



Universidade de Brasília – UnB
Faculdade de Tecnologia – FT
Programa de Pós Graduação em Ciências Mecânicas

CARACTERIZAÇÃO DE BIOPCMS PARA CONTROLE DE DEMANDA TÉRMICA PREDIAL

Autor: Lucas Fernandes de Lima Lira
Orientador: Dr. Antônio Cesar Pinho Brasil Junior

Brasília, DF
2018



Lucas Fernandes de Lima Lira

CARACTERIZAÇÃO DE BIOPCMS PARA CONTROLE DE DEMANDA TÉRMICA PREDIAL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Mecânicas.

Universidade de Brasília – UnB

Faculdade de Tecnologia – FT

Orientador: Dr. Antônio Cesar Pinho Brasil Junior

Brasília, DF

2018

Fernandes de Lima Lira, Lucas

FL768c Caracterização de bioPCMs para controle de demanda térmica predial / Lucas Fernandes de Lima Lira; orientador Antônio Cesar Pinho Brasil Junior. – Brasília, 2018. 116 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências Mecânicas) – Universidade de Brasília, 2018.

1. PCM. 2. BioPCM. 3. Thermal Energy Storage. 4. Heat Transfer. 5. Sustainability. I. Cesa Pinho Brasil Junior, Antônio, orient. II. Título.

Lucas Fernandes de Lima Lira

CARACTERIZAÇÃO DE BIOPCMS PARA CONTROLE DE DEMANDA TÉRMICA PREDIAL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Mecânicas.

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 24 de agosto de 2018:

Dr. Antônio Cesar Pinho Brasil Junior
Orientador - UnB

Dra. Grace Ferreira Ghesti
Avaliadora Externa - UnB

Dr. Claudio José Cavalcante Blanco
Avaliador Externo - UFPA

Dr. Taygoara Felamingo de Oliveira
Avaliador Interno - UnB

Dr. Mario Benjamim Baptista de Siqueira
Avaliador Suplente - UnB

Brasília, DF
2018

Agradecimentos

Agradeço à minha família pelo eterno apoio durante os longos anos de pesquisas e estudos, que se iniciaram muito antes da ideia de um doutorado. À minha esposa, Maísa Martino, por dividir o peso de um processo que exige sacrifícios, pelo companheirismo constante e por dividir esse sonho comigo.

Agradeço ao meu orientador, professor Antônio Brasil, por comprar a ideia do projeto, compartilhar seu conhecimento e me guiar durante tanto tempo, mesmo com tantas outras atribuições.

À equipe do Instituto de Química, da UnB, aos professores Eduardo Xavier e Grace Ghesti, pelas horas dedicadas a experimentos, conselhos e orientações. O apoio foi fundamental não apenas para o resultado final da Tese, mas para o amadurecimento pessoal referente a processos de pesquisa e trabalho interdisciplinar, tão importante na área estudada.

Finalmente, agradeço aos diversos amigos e colegas, que estiveram direta e indiretamente presentes durante todos esses anos. Uma Tese é reflexo não apenas da pesquisa, mas de todos aqueles que a orbitam.

Resumo

Este trabalho apresenta pesquisa pioneira voltada para a redução de consumo energético em edificações utilizando materiais provenientes da flora e fauna brasileira, os bioPCMs. Nos capítulos iniciais, características identificadas como essenciais a um material de mudança de fase são confrontadas contra aquelas encontradas em ácidos graxos e derivados, permitindo o entendimento do potencial destes como alternativa aos materiais tradicionais. Observou-se, nesse momento, que bioPCMs são capazes de atuar de forma semelhante a materiais de mudança de fase tradicionais, porém reduzindo consideravelmente a pegada carbônica associada à sua produção. Há, porém, uma carência local de metodologias e aparatos capazes de identificar possíveis bioPCMs, ponto diretamente abordado pela pesquisa. Desenvolveu-se, assim, uma rede de procedimentos que se inicia pela caracterização do material, que por sua vez é submetido a uma análise de transferência de calor e, finalmente, a uma simulação de operação em condições de uso. A análise das propriedades termo-físicas foi realizada para cinco candidatos, segundo procedimento conhecido como T-history. Os resultados foram satisfatórios, permitindo que parâmetros como calor latente de fusão, calor específico, temperatura de mudança de fase, temperatura de sub-resfriamento e condutividade fossem caracterizados. Identificou-se, ali, o óleo de coco como o material com maior potencial para as aplicações pretendidas. Para o estudo de transferência de calor, optou-se por analisar um caso baseado no problema clássico de Stefan, onde o material é armazenado em um reservatório retangular. Desenvolvidos a partir de técnicas utilizadas por outros autores, como Viskanta, Campbell e Kamkari, a metodologia e aparato experimental apresentados permitiram a observação e caracterização do frente de fusão e solidificação do material de mudança de fase. Finalmente, o óleo de coco foi inserido em um sistema de carregamento e descarregamento energético que simula condição de operação similar ao encontrado em aplicações de resfriamento noturno em locais de clima tropical de savana. Ao final do processo, observou-se que, apesar de cada estágio anterior ser capaz de cumprir seu propósito individual, seja ele de caracterização do material ou do processo de transferência de calor, apenas ao combinar os resultados que a compreensão plena da aplicabilidade do elemento estudado foi obtida. Por exemplo, normalmente estudos de caracterização limitam-se a definir dados como temperatura de fusão ou calor latente de mudança de fase. Apesar de importante, observou-se que esses dados poderiam levar a problemas de dimensionamento de um sistema contendo ácidos graxos, por desconsiderar o impacto que o sub-resfriamento teria na capacidade e velocidade de armazenamento energético.

Abstract

In the current thesis, a research on the identification and characterization of phase change materials (PCMs) produced from renewable sources, the bioPCMs, is introduced. The document dedicates its initial chapters to the bibliographic review on the study of PCMs used for building thermal demand control. The characteristics identified as essential to a PCM are compared against those found in fatty acids and derivatives, allowing an understanding of their potential as an alternative to traditional materials. It was observed that bioPCMs are able to act similarly to paraffins. Additionally, bioPCMs can be extracted from pre-existing production chains, as a by-product or as waste, greatly reducing the environmental impact of their adoption. There is, however, a local lack of methodologies and devices capable of identifying possible bioPCMs, a point directly addressed by the research. A chain of procedures was developed that begins with the characterization of the material, which in turn is subjected to a heat transfer analysis and, finally, to a practical simulation of operational conditions.

The analysis of the thermo-physical properties was performed for seven candidates, according to a procedure known as T-history. The results were satisfactory, allowing parameters such as enthalpy of fusion, specific heat, melting temperature, sub-cooling temperature and conductivity to be characterized. For the study of heat transfer, a classical Stefan problem, where the material is stored in a rectangular container, was chosen. Based on techniques used by other authors such as Viskanta, Campbell and Kamkari, the developed methodology and experimental apparatus allowed the characterization of the melting and solidification fronts of a non-renewable PCM, the n-eicosane, used as reference, and a bioPCM, the coconut oil. The oil was then inserted into an energy loading and unloading system that simulates night cooling operating conditions. At the end of the process it was observed that, although each stage was able to fulfill its individual purpose, be it characterization of the material or of the heat transfer process, only by combining the results that the full understanding of the material applicability was obtained. For example, typically, characterization studies are limited to defining data such as melting temperature or enthalpy of fusion. Although important, it was observed that these data alone could lead to energy system design issues such as disregarding the impact that sub-cooling would have on the energy storage capacity and response time.

Key-words: PCM. BioPCM. Thermal Energy Storage. Heat Transfer.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Controle de demanda - Redução de picos	2
Figura 1.2 – Controle de demanda - Preenchimento de vales	2
Figura 1.3 – Controle de demanda - Deslocamento da demanda.	3
Figura 2.1 – Entalpia e temperatura de fusão de diversos materiais.	12
Figura 2.2 – Tipos de PCM	15
Figura 2.3 – Envoltória estudada e compartimento contendo o PCM	17
Figura 2.4 – Envoltória estudada por Chen et al.	18
Figura 2.5 – Armazenamento de energia em sistema de condicionamento pelo piso.	19
Figura 2.6 – Sistema de armazenamento ativo para operação off-peak.	20
Figura 2.7 – Placas pré fabricadas com tubulação de água integrad	21
Figura 2.8 – Sistema de resfriamento ativo no qual o gesso aditivado é inserido	21
Figura 3.1 – Reações óleo de mamona.	24
Figura 3.2 – Temperatura ao longo do ano - Recife	33
Figura 3.3 – Temperatura ao longo do ano - Rio de Janeiro	34
Figura 3.4 – Temperatura ao longo do ano - Porto Alegre	34
Figura 3.5 – Temperatura ao longo do ano - Brasília	34
Figura 4.1 – Curvas T-history: Exemplo	39
Figura 4.2 – Estrutura do Experimento	42
Figura 4.3 – Definição do fim do processo de mudança de fase	44
Figura 4.4 – Mapa de propagação de incertezas	44
Figura 4.5 – T-history Óleo de coco	47
Figura 4.6 – Óleo de coco - Entalpia vs Temperatura	47
Figura 4.7 – DSC Óleo de coco	48
Figura 4.8 – T-history banha de porco	49
Figura 4.9 – dH vs Temperatura - banha de porco	49
Figura 4.10–T-history Óleo de Dendê	50
Figura 4.11–Entalpia vs Temperatura - Óleo de Dendê	50
Figura 4.12–T-history Polpa de Pequi	51
Figura 4.13–T-history Carço de Pequi	52
Figura 4.14–Entalpia vs Temperatura - Carço de Pequi	52
Figura 4.15–T-history acido ricinoleico e oleo de pequi	53
Figura 4.16–T-history Entalpia vs T - acido ricinoleico e oleo de pequi [30:70]	53
Figura 4.17–T-history acido ricinoleico e oleo de pequi [50:50]	54
Figura 4.18–T-history Entalpia vs T - acido ricinoleico e oleo de pequi [50:50]	54
Figura 4.19–T-history condutividade óleo de coco	55
Figura 5.1 – Problema de Stefan	58

