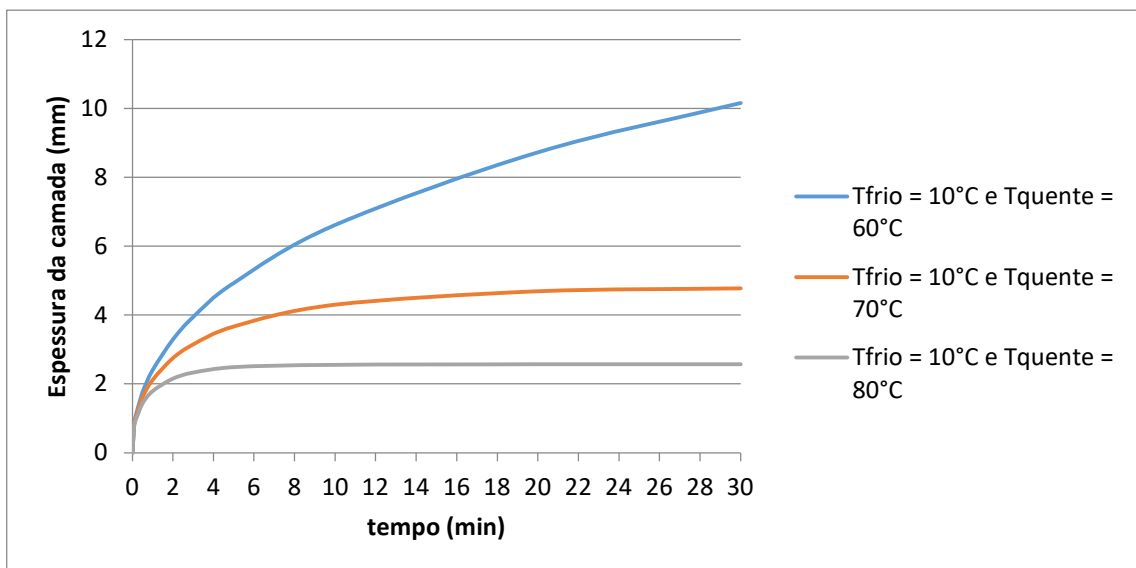


Figura 35 – Simulação para o ácido mirístico mantendo a temperatura do dedo frio (T_{frio}) em 10°C e variando a temperatura do fundido (T_{quente}) em 60, 70 e 80°C . Fonte: O autor (2020).

A Figura 35 exibe o crescimento da camada cristalina para o ácido mirístico com a temperatura do dedo frio fixa em 10°C e somente variando a temperatura do fundido. Nota-se que quanto mais próximo a temperatura do fundido está da temperatura de cristalização mais rápida é o crescimento da camada cristalina.

5.2.4. – MICROSCOPIA ÓTICA

A última etapa foi analisar no microscópio ótico a camada cristalizada no dedo frio para ambos os ácidos. Observando as imagens para o ácido esteárico, percebemos que nas primeiras etapas a camada é lisa com apenas alguns picos, com o passar do tempo o crescimento é mais

caracterizado por ser dendrítico assim como foi previsto na revisão bibliográfica. Outra observação é que é possível ver que o crescimento dos cristais tem formatos de fibras, bem evidente na Figura 37C, sendo que esse crescimento também foi previsto na literatura. A forma dendrítica fica mais evidente quando observamos as imagens do ácido mirístico capturadas no tempo de permanência de 30 minutos. Isso foi previamente esperado, porque quando esse ácido solidificava no béquer ou no dedo frio era mais evidente a olho nu a formação de cristais em forma de agulhas. Não foi posto todas as imagens capturadas em todos os tempos de retirada do dedo frio, porque era pouco evidente a diferença. As imagens escolhidas foram as que mais eram esclarecedoras no ponto de vista morfológico. Também não foi constatado na parte analisada a clivagem dos cristais, isso foi mais a olho nu pelo rompimento da camada do equipamento dedo frio.

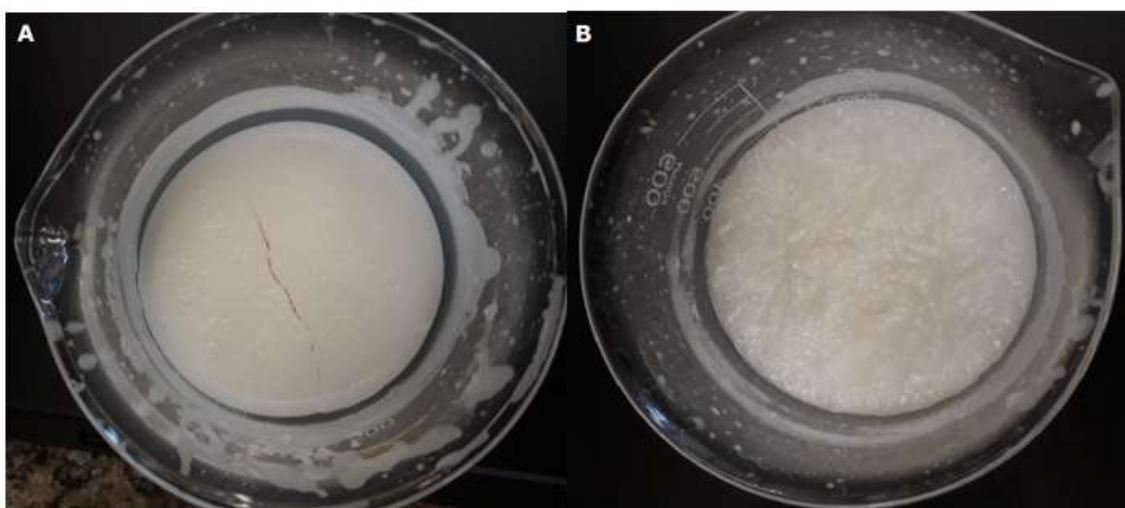


Figura 36 - Fotografia dos ácidos solidificados dentro do béquer (A) ácido esteárico, (B) ácido mirístico. Fonte: o autor (2020)