Figura 5.2 – Representação do aparato experimental desenvolvido por Viskanta	62
Figura 5.3 – Frente de fusão obtida.	63
Figura 5.4 – Evolução da frente de solidificação através do tempo (eixo X em minutos).	63
Figura 5.5 – Posicionamento termopares e aparato experimental.	64
Figura 5.6 – Resultados obtidos por Kankari e Shokouhmand.	65
Figura 5.7 – Esquemático do aparato experimental.	66
Figura 5.8 – Reservatório de PCM e posicionamento dos termopares (vista frontal)	67
Figura 5.9 – Funcionamento placa Peltier.	68
Figura 5.10–Sistema de contenção e aquecimento do PCM	68
Figura 5.11–Controle de temperatura da placa metálica	69
Figura 5.12–Sistema de monitoramento do frente	70
Figura 5.13–Mapeamento de propagação incertezas de medição	70
Figura 5.14–Análise de erro de projeção	71
Figura 5.15–Controle de temperatura obtido	73
Figura 5.16–Exemplo de imagem manipulada	74
Figura 5.17–Energia absorvida vs tempo	75
Figura 5.18–Movimentação do frente de fusão. Passos de 5 minutos, primeira ima- gem em 10 min.	78
Figura 5.19–Coeficiente de transferência de calor convectivo. Eicosano 50°C	79
Figura 5.20–Nusselt por SteFO eicosano 50°C	79
Figura 5.21–Evolução da frente, superfície a 65°C	80
Figura 5.22–Nusselt por SteFo, superfície a 65°C	80
Figura 5.23–Melhoria de contraste provocado pela iluminação	81
Figura 5.24–Solidificação no eixo Z	82
Figura 5.25–Evolução da frente de solidificação	83
Figura 5.26–Evolução da frente de solidificação. Passos de 5 minutos.	84
Figura 5.27–h vs temperatura	85
Figura 5.28–Nusselt vs SteFo	85
Figura 5.29–Frente de solidificação - óleo de coco, passos de 5 minutos.	86
Figura 6.1 – Corte horizontal do tunel de ar criado. Paredes laterais formadas por seis estruturas de armazenamento de bioPCM.	88
Figura 6.2 – Esquemático do aparato experimental criado.	89
Figura 6.3 – Variação de temperatura em Brasília, meses agosto e setembro	91
Figura 6.4 – Aquecimento do túnel sem armazenamento.	92
Figura 6.5 – Histórico de temperatura - descarregamento	93
Figura 6.6 – Análise de perfil de temperatura contra transferência de calor. Combi- nando dados do túnel de calor com análise de transferência.	94
Figura 6.7 – Análise de perfil de temperatura contra transferência de calor. Combi- nando dados do túnel de calor com análise de transferência	96

Figura 6.8 – Análise de perfil de temperatura contra transferência de calor. Combinando dados do túnel de calor com análise de transferência	97
Figura 6.9 – Visão lateral dos reservatórios. Frentes em estágios distintos.	98
Figura 6.10–Processo de carregamento. Term1 estabilizado a 21 °C.	98
Figura 6.11–Processo de carregamento.Term 3 foi mantido a 18,56 ±0,38 °C	99
Figura 6.12–Imagem lateral dos reservatórios após 8500s. Term 3 foi mantido a 18,56 ±0,38 °C	99
Figura 6.13–Processo de carregamento. Term3 estável em 17,9°C.	99
Figura 6.14–Imagem lateral dos reservatórios após 8400s. Term 3 foi mantido a 17,9 ±0,38 °C	100

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens de PCMs.	16
Tabela 3.1 – Propriedades de alguns ácidos graxos.	24
Tabela 3.2 – Propriedades termofísicas de algumas misturas eutéticas. . .	25
Tabela 3.3 – Propriedades de alguns ésteres.	26
Tabela 3.4 – Condutividade térmica – ácidos graxos	29
Tabela 3.5 – Fontes de ácidos graxos	33
Tabela 4.1 – Calibração e incerteza associada a cada termopar.	45
Tabela 4.2 – Propriedades dos materiais analisados.	54
Tabela 5.1 – Incerteza associadas a grandezas medida/calculadas.	72
Tabela 5.2 – Propriedades n-eicosano.	77
Tabela 5.3 – Propriedades óleo de coco via T-history.	83

Lista de símbolos

A	Área
C_i	Capacidade térmica do material i
c_{PLi}	Calor específico do componente i no estado líquido
c_{PSi}	Calor específico do componente i no estado sólido
E	Energia Interna
G	Ganhos internos
g	Aceleração da gravidade
H_i	Calor latente de fusão do componente i
h_c	Coefficiente de transferência térmica por convecção
h_p	Entalpia do material
k	Condutividade térmica
L	Comprimento característico
m_i	Massa do material i
Q_{ar}	Capacidade de armazenamento térmico de um material
\dot{q}	Fluxo de calor
P_{off}	Preço da eletricidade fora do horário de pico
P_{peak}	Preço da eletricidade em horário de pico
R	Constante universal dos gases perfeitos
R_{th}	Resistência térmica
r	Raio
S	Posição do frente de fusão
T_i	Temperatura em i
t	Tempo

u	Velocidade do fronte de fusão
V	Volume
W	Trabalho
X_i	Fração molar do componente i
x, y, z	Coordenadas cartesianas
α	Difusividade térmica
β	Coefficiente de expansão térmica
ω	Taxa de aquecimento
ν	Viscosidade cinemática
ξ	Raio da interface sólido/líquido
ρ	Densidade do material
γ	Percentual de material no estado líquido
Ra	Número de Fourier
Nu	Número de Nusselt
Ra	Número de Raleigh
Ste	Número de Stefan

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização	1
1.2	Armazenamento térmico em edificações	4
1.3	Objetivos	7
1.4	Estrutura da Tese	8
2	PCMS PARA CONTROLE TÉRMICO PREDIAL	11
2.1	Características de um PCM	11
2.2	Tipos de PCM	14
2.3	PCMs Integrados a sistemas energéticos prediais	16
3	BIOPCMS PARA CONTROLE TÉRMICO PREDIAL	23
3.1	Temperatura de mudança de fase e calor latente de fusão.	23
3.2	Produção e custos	27
3.3	Estabilidade termo-química	27
3.4	Condutividade térmica	28
3.5	O uso de bioPCMs em aplicações de armazenamento energético	29
3.6	BioPCMs e armazenamento térmico em países tropicais	31
3.6.1	Políticas de eficiência energética predial	31
3.6.2	Possíveis fontes de BioPCMs	32
3.6.3	Influência climática	32
3.7	Conclusão	35
4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE BIOPCMS	37
4.1	Introdução	37
4.2	Calorimetria e T-history	37
4.3	Aparato experimental e procedimentos	41
4.4	Calibração de equipamento e incertezas	44
4.5	Resultados experimentais	46
4.5.1	Óleo de Coco	46
4.5.2	Banha de Porco	48
4.5.3	Óleo de Dendê, Óleo de Pequi e Óleo de Caroço de Pequi	49
4.5.4	Mistura entre Óleo de Pequi e Ácido Ricinoleico	51
4.6	Condutividade óleo de coco	55
4.7	Conclusão	55

5	TRANSFERÊNCIA DE CALOR	57
5.1	Introdução	57
5.2	Problema de Stefan	57
5.2.1	Estudos de transferência de calor em cavidade retangular	61
5.3	Aparato experimental	65
5.4	Calibração do equipamento e análise de incertezas	70
5.5	Procedimento experimental e análise de resultados	72
5.5.1	Resultados: n-icosano	76
5.5.2	Resultados: Óleo de coco	82
6	SIMULAÇÃO PRÁTICA: CARREGAMENTO E DESCARREGAMENTO ENERGÉTICO EM CONDIÇÕES DE USO.	87
6.1	Introdução	87
6.2	Aparato experimental	88
6.3	Calibração do equipamento e análise de incertezas	90
6.4	Procedimento experimental e análise de resultados	90
6.4.1	Processo de descarregamento energético - Fusão do PCM	90
6.4.2	Processo de armazenamento energético - Solidificação do PCM	95
6.5	Conclusão	100
7	CONCLUSÃO	101
	REFERÊNCIAS	105

1 Introdução

1.1 Contextualização

Demanda por resfriamento predial ganhou crescente atenção entre a comunidade de estudos energéticos. Dentre as 50 maiores áreas metropolitanas do planeta, 28 estão em zonas de clima quente (SIVAK, 2009). Com a elevação da renda per capita em muitas dessas metrópoles, que se encontram em países em desenvolvimento, espera-se um crescimento significativo da demanda por resfriamento tanto em prédios comerciais quanto residenciais (WAITE et al., 2017). Surge então o paradigma atual: Garantir conforto térmico sem resultar em elevação de consumo energético e, conseqüentemente, impacto ambiental.