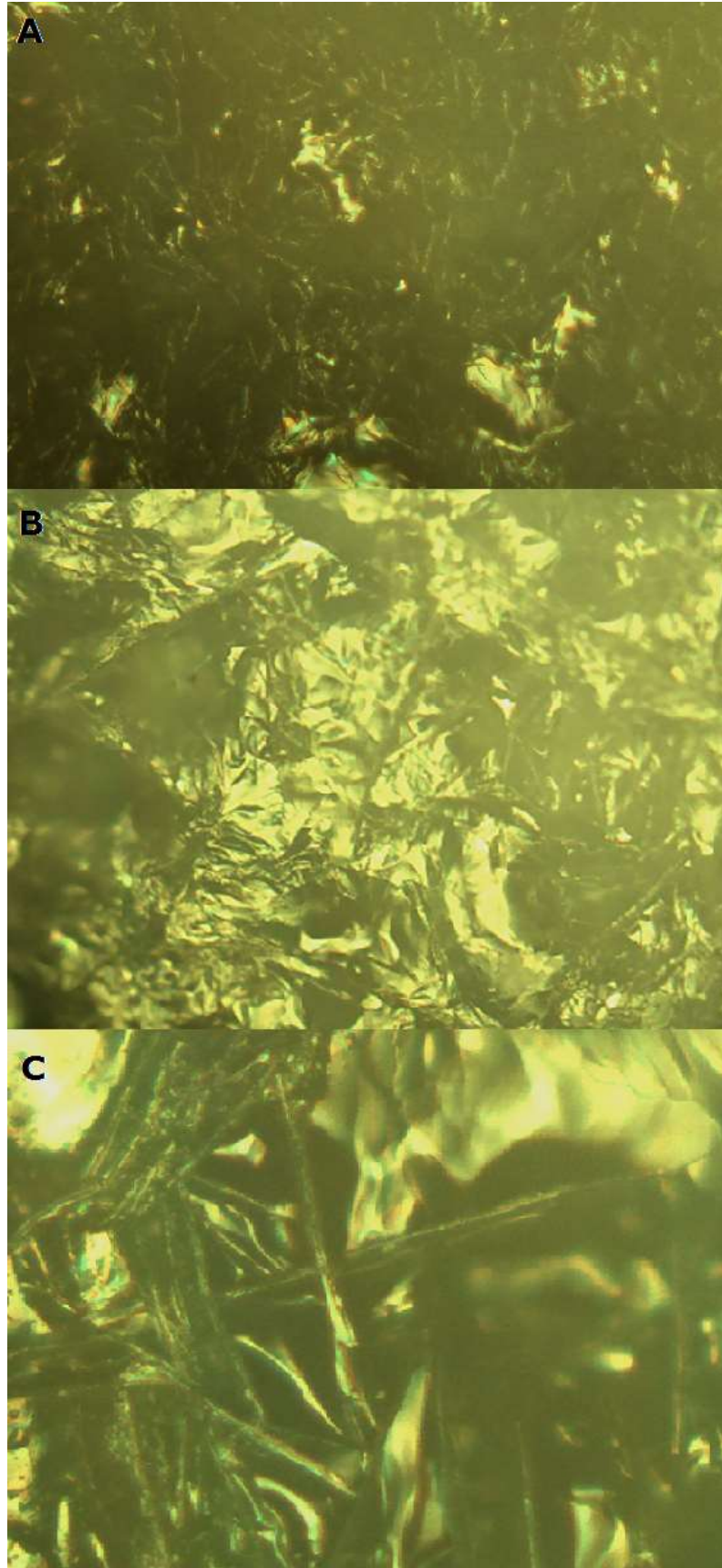


Figura 37 – Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido esteárico no dedo frio a temperatura de 40 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,0833 min, (B) 2 min, (C) 30 min. Fonte: O autor (2020).

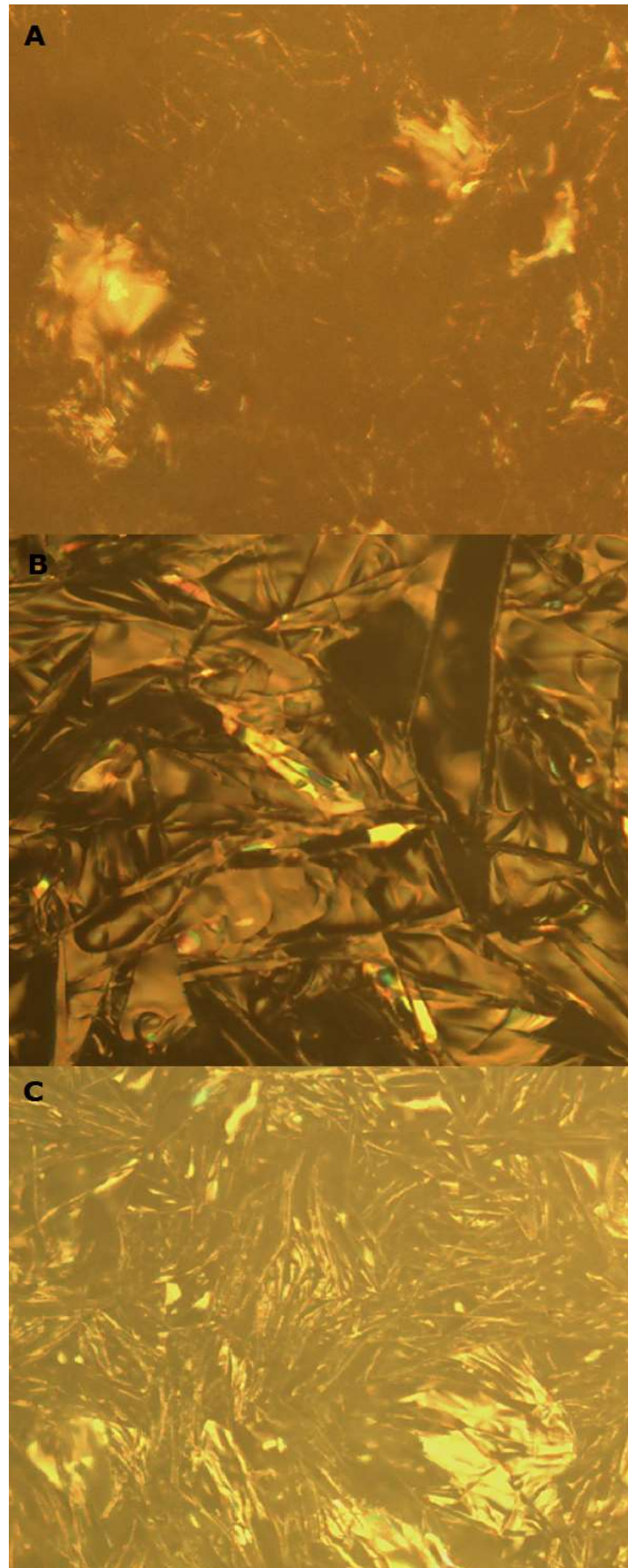


Figura 38 - Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido esteárico no dedo frio a temperatura de 30 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,0833 min, (B) 5 min, (C) 30 min. Fonte: O autor (2020).