Nesse contexto, edificações altamente eficientes ou que resultem em pegada carbônica mínima crescentemente tornam-se foco de pesquisas. Para atingir esses objetivos, normalmente mais de um tipo de tecnologia ou técnica de construção são integradas no mesmo projeto, criando os chamados sistemas híbridos. Essa integração comumente depende de algum tipo de mecanismo mediador, um sistema de armazenamento de energia que permita que fontes distintas trabalhem em períodos e condições diferenciados, podendo assim atender à mesma demanda (LIRA, 2013)

Diante deste desafio, armazenamento de energia térmica (comumente referenciado como *Thermal Energy Storage - TES*) torna-se fator essencial no aumento da eficiência de uso energético. De uma maneira simplificada, TES permite que alguma forma de energia seja convertida em calor para posterior uso. Uma das principais características referente ao armazenamento energético no ponto de uso é sua capacidade de controlar a forma como energia é consumida em uma dada edificação. Esse controle atua majoritariamente reduzindo ou deslocando picos de demanda em um determinado período e preenchendo eventuais vales (ESTHER; KUMAR, 2016). A figura 1.1, por exemplo, ilustra uma eventual redução de pico de demanda provocada por ganhos de eficiência na edificação. Preenchimento de vales ou completo deslocamento de demanda por sua vez, ilustrados nas figuras 1.2 e 1.3, permitem consumo de energia em momentos de tarifa reduzida, ou quando há menor estresse nas linhas de transmissão. Essa movimentação pode ser controlada através de sistemas de armazenamento pré programados.

Dentre os principais benefícios no deslocamento da demanda energética e, conseqüentemente, no uso de TES, destacam-se (ZALBA et al., 2003) (ARCE et al., 2011) (CABEZA et al., 2015) (CUNHA; EAMES, 2016):

- Possibilidade de aumentar a fração de fontes renováveis dentro da matriz ener-

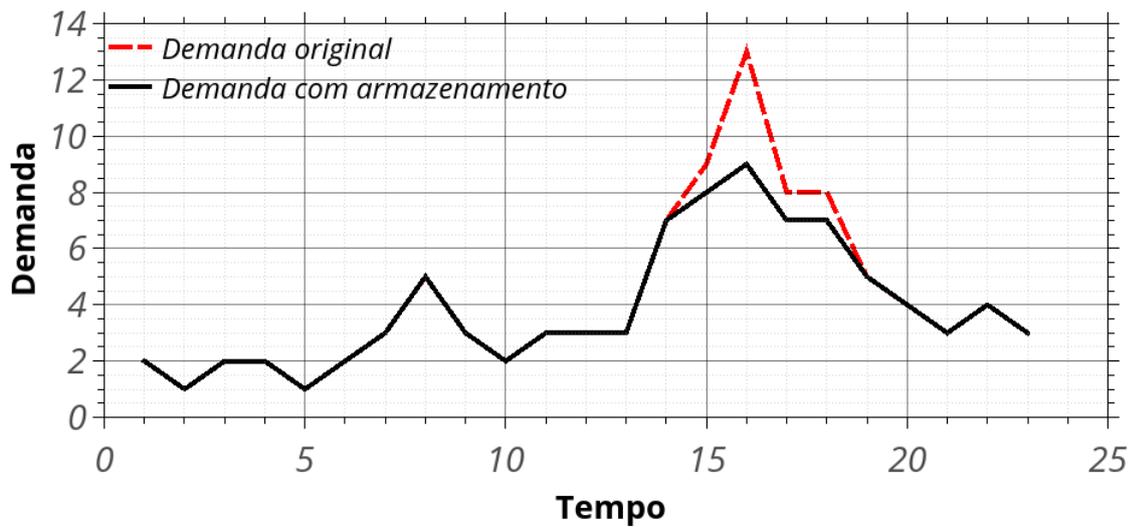


Figura 1.1 – Controle de demanda - Redução de picos
Fonte: Elaborado pelo autor

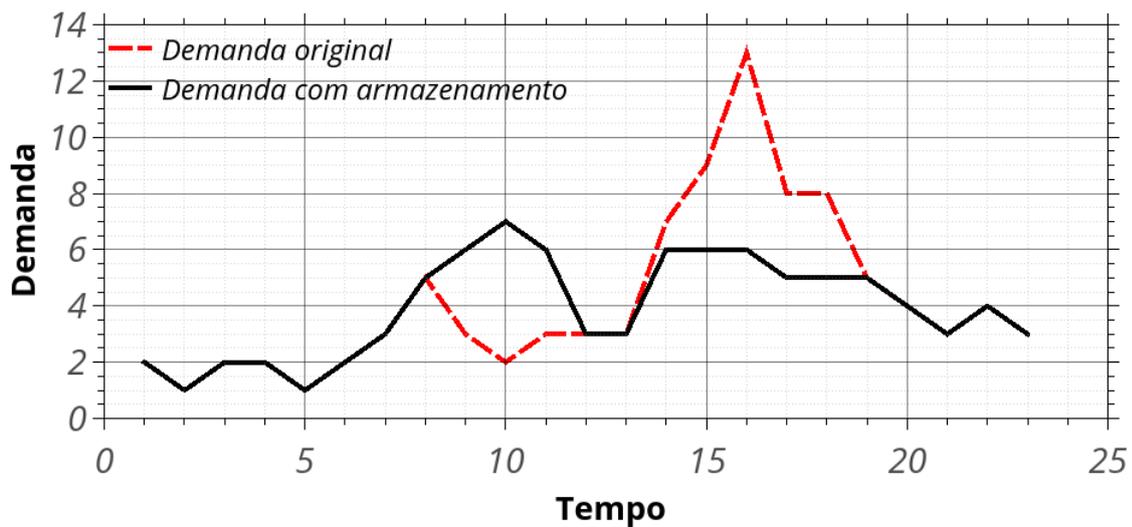


Figura 1.2 – Controle de demanda - Preenchimento de vales
Fonte: Elaborado pelo autor

gética (conversão e consumo energético não precisam estar sincronizados)

- Ganhos de eficiência energética provenientes de maior possibilidade de controle dos sistemas de aquecimento e refrigeração;
- Redução de custos com aquecimento ou refrigeração. Ao armazenar energia, é possível consumir em períodos de preços reduzidos ou geração própria, reduzindo assim gastos com energia.
- Fornecimento de energia garantido mesmo em eventuais falhas de suprimento energético. De especial importância em hospitais, data centers, etc.

A capacidade de armazenar energia e deslocar temporalmente o pico de demanda é

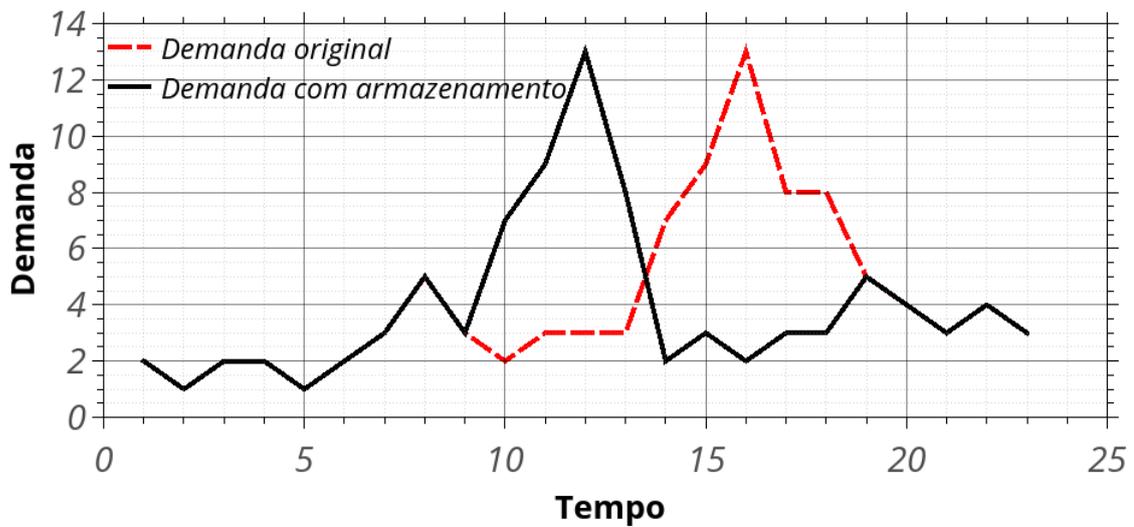


Figura 1.3 – Controle de demanda - Deslocamento da demanda.

Fonte: Elaborado pelo autor

particularmente relevante em países como o Brasil, onde 68,1% da eletricidade consumida é proveniente de fontes hidrelétricas e 43,7% da matriz energética nacional é constituída por fontes renováveis. Além de expressiva participação das hidroelétricas também conta com considerável produção e consumo de biomassa e crescimento contínuo de eólicas, que passaram de 3,5% da matriz elétrica em 2015 para 5,4% em 2016 (EPE, 2017). Tratam-se em grande parte de fontes intermitentes, cuja capacidade instalada constantemente não se reflete em capacidade instantânea de conversão e, conseqüentemente, pode haver um desequilíbrio entre geração e demanda. A esse cenário deve-se somar o fato de que as mesmas não se encontram homogêneas espalhadas pelo território nacional. Atualmente, o maior potencial não explorado encontra-se na região Norte do país, enquanto grandes consumidores permanecem na região Nordeste e Sudeste (EPE, 2017). Essa configuração torna-se um problema quando as linhas de transmissão, somada à indisponibilidade de alguma fonte, devem lidar com picos de demanda. Em 2015, onze estados brasileiros passaram por um apagão energético, ocasionado, segundo ONS, por uma sobrecarga do sistema de transmissão nacional (MME, 2015). Além disso, dado o crescimento de fontes de energia como eólica e solar na matriz energética nacional, a dissociação entre disponibilidade de energia e consumo acabam por resultar, na melhor das hipóteses, no acionamento de fontes mais poluentes, como as termoelétricas movidas a gás ou óleo, elevando custo da energia e a pegada carbônica associada (quantidade de CO₂ emitido por Joule consumido). Existe assim um cenário nacional propício ao desenvolvimento de técnicas e materiais de armazenamento térmico voltados ao condicionamento de ambientes.

1.2 Armazenamento térmico em edificações

De uma forma geral, o armazenamento térmico pode se dar através de dois tipos de processos: Físicos e Químicos (CABEZA, 2014). Em sistemas de resfriamento predial, esse armazenamento se dá majoritariamente através de processos físicos, divididos em dois grupos: Calor sensível e calor latente.

Armazenamento energético na forma de calor sensível

Armazenamento via calor sensível é, atualmente, o método mais comum de TES. A energia transferida ao meio de armazenamento resulta em uma variação de temperatura do mesmo, cujos valores máximos e mínimos são normalmente pré-definidos. A quantidade de energia que pode ser armazenada é, portanto, proporcional à variação de temperatura permitida e à capacidade térmica do material. Este é o método atualmente utilizado na maioria das instalações de aquecimento solar no país, por exemplo, nas quais a água aquecida é reservada em um tanque e, posteriormente, distribuída aos pontos de uso. Como o armazenamento está relacionado ao volume e à amplitude de térmica do material, estes sistemas trabalham equilibrando tamanho do reservatório e temperaturas máximas permitidas. Quando elevadas, temperaturas de operação resultam em perda de eficiência e até mesmo inviabilizam a operação junto a alguns climas e tecnologias, como bombas de calor em ambientes de calor ou frio extremo (LIRA, 2013).

Um exemplo menos usual desse tipo de aplicação pode ser encontrado no norte da Escócia. Constante dissociação entre produção eólica e consumo, majoritariamente para aquecimento residencial, levou pesquisadores locais a desenvolverem um sistema inteligente de gestão de energia. Em momentos de pico de produção, a energia elétrica é convertida em energia térmica e armazenada na própria residência dos consumidores, através de aquecedores especiais que apresentam capacidade térmica e isolamento elevados. No momento de uso, os consumidores não precisariam consumir energia diretamente da rede elétrica, utilizando nesse momento o calor armazenado. Além de dar vazão para o excesso de produção de eletricidade, o sistema permite reduzir o pico de consumo nos momentos de maior estresse da rede de distribuição (SVEHLA, 2013).

Yan et al. (2017) apresentou resultado do uso de um tanque de água em um quartel de bombeiros para armazenamento de água gelada. Esse sistema seria acoplado ao de condicionador de ar do quartel. Ao reduzir o consumo de eletricidade em horários de estresse do sistema de transmissão e, conseqüentemente, ao permitir o consumo de eletricidade a tarifas mais baixas, o investimento necessário para montar o TES foi retornado em 3 anos. O autor aponta, porém, que para atingir esses resultados, a capacidade de armazenamento do tanque estava limitada a $5,8 \text{ kWh/m}^3$, o que resultou em um sistema de 85 m^3 , que para o prédio em questão não foi um problema, mas trata-se de uma limitação quando

extendido a outras edificações.

Armazenamento energético na forma de calor latente

Armazenamento via calor latente ocorre através da mudança de fase do material selecionado. Quando a temperatura do material atinge um certo limite, suas ligações moleculares passam a se quebrar, absorvendo energia e mudando a fase do material, sem necessariamente alterar sua temperatura. Caso o material escolhido possa armazenar quantidades significativas de energia durante sua mudança de fase, ou seja, possua uma entalpia de mudança de fase elevada, grandes quantidades de energia podem ser armazenadas em volumes relativamente pequenos e a temperaturas controladas. Essa metodologia tem sido utilizada a centenas de anos, com relatos de Platão a respeito de como gelo era retirado de picos de montanhas congeladas e armazenado para promover resfriamento de bebidas e até mesmo de edificações no verão (PAKSOY, 2007). Atualmente, o uso de gelo para armazenamento de energia em sistemas de condicionamento ainda é bastante popular (ANEKE; WANG, 2016). Kalaiselvam e Parameshwaran (2014) apontam, porém, a necessidade de se trabalhar com temperaturas de carregamento, ou seja, a temperatura do material que irá promover a solidificação da água, entre -3°C e -7°C . Tal fato limita consideravelmente as metodologias que podem ser utilizadas para efetuar o carregamento do sistema, além de requerer sistemas de armazenamento com considerável isolamento térmico, o que não seria tão necessário em sistemas que operam a temperaturas mais elevadas. Por esse motivo, pesquisadores estão constantemente estudando e avaliando novos materiais que possam ser utilizados para armazenamento térmico na forma de calor latente, os materiais de mudança de fase (*phase change materials* – PCM). Um exemplo simples que demonstra a importância desse tipo de material na proliferação de TES pode ser observado em uma pesquisa realizada por Kelly e Tuohy (2013). O estudo demonstrou que, ao tentar deslocar em 4h a demanda por aquecimento de uma residência no Reino Unido, um tanque utilizando água como material de armazenamento necessitaria de um volume dez vezes maior do que se fosse utilizado um PCM orgânico, baseado em parafinas. Além disso, ganhos de eficiência foram obtidos pelo fato de PCMs exigirem temperaturas de armazenamento menores. Em outra aplicação, Hawes (1993) constatou que uma parede de *drywall* aditivada com 30% de PCM de origem orgânica teria uma capacidade de armazenar calor onze vezes maior do que o material original, mais uma vez resultando em ganhos de conforto e eficiência. Por permitirem uma densidade de armazenamento energético consideravelmente maior do que sistemas que utilizam calor sensível, PCMs tornaram-se fortes candidatos a aplicações que envolvem condicionamento térmico de edificações.

Benefícios relacionados ao uso de TES

Aplicações atuais utilizam TES tanto integrados à estrutura da edificação quanto instalados independentemente, como é o caso dos já populares sistemas de aquecimento de água residencial. Além disso, os ganhos de eficiências podem ser atingidos tanto de forma passiva, utilizando o clima local, a forma da edificação e a massa térmica dos sistemas de armazenamento, quanto ativa, quando fontes externas são utilizadas para promover o condicionamento do ambiente.

No caso passivo, técnicas como sombreamento, utilização de cortinas, isolamento térmico e definição de massa térmica do local são comumente integrados ao processo de design, de forma a reduzir a demanda por energia.