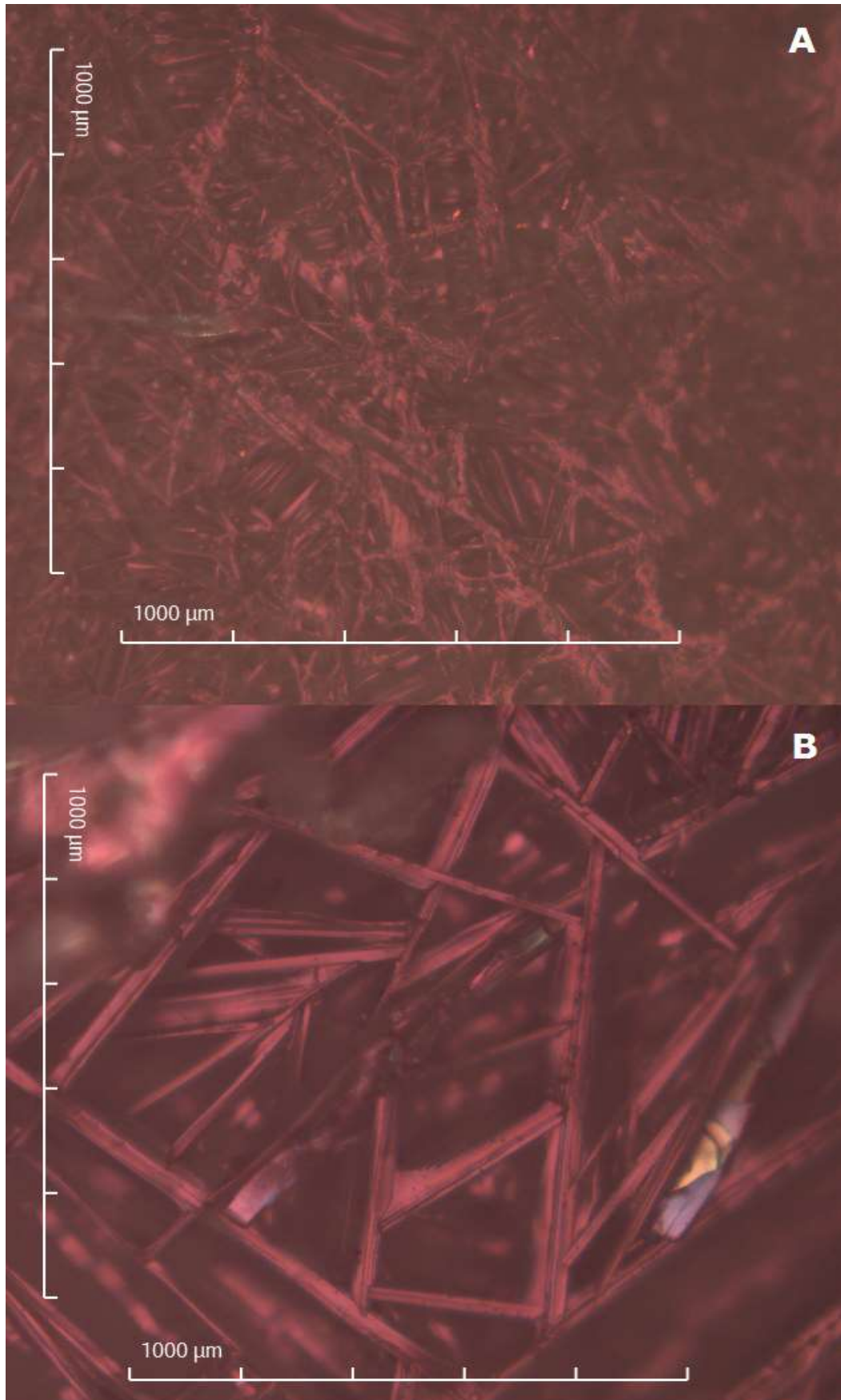


Figura 39 - Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido mirístico no dedo frio a temperatura de 10 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,1667 min, (B) 30 min. Fonte: O autor (2020).