Navarro et al. (2016), Soares et al. (2013) e Sun et al. (2013) apresentam uma série de pesquisas atuais focadas nos benefícios e capacidade do condicionamento de ambientes integrando TES ao sistema. Os autores também demonstram o expressivo crescimento de pesquisas focadas nesse tema, iniciado principalmente em torno de 2004 e atualmente apresentando até dez vezes mais artigos de revisão do que os presentes naquela época. Como exemplo das pesquisas desenvolvidas pode-se destacar a conduzida por Yang e Li (2008) que estudou a possibilidade de se utilizar a própria estrutura da edificação como forma de reduzir a demanda por resfriamento. A técnica utilizada, conhecida como *night cooling*, consiste em resfriar a edificação à noite, quando as temperaturas são mais baixas, circulando o ar externo sem nenhum condicionamento. Os resultados indicam que, dada as condições adequadas de capacidade térmica da estrutura da edificação e amplitude térmica entre dia e noite, pode-se obter redução de até 30% na demanda por condicionamento. De maneira similar, Navarro et al. (2015) testou a capacidade de armazenamento energético da estrutura de uma pequena edificação, porém circulando ar através de tubulações inseridas em sua laje. Resultados indicam que, após um carregamento de 5 horas com ar a 17°C, a demanda por resfriamento, considerando pico externo entre 28°C e 31°C, pode ser completamente contemplada sem fonte adicional. Nesse último caso, não se considerou ganhos casuais internos. Chen et al. (2008) obteve resultados similares ao analisar a performance de uma sala cujas paredes internas receberam uma camada de PCM. O armazenamento passivo da energia solar durante o dia permitiu reduções no consumo de energia para aquecimento durante a noite na ordem de 12%. Além disso, durante o verão, as temperaturas internas mantiveram-se até 10°C abaixo das registradas em uma estrutura padrão. A capacidade de se deslocar picos de demanda também foi estudada por diversos autores, fato de especial relevância para o Brasil devido a motivos já apresentados (intermitência de fontes, limites de transmissão, etc) (Sun et al., 2013). Yamaha e Misaki (2006) conseguiram mitigar completamente o uso de energia elétrica em horários de pico ao integrar o sistema de condicionamento de ar a um tanque contendo PCM cujo ponto de fusão encontra-se em torno de 19°C. Foram necessários 400kg do material para

um escritório de 80 m².

Situação no Brasil

No Brasil, apenas recentemente (2010) foi implementado padrão nacional para averiguação de eficiência energética predial em edificações residenciais. Por exemplo, segundo NBR 15575, novos projetos habitacionais devem comprovar, através de simulações, condições mínimas desempenho térmico (ABNT, 2013) das edificações. Além disso, edifícios comerciais também podem passar por processo de etiquetagem, que compara a performance energética daquela edificação contra um modelo padrão e a atribui uma nota (MELO; SORGATO; LAMBERTS, 2014) (PROCEL, 2012). Ainda referente à pesquisa realizada por Melo et al., mesmo as edificações brasileiras avaliadas como altamente eficientes segundo critérios atuais estariam próximo do que é tido como padrão nos Estados Unidos ou Europa. Essa constatação demonstra o grande potencial de crescimento de edificações mais eficientes e sustentáveis no país.

Nesse sentido, a utilização da massa térmica predial e TES podem ter impactos significativos no desempenho dessas edificações, além de apresentar um campo rico de desenvolvimento e pesquisa no país. Por exemplo, a redução de 10°C observada por Chen et al. (2008), obtida pela adição de PCM ao gesso acartonado em uma edificação, garantiria uma nota máxima em desempenho térmico segundo a citada norma técnica. Adicionalmente, poderia promover o deslocamento da demanda elétrica para um período de menor estresse das linhas de transmissão, reduzindo risco de apagões e necessidade de acionamento de termoelétricas para lidar com picos de demanda.

1.3 Objetivos

O contexto apresentado nas sessões anteriores demonstra a relevância de técnicas de armazenamento térmico no desempenho energético de edificações e melhoria do sistema de transmissão e distribuição elétrica. No Brasil, considerando características climáticas, de flora e fauna, assim como cadeia produtiva de alimentos, destaca-se o potencial do uso de PCMs de origem orgânica, proveniente de fontes renováveis e derivados de ácidos graxos, os aqui chamados de bioPCMs. Estudos apresentados ao longo da tese indicam que os bioPCMs têm um grande potencial no controle de temperatura de edifícios, com alto impacto no consumo de energia e pegada carbônica, particularmente em países com alta demanda de resfriamento de espaço. Como os bioPCMs são produzidos através de uma série de metodologias e de uma ampla variedade de fontes, estes podem ser modelados para melhor atender a um determinado requisito do sistema energético. Destaca-se, ainda, que países como o Brasil ou a Índia são grandes produtores de soja, mamona e palmeiras, materiais ricos em ácidos oleico e ricinoleico. Há, porém, carência de estudos referentes a

materiais de mudança de fase orientados ao controle térmico predial no país. Essa carência não se limita ao estudo de aplicações, mas também no desenvolvimento de metodologias e aparatos que permitam identificar e avaliar possíveis candidatos. A presente tese se propôs a reduzir essa lacuna de conhecimento ao definir uma série de processos necessários para identificar potenciais bioPCMs para uso no controle térmico predial brasileiro. Dessa forma, o estudo trabalha com quatro objetivos específicos:

Objetivo 1 – Identificação de candidatos: Realizada através de revisão bibliográfica referente às características esperadas em PCMs, assim como as principais metodologias utilizadas para aplicações de resfriamento predial e metodologia disponíveis para produção de bioPCMs. Busca-se, assim, relacionar características esperadas de um bioPCM, assim como possíveis aplicações, à realidade climática brasileira.

Objetivo 2 – Análise de propriedade termo físicas: Não há metodologia consolidada para análise termo física a respeito de bioPCMs para aplicações de controle térmico e de demanda energética predial. Foi, portanto, necessário o desenvolvimento de aparato experimental local, submetido a metodologia atualmente em desenvolvimento na comunidade acadêmica, o *T-history*.

Objetivo 3 – Análise de processo de transferência de calor. Optou-se por analisar o comportamento do material pesquisado em condição de encapsulamento em estrutura retangular com aquecimento em uma das faces. Condição vista em alguns exemplos de condicionamento térmico ativo com resfriamento noturno(*night cooling*). Foi necessário o desenvolvimento de aparato experimental local e metodologia de estudo do processo de transferência de calor. A metodologia pode ser estendida à análise do processo de transferência de calor de diversos outros materiais, na mesma condição.

Objetivo 4 – Simulação experimental de carregamento e descarregamento térmico. Procedimento que avaliará se, em condições similares à observada em resfriamento noturno, o bioPCM é capaz de atuar como banco energético. Os resultados buscam comparar o comportamento do material com aquele observado nos estágios anteriores, assim como identificar limitações práticas para sua utilização como TES.

1.4 Estrutura da Tese

A tese divide-se em seis capítulos adicionais, além deste introdutório, distribuídos da seguinte forma: O capítulo dois é dedicado à revisão bibliográfica referente ao uso de PCMs em edificações para controle térmico e de demanda energética. A revisão buscou identificar características tidas como essenciais para definir uma substância como propícia ao uso junto a TESs. As informações obtidas serviram de base para o capítulo seguinte.

O capítulo 3 busca apresentar um panorama geral sobre bioPCMs. Apresenta-se,

assim, características necessárias, possíveis formas de obtenção e casos de aplicação. Além disso, às informações anteriores é adicionada reflexão a respeito do impacto desse tipo de material em edificações no Brasil, considerando para tanto questões regulamentares locais e características climáticas nacionais. O conhecimento obtido foi utilizado para definir candidatos para análise na etapa seguinte do processo, descrito no capítulo 4.

O Capítulo 4 dedica-se à caracterização térmica de possíveis bioPCMs. O trabalho surgiu da necessidade de se caracterizar alguns materiais e da constatação de carência de meios e conhecimento local para tal. Dessa forma, foi feita pesquisa sobre técnicas sendo desenvolvidas pela comunidade acadêmica internacional. Como resultado é apresentado no capítulo o processo de desenvolvimento de aparato e metodologia local para análise T-history de bioPCMs. Além disso, sete candidatos são analisados e caracterizados como potenciais meios para armazenamento energético. Mais uma vez, a escolha dos materiais levou em conta condições climáticas brasileiras, assim como cadeia produtiva local. Ao final, um dos candidatos, definido como aquele com maior potencial, foi encaminhado para análise de transferência de calor, descrito no capítulo seguinte.

O Capítulo 5 apresenta o desenvolvimento de metodologia e aparato experimental para análise de transferência de calor de um bioPCM em superfície retangular aquecida em uma das faces. Dois materiais foram analisados no processo, uma parafina n-eicosano e uma amostra de óleo de coco, selecionado no capítulo anterior.

Finalmente, o capítulo 6 apresenta os resultados da análise do óleo de coco, armazenado em estrutura retangular, submetido a uma simulação experimental do processo de carregamento e descarregamento energético observado em condições de *night cooling*, ou seja, quando a fonte de resfriamento do bioPCM é o ar noturno. Dessa forma, utilizou-se um fluxo de ar constante a aproximadamente 18°C. Uma vez solidificado o material, a estrutura construída foi submetida a um fluxo de ar de aproximadamente 30 °C. Os resultados buscam comparar o comportamento do material com aquele observado no capítulo anterior, assim como identificar limitações práticas para sua utilização como TES.