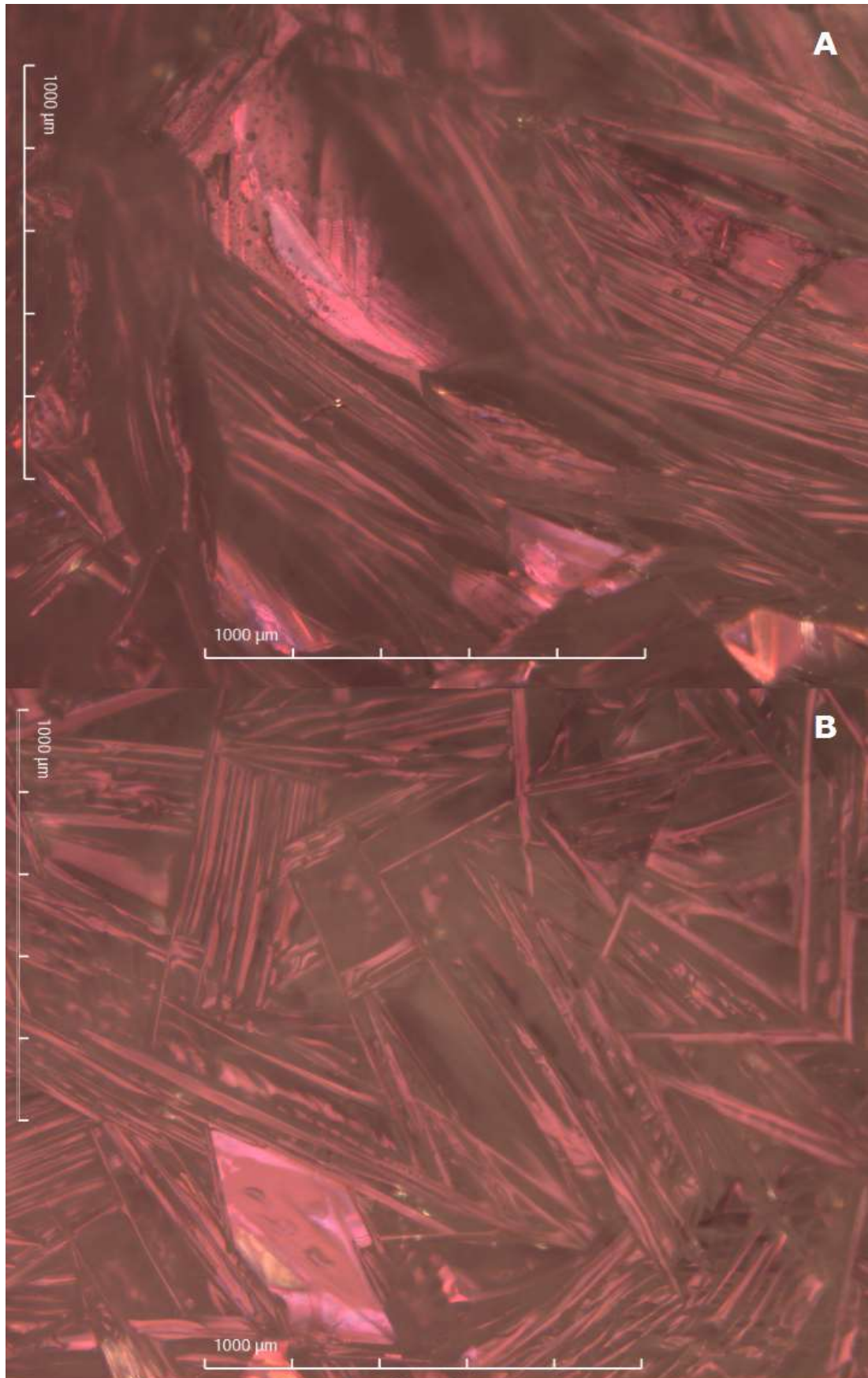


Figura 40 - Fotos capturadas da superfície cristalizada do ácido mirístico no dedo frio a temperatura de 10 °C em relação ao tempo do experimento. (A) 0,1667 min, (B) 30 min. Fonte: O autor (2020).

5.2.5. – EXPERIMENTO AUXILIAR

Um ensaio com agitação mecânica foi realizado a temperatura do fluido fria a 30°C para observar como se comportaria o crescimento da camada cristalina. Foi utilizado um agitador com velocidade de 200 rpm inserido diretamente no fundido. Com as coletas das medidas, verificou-se que desde os primeiros valores de tempo de imersão do dedo frio no fundido a camada cristalina era 30% menor que a simulada, só aumentando essa diferença com o tempo. Também observou que visualmente que fragmentos da camada cristalina desprendia e retornando para o fundido. Sendo assim, a agitação foi descartada para a realização do experimento.

6. CONCLUSÕES

Um método experimental conhecido como dedo frio foi utilizado para medir o crescimento da camada cristalizada sobre ele afim de verificar o quanto um modelo matemático representava o real. Somente a entalpia do material foi medida pelo método DSC, as outras propriedades foram utilizadas da literatura para os ácidos esteárico e mirístico puros, os quais tinha pureza de 98 e 99 % respectivamente segundo os fabricantes.,

Quando comparado os dois métodos, experimental e modelagem, a diferença percentual da medida da camada cristalina não ultrapassou os 20%. Muito menor que apresentados em literatura como uma medida boa, 30%. Com isso a modelagem fornecia como as resistências do experimento e a taxa de transferência de calor se comportavam. Também foi possível comparar como seria o comportamento da cristalização no dedo frio com diferentes temperaturas do fundido. A diferença dos valores pode estar associado aos erros de medida pelo executor do experimento, tempo de residência diferente, escoamento do líquido quando se retira o dedo frio do fundido, a temperatura não se manter constante durante o processo, devido a instabilidade nos banhos termostáticos, também como foi utilizado as características físicas em literatura para o material puro e no experimento eles não eram isso acarreta também em uma certa diferença.

Em relação a microscopia ótica, somente é possível a observação da morfologia do cristal, sendo que quanto maior o tempo de residência do dedo frio no fundido melhor a forma dendritica observada. Porém não é possível tirar medidas de experimentais como a velocidade do crescimento cristalino nem com determinar o tamanho dos cristais em cada tempo de residência. Um método que talvez seria adequado para retirada dessas medidas seria o hotstage.