2 PCMs para controle térmico predial

2.1 Características de um PCM

Apesar de que eventualmente todo material possa passar pelo processo de mudança de fase e, conseqüentemente, armazenar energia na forma de calor latente, nem todos são tratados como candidatos para aplicações envolvendo armazenamento energético. [Abhat \(1983\)](#) em seu trabalho sobre materiais de armazenamento de calor, aponta os seguintes requisitos esperados em um PCM com essa finalidade.

- Mudança de fase dentro de uma região de temperatura desejada;
- Calor latente de fusão elevado, de maneira que menor massa de material seja necessário para armazenar uma dada quantidade de energia;
- Condutividade elevada, permitindo que o processo de transferência de calor ocorra de forma célere, reduzindo o descompasso entre necessidade/disponibilidade da energia e seu armazenamento/liberação;
- Pequena variação volumétrica durante os processos de mudança de fase;
- Estabilidade termoquímica, ou seja, o material deve ser quimicamente estável e não corrosivo, além de manter suas características após uma série de mudança de fases;
- Material deve ser não tóxico, não explosivo e não inflamável, para aplicações em áreas comerciais e residenciais;
- Fácil acesso, significando que o usuário tenha acesso ao material quando necessário;
- Custos reduzidos.

Entalpia de mudança de fase e temperatura de fusão

De uma forma geral, espera-se que os materiais de mudança de fase possuam entalpia de mudança de fase elevada e temperatura de fusão apropriadas à aplicação. Acontece que elevado e apropriado são conceitos relativos, cujos valores aceitáveis dependem de fatores como objetivo a ser alcançado, custo do material, e preço da energia. A figura [2.1](#) apresenta uma série de materiais utilizados para armazenamento de energia térmica e os confronta contra a entalpia de mudança de fase e temperaturas de fusão ([MEHLING, 2008](#)).

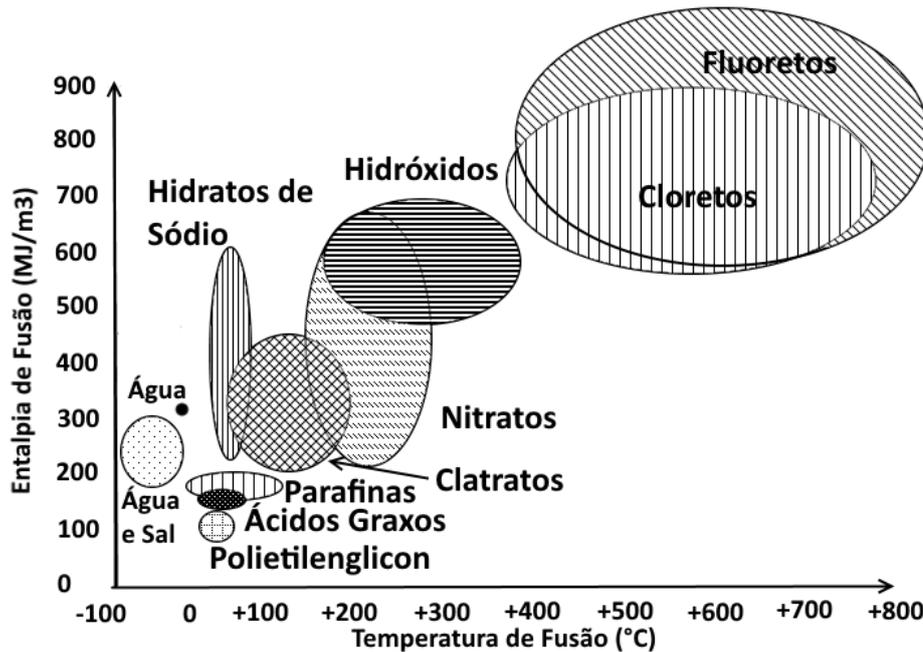


Figura 2.1 – Entalpia e temperatura de fusão de diversos materiais.
Adaptado de [Mehling \(2008\)](#)

Para a maior parte das aplicações voltadas para a construção civil, temperaturas entre 0 e 100°C são utilizadas ([ARKAR; VIDRIH; MEDVED, 2007](#)) ([TYAGI; BUDDHI, 2007](#)) ([KENISARIN; MAHKAMOV, 2007](#)) ([ZHOU; ZHAO; TIAN, 2012](#)) ([KUZNIK et al., 2011](#)) No caso de entalpia de fusão, deve-se considerar paralelamente o espaço de armazenamento disponível e o custo do material. [Kosny, Shukla e Fallahi \(2013\)](#) realizaram um extenso estudo sobre a viabilidade de diversos PCMs em sistemas de armazenamento térmico e concluiu que, mesmo com entalpia de fusão elevada, alguns materiais tornam o investimento inviável devido ao seu alto preço. Um exemplo disso são as parafinas, que mesmo com entalpia de fusão na ordem de 200 MJ/m³, são materiais cada vez mais populares em aplicações de pequeno a médio porte.

Estabilidade termoquímica

É imprescindível que PCMs não apresentem alterações em suas composições após sucessivos ciclos de mudança de fase. [Shukla, Buddhi e Sawhney \(2008\)](#) realizaram uma série de testes em grupos distintos de PCMs e observou que materiais orgânicos (como parafinas e ácidos graxos) tendem a ter estabilidade termoquímica maior do que materiais inorgânicos, confirmando a observação de Abhat. Outra característica essencial nos PCMs é que eles não reajam com o ambiente no qual foram inseridos, seja ele um tanque de armazenamento, a estrutura de um prédio ou até mesmo a pintura de uma superfície. Soluções de água e sal são exemplos típicos de substâncias que, apesar de apresentarem diversas vantagens do ponto de vista térmico, como entalpia elevada, ou econômico, como custos reduzidos, também remetem a alta capacidade de oxidação de metais, tornando-os

incompatíveis com diversas aplicações orientadas à construção civil.

Condutividade Térmica Elevada

Apesar de que PCMs sejam caracterizados majoritariamente pela sua capacidade de armazenar calor latente, para diversas aplicações é importante que a transferência de energia ocorra a taxas elevadas, permitindo que o calor disponibilizado por uma placa solar seja imediatamente absorvido ou que a temperatura de uma sala se mantenha dentro de parâmetros desejados, por exemplo. Essa capacidade depende da combinação de características inerentes do sistema de armazenamento/troca de calor e do material utilizado como PCM, com destaque para a condutividade do mesmo. Infelizmente, a maioria dos materiais não metálicos apresenta condutividade reduzida, tornando este um assunto vasto para investigações e pesquisas (ALKAM; AL-NIMR; HAMDAN, 2001) (MESALHY; LAFDI; ELGAFY, 2006) (CHERALATHAN; VELRAJ; RENGANARAYANAN, 2007) (SEDEH; KHODADADI, 2013). Dentre as soluções atualmente encontradas destaca-se a adição, ao PCM, de materiais com condutividade superior, tanto de forma macro quanto microscópica (KOSNY; SHUKLA; FALLAHI, 2013). Finalmente, ganhos de transferência de calor também podem ser obtidos através de engenharia envolvendo os trocadores de calor, assunto que será abordado mais adiante.

Custos reduzidos

É inevitável que viabilidade econômica tenha um peso considerável na escolha do material a ser utilizado, mesmo quando questões de sustentabilidade e eficiência energética são as principais forças motrizes por trás da popularização de PCMs como materiais para armazenamento energético. O departamento de energia dos Estados Unidos fez uma extensa análise da viabilidade econômica de diversos materiais de mudança de fase (KOSNY; SHUKLA; FALLAHI, 2013). Segundo a pesquisa, o valor ideal de um dado PCM depende majoritariamente da sua capacidade de absorção de energia (entalpia de fusão). A capacidade de energia armazenada é multiplicada pela diferença entre o preço pago via armazenamento contra o que se pagaria sem. A economia por ciclo é então dividida pelo valor total do equipamento (não apenas o PCM).

$$spc = Q_{ar}(P_{peak} - P_{off}) \quad (2.1)$$

Onde spc é economia por ciclo, Q_{ar} é a capacidade de armazenamento do material (kWh), P_{peak} e P_{off} referem-se ao preço da energia quando consumida em condições normais e o preço nas condições de armazenamento (\$/kWh).

$$PB = \frac{Inv}{spc} \quad (2.2)$$

Sendo PB o tempo de retorno de investimento (em ciclos) e Inv o custo do sistema (\$). Estudos de viabilidade devem, portanto, ser capazes de prever a performance do sistema de armazenamento energético nas condições de uso. Elevações de preço de eletricidade devem tornar PCMs mais atrativos, assim como o crescimento do mercado de materiais de mudança de fase e, conseqüentemente, da demanda por materiais deste tipo. Para ilustrar o potencial de alguns sistemas, o departamento de energia americano utilizou PCM embutido em *drywalls* como estudo de caso, buscando um retorno de investimento de 7 anos. Para atingir a meta exclusivamente através da economia proveniente do uso de energia em horários fora do pico de consumo, em Phoenix (EUA), seria necessário um PCM com entalpia de aproximadamente 220 kJ/kg e custo em torno de 1,35 \$/kg (KOSNY; SHUKLA; FALLAHI, 2013). Este valor pode mudar completamente dependendo da condição climática na qual o prédio está inserido, variação de preços, hábitos de uso, etc, o que ressalta a importância de estudos locais sobre o tema. Há, atualmente no Brasil, uma carência de pesquisas deste tipo.

2.2 Tipos de PCM

Uma vez compreendidos os parâmetros esperados de um material utilizado como PCM, pode-se classifica-los de acordo com suas características. Abhat (1983) divide-os em dois grandes grupos: Orgânicos e Inorgânicos. Essa divisão tem sido sustentada por diversos pesquisadores e hoje é padrão quando se trata desse tipo de material (ZALBA et al., 2003)(DINÇER; ROSEN, 2012). Uma representação esquemática dos tipos de PCMs pode ser vista a seguir.

Parafinas

PCMs parafínicos são constituídos por cadeias diretas de n-alcano hidrocarbonetos cuja fórmula geral pode ser definida por C_nH_{2n+2} , como o n-Heptadecano e o n-Eicosano. A temperatura e entalpia de fusão dos compostos parafínicos aumenta de acordo com a cadeia carbônica que o constitui (ABHAT, 1983) (KOSNY; SHUKLA; FALLAHI, 2013). A transição sólido-líquido atende de forma satisfatória diversos dos critérios anteriormente apresentados. Por exemplo, parafinas não apresentam problemas referente a estabilidade termo física após consecutivos ciclos de mudança de fase, possuem entalpia de fusão em torno de 200 kJ/kg, são não tóxicas e relativamente fáceis de se obter no mercado. Mudança de volume durante solidificação (na ordem de 10%) pode ser um problema para algumas aplicações (DINÇER; ROSEN, 2012).

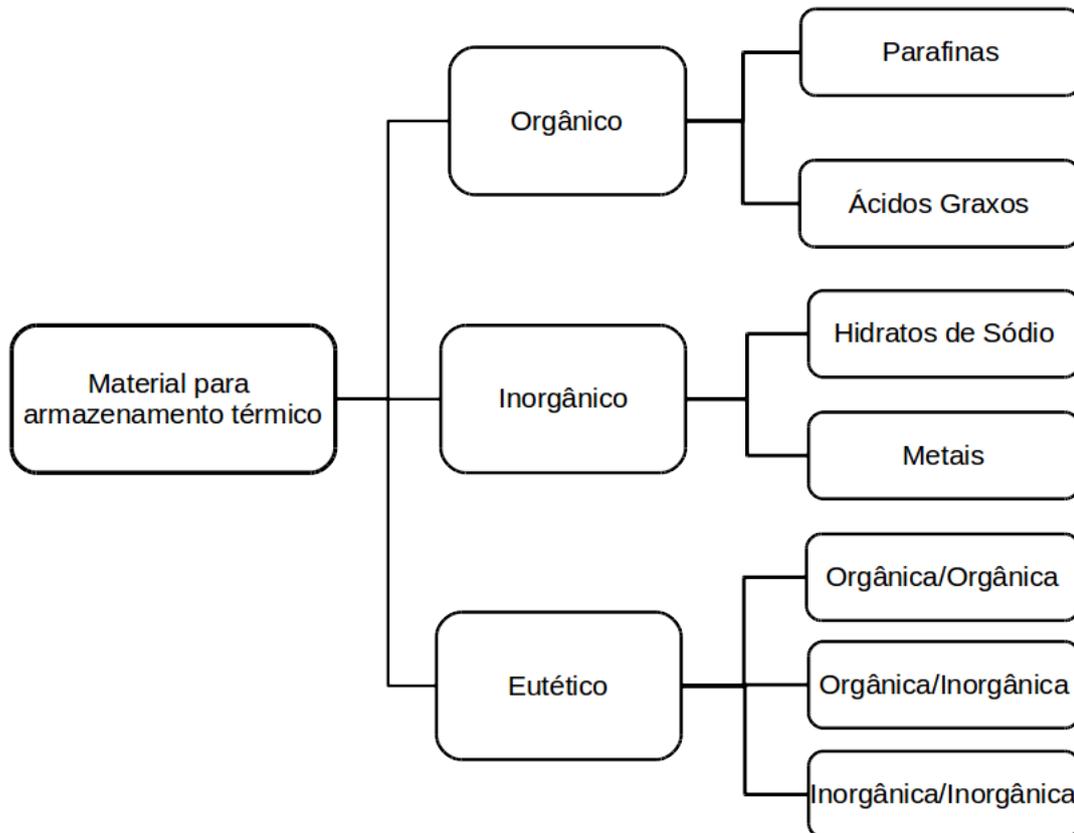


Figura 2.2 – Tipos de PCM
 Fonte: Elaborado pelo autor

Ácidos graxos

Ácido graxo é o nome dado a hidrocarbóetos cuja fórmula característica é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$, ou seja, cuja formulação molecular é terminada por um grupo COOH . Possuem características muito similares às parafinas, ou seja, estabilidade termo-química, não tóxicos, mesma ordem de entalpia de fusão, dentre outros (SHARMA et al., 2005) (SARI; KARAIPEKLI, 2012). Além disso, sua produção pode ser proveniente de subprodutos da indústria alimentícia, com ligação direta com questões de sustentabilidade e redução de pegada carbônica. O uso de ácidos graxos, assim como substâncias derivadas, no controle de demanda energética em uma edificação será abordado no capítulo seguinte.

Hidreto de sódio e ligas metálicas

Hidretos de sódio destacam-se como PCMs pela elevada condutividade e entalpia de fusão quando comparados a PCMs orgânicos. Como já mencionado em sessões anteriores, o maior desafio atual na utilização desse tipo de hidrato encontra-se em sua instabilidade termo-física após ciclos consecutivos de mudança de fase. Ligas metálicas, por sua vez, não passam pelo processo de segregação observado em diversos hidratos de sódio, porém apresentam entalpia de mudança de fase abaixo dos valores normalmente encontrados em PCMs. Estudos envolvendo hidratos de sódio e ligas metálicas buscam

se beneficiar, principalmente, da elevada condutividade e temperatura de operação desses materiais, compatível com aplicações como CSP (*Concentrated Solar Power*) (PACIO; WETZEL, 2017) (CABEZA, 2014) .

Misturas eutéticas

Misturas eutéticas são misturas que apresentam ponto de mudança de fase definido e abaixo do observado nos elementos que as constituem. Ao contrário de misturas normais, a mudança de fase não ocorre em um intervalo amplo de temperatura (ZALBA et al., 2003) (ZHANG et al., 2012). Sua importância encontra-se no fato de que misturas eutéticas permitem uma expansão considerável na quantidade de temperaturas de fusão possíveis através de PCMs de origem definida, como orgânicos, inorgânicos ou até mesmo uma combinação entre ambos (ZALBA et al., 2003). Essa possibilidade é de especial relevância quando se busca trabalhar com materiais de baixo impacto ambiental, fácil disponibilidade, custos reduzidos e recicláveis, princípios da química verde (ZHANG et al., 2012). Trata-se, assim, de um tipo de PCM importante para a expansão de bioPCMs, como será abordado no capítulo seguinte.

A tabela 2.1 resume as principais vantagens e desvantagens referentes a cada tipo de PCM (ZALBA et al., 2003).

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens de PCMs.

BioPCMs	PCM Inorgânico
Vantagens	Vantagens
Não corrosivo	Inflamabilidade
Estabilidade termoquímica	Condutividades superiores
Desvantagens	Desvantagens
Entalpia de mudança de fase reduzida	Subresfriamento
Condutividade reduzida	Corrosivo
Inflamabilidade	Segregação de fase

Fonte: Zalba et al. (2003)

2.3 PCMs Integrados a sistemas energéticos prediais

Zalba et al. (2003) , Regin, Solanki e Saini (2008) e Tyagi e Buddhi (2007) observaram que as aplicações de PCMs integrados a sistemas energéticos prediais podem ser agrupados em dois grandes conjuntos: Aplicações passivas e ativas. No caso de aplicações passivas, comumente o material de mudança de fase é incorporado à estrutura do edifício

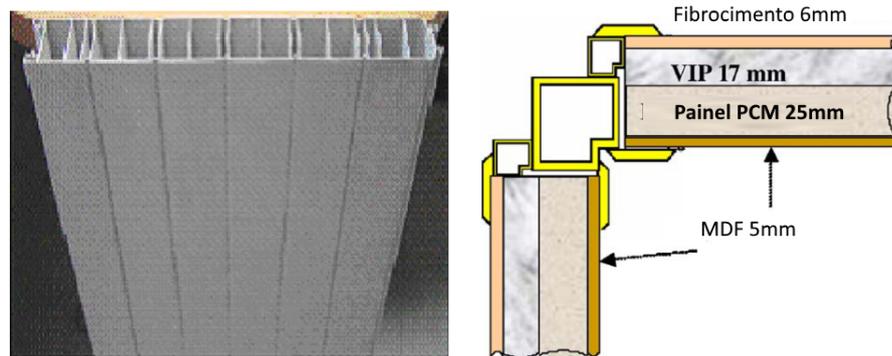


Figura 2.3 – Envoltória estudada e compartimento contendo o PCM
Fonte: [Ahmad et al. \(2006\)](#)

(paredes, tetos, pisos, etc), buscando elevação de massa térmica da mesma. Já no caso das aplicações ativas, o material é inserido em sistemas convencionais, com armazenamento de energia em tanques ou pequenos compartimentos. Os ganhos estariam na redução de volume de armazenamento e aumento de eficiência, proveniente de temperaturas de operação reduzidas. As sessões a seguir dedicam-se a cada um desses casos, individualmente.