7. REFERÊNCIAS

ABHAT, A. LOW TEMPERATURE LATENT HEAT THERMAL ENERGY STORAGE: HEAT STORAGE MATERIALS. v. 10, n. 4, p. 313–332, 1983.

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

ANDJELI, S. et al. Spherulitic growth rates and morphology of absorbable poly(p-dioxanone) homopolymer and its copolymer by hot-stage optical microscopy. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 24, p. 3073–3089, 2001.

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.

BECKMANN, W. **Crystallization - Basic concepts and Industrial applications**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

CASTELLÓN, C. et al. Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC - A study of different measurement procedures and their accuracy. **International Journal of Energy Research**, v. 32, p. 1258–1265, 2008.

CHALEEPA, K.; SZEPEŠ, A.; ULRICH, J. Dry fractionation of coconut oil by melt crystallization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 9, p. 1217–1222, 2010.

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.

COSTA, M. C. et al. Solid-Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, p. 30–36, 2007.

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.

FAIR, A. C. et al. 8th World Congress of Chemical Engineering 8th World Congress of Chemical Engineering. n. August, p. 6–7, 2009.

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.

FILHO, L. Avaliação Experimental Do Processo De Carga Para O Armazenamento De Gás Natural Por. n. 3, p. 1–5, 2005.

FUKUI, K. et al. Application of solute distribution theory to melt crystallization of fatty acids. **Chemical Engineering Science**, v. 143, p. 114–121, 2016.

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.

GÜNTHER, E. et al. Enthalpy of phase change materials as a function of temperature: Required accuracy and suitable measurement methods. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 4, p. 1257–1269, 2009.

HARRISON, P. D. et al. Image analysis of palm oil crystallisation as observed by hot stage microscopy. **Journal of Crystal Growth**, v. 444, p. 28–38, 2016.

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.

HOLLAND, R. F.; NIELSEN, J. R. Infrared spectra of single crystals: Part II. Four forms of octadecanoic acid. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 9, p. 436–460, 1 jan. 1962.

KARAIPEKLI, A.; SARI, A. Capric-myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p. 2599–2605, 2008.

KE, H. Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy. **Applied Thermal Engineering**, v. 113, p. 1319–1331, 2017.

KOUSKSOU, T. et al. Paraffin wax mixtures as phase change materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 12, p. 2158–2165, 2010.

LEFEBVRE, D.; HANDAN TEZEL, F. A review of energy storage technologies with a focus on adsorption thermal energy storage processes for heating applications. 2016.

LEWIS, A. et al. **Industrial Crystallization - Fundamentals and Applications**. [s.l.] 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, L. et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 305–317, 2016.

MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th editio ed. [s.l.] The McGraw-Hill Companies, 2008.

MARTÍNEZ-PALAU, M. et al. Isothermal Crystallization Kinetics and Spherulitic Morphology of Poly(4-hidroxybutyric acid-alt-glycolic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, v. 45, n. june, p. 2640–2653, 2007.

MATOS, F. C. DE. **Estudo da decomposição térmica de Ácidos Graxos através da Calorimetria Exploratória Diferencial**. [s.l.: s.n.].

MATRANGA, K. R.; MYERS, A. L.; GLANDT, E. D. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. **Chem. Eng. Sci.**, v. 47, n. 7, p. 1569–1579, 1992.

MENCZEL, J. D. et al. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Chapter 2 - Differential Scanning Calorimetry (DSC)**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2009.

MENON, V. C.; KOMARNENI, S. Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, n. 1, p. 43–58, 1998.

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.

MOTA, J. P. B. et al. Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1259–1270, 1997a.

MOTA, J. P. B. et al. Charge dynamics of a methane adsorption storage system: Intraparticle diffusional effects. **Adsorption**, v. 3, n. 2, p. 117–125, 1997b.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2º edition ed. [s.l.] Elsevier, 2002.