Métodos Passivos

Nesse tipo de sistema o PCM é normalmente incorporado à estrutura do ambiente, elevando sua massa térmica e permitindo que energia seja naturalmente armazenada ou liberada, aproveitando-se de variações naturais de temperatura ambiente e radiação solar. [Ahmad et al. \(2006\)](#) estudou ganhos provenientes da adição de uma camada de PCM à envoltória de uma estrutura teste durante períodos de intensa radiação solar e observou reduções na amplitude da temperatura interna na ordem de 20°C durante o verão. [Chen et al. \(2008\)](#) obteve resultados similares ao analisar a performance de uma sala cujas paredes internas receberam uma camada de PCM. O armazenamento passivo da energia solar durante o dia permitiu reduções no consumo de energia para aquecimento durante a noite na ordem de 12%. Além disso, durante o verão, as temperaturas internas mantiveram-se até 10°C abaixo das registradas em uma estrutura padrão. [Mandilaras et al. \(2013\)](#) adicionou uma camada de *drywall* enriquecido com PCM em uma residência familiar na Grécia e observou que as temperaturas internas na residência permaneciam estáveis durante todo o dia, com defasagem de até 100 minutos entre o pico de temperatura externa registrado e o interno.

[Marin et al. \(2016\)](#) analisou ganhos de performance térmica proveniente da adição de PCM à estrutura de edificações de rápida montagem ou desmontagem, como é o caso das utilizadas em minas, abrigos pós desastre, campos de refugiados, dentre outros. Este tipo de construção, pela necessidade de transporte e rápida instalação, comumente é constituída de materiais leves e de baixo isolamento térmico, resultando em consumos

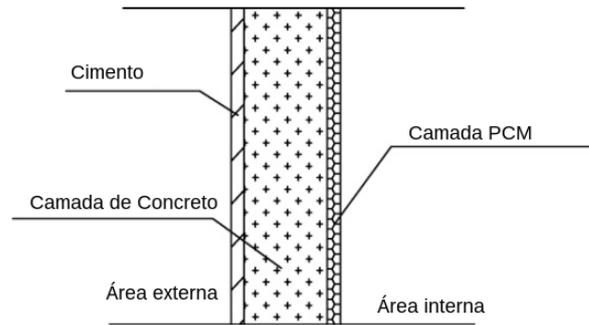


Figura 2.4 – Envoltória estudada por Chen et al.
Fonte: [Chen et al. \(2008\)](#)

consideráveis de energia para condicionamento do ambiente. Através de simulações computacionais, os autores observaram que a adição de PCM micro encapsulado ao *drywall* que forma as paredes das edificações resultou em redução significativa do consumo energético em climas áridos e quente. Ao realizar um estudo de caso referente às condições climáticas de Brasília, o autor observou-se potencial de redução de até 49% no consumo energético.

[Barzin et al. \(2015\)](#) obtiveram resultados negativos quando comparando a performance de um chalé cujas paredes foram aditivadas com PCM contra um tradicional. No caso estudado, utilizou-se um material cuja temperatura de solidificação encontrava-se a 19°C, resultando na necessidade de intervenção de um sistema de ar condicionado durante a noite para solidificar o material. O sistema utilizando PCM acabou por utilizar 3% mais energia do que o tradicional, apesar de conseguir redução de custo, por se tratar de energia em horários fora do pico e, conseqüentemente, mais barata.

Os autores optaram então por empregar a metodologia *night cooling*, que consiste em utilizar a amplitude térmica de certas regiões para resfriar a estrutura de uma edificação durante a noite, quando as temperaturas são mais amenas, reduzindo a demanda por resfriamento durante o dia. [Kubota, Chyee e Ahmad \(2009\)](#) estudaram os efeitos de ventilação noturna no conforto térmico de residências na Malásia. A pesquisa constatou que ao se permitir ventilação natural durante a noite, as temperaturas internas reduziram aproximadamente 2°C em média durante o dia, com a redução do pico na ordem de 4°C. No caso da pesquisa conduzida por Barzin et al., a aplicação do *night cooling* resultou em uma redução no consumo de energia na ordem de 73%. [Solgi, Fayaz e Kari \(2016\)](#) obtiveram resultados similares, com redução de 45% no consumo de energia para refrigeração de escritórios no Arizona. A sinergia entre *passive/night cooling* e PCMs é corroborada por diversos outros experimentos ([KOSCHENZ; LEHMANN, 2004](#)) ([NETO et al., 2010](#)) ([NAGANO et al., 2006](#)), indicando considerável potencial em condições climáticas como a de Brasília, onde a amplitude térmica considerável durante o período de seca é recorrente.

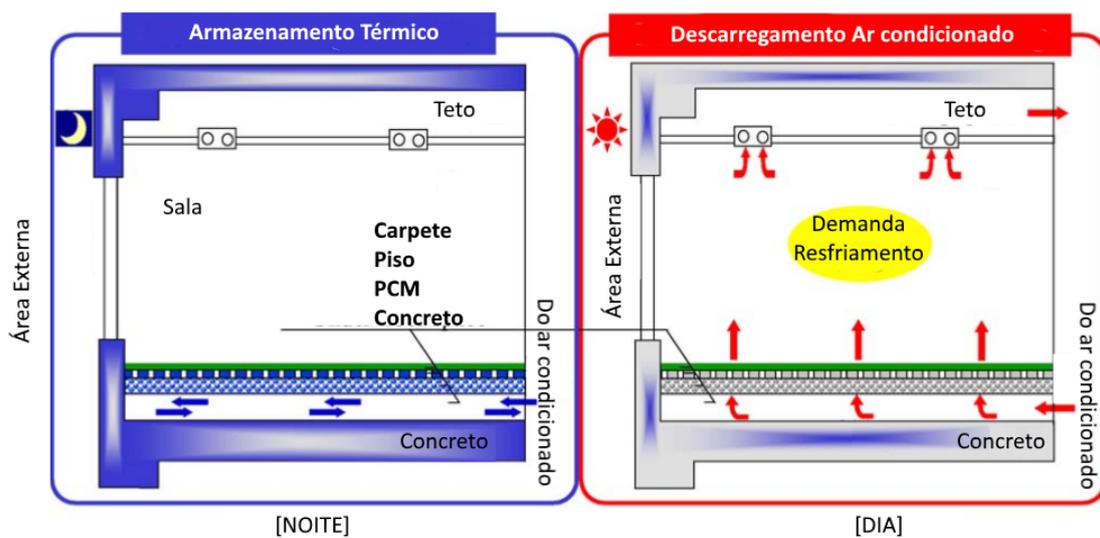


Figura 2.5 – Armazenamento de energia em sistema de condicionamento pelo piso.

Fonte: Nagano et al. (2006)

Métodos ativos e híbridos

Métodos ativos utilizam sistemas de controle para gerenciar o fluxo de energia entre fontes, sistema de armazenamento e edificações. Um exemplo bastante comum é a utilização de tanques contendo PCM para armazenar energia proveniente de placas de aquecimento solar. Kelly e Tuohy (2013) estudaram esse tipo de sistema e observou que a utilização de PCMs pode reduzir o volume necessário para estocagem em até dez vezes, quando comparado contra um sistema tradicional utilizando água como meio de armazenamento. Neto et al. (2010) estudou a utilização de PCM para armazenar calor residual da produção de eletricidade através de biogás em fazendas *offgrid* no norte do Brasil. Além da redução do volume de armazenamento necessário, foi possível operar o sistema a temperaturas inferiores às requeridas em um sistema com água como meio de armazenamento, aumentando eficiência do sistema e reduzindo perdas.

Nagano et al. (2006) estudou a utilização de PCMs para armazenar energia proveniente do sistema de condicionamento de ar de um conjunto de escritórios comerciais no Japão. O sistema, montado sob o piso, permite que, durante a noite, ar externo circule exclusivamente pela tubulação do sistema de condicionamento, resfriando e solidificando o material de mudança de fase. Durante o dia, o sistema de condicionamento do ambiente força a circulação de ar pela