NÝVLT, J.; VEVERKA, F. Scale formation on cooling surfaces in crystallizers. **Crystal Research and Technology**, v. 32, n. 6, p. 773–781, 1997.

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

PARKYNS, N. D.; QUINN, D. F. Natural gas adsorbed on carbon in porosity. **Carbons: Characterization and Applications**, p. 292–296, 1995.

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

PILLAI, K. K.; BRINKWORTH, B. J.; UMMA, S. THE STORAGE OF LOW GRADE THERMAL ENERGY USING PHASE CHANGE MATERIALS. **Appl Energy**, v. 2, p. 205–216, 1976.

PRASAD, P. B. V. Crystal growth of fatty acids from melt: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. **Crystal Research and Technology**, v. 19, n. 12, p. 1549–1552, 1984.

RATHOD, M. K.; BANERJEE, J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 246–258, 2013.

REGIN, A. F.; SOLANKI, S. C.; SAINI, J. S. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 9, p. 2438–2458, 1 dez. 2008.

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.

SARI, A. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, n. 14–15, p. 2100–2107, 2005.

SARI, A.; KARAIPEKLI, A. Fatty acid esters-based composite phase change materials for thermal energy storage in buildings. **Applied Thermal Engineering**, v. 37, p. 208–216, 2012.

SCHOEN, H. M.; GROVE, C. S.; PALERMO, J. A. The early history of crystallization. **Journal of Chemical Education**, v. 33, n. 8, p. 373, 1956.

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.

SMALL, D. M. **The Physical Chemistry of lipids: From Alkanes to Phospholids**. New York: Plenum Press, 1986.

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

STAPLEY, A. G. F. et al. A computational method for extracting crystallization growth and nucleation rate data from hot stage microscope images. **Crystal Growth and Design**, v. 9,

n. 12, p. 5061–5068, 2009.

SWAMY, R. S. N.; PRASAD, P. B. V.; BHAGAVAN RAJU, I. V. K. Growth micromorphology of stearic acid crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 20, n. 6, p. 803–807, 1985.

ULRICH, J.; BIERWIRTH, J.; HENNING, S. **Solid Layer melt crystallization**. [s.l.: s.n.].

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

VITEZ, I. M. et al. The evolution of hot-stage microscopy to aid solid-state characterizations of pharmaceutical solids. **Thermochimica Acta**, v. 324, n. 1–2, p. 187–196, 1998.

WANG, W. et al. Investigation of wax deposition and effective diffusion coefficient in water-in-oil emulsion system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1–13, 28 maio 2018.

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.

YANG, X. D. et al. Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, n. 4, p. 591–601, 2005.

YUAN, Y. et al. Fatty acids as phase change materials: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 482–498, 2014.

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**. [s.l.: s.n.]. 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, T.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T. Grain-based activated carbons for natural gas storage. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1983–1991, 2010.

ZHAO, P. et al. Study on phase diagram of fatty acids mixtures to determine eutectic temperatures and the corresponding mixing proportions. **Applied Energy**, v. 115, p. 483–490, 2014.

ZHENG, Q. R. et al. Development of composite adsorbents and storage vessels for domestically used adsorbed natural gas. **Applied Thermal Engineering**, v. 98, p. 778–785, 2016.

APÊNDICE A – TABELA DE ÁCIDOS GRAXOS E SUAS MISTURAS EUTÉTICAS

A seguir é apresentado as temperaturas de fusão e calor latente de alguns ácidos a partir da literatura.

Ácido Graxo	Temperatura de fusão (°C)	Calor latente de fusão (J/g)
Ácido Caprílico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16,1	144,2
Ácido Cáprico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	29,6	139,8
Ácido Láurico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	42,6	211,6
Ácido Mirístico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	53,8	192
Ácido Palmítico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	61,2	196,1
Ácido Esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	53,8	174,6
Ácido Oleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13,6	138,1

Fonte: adaptado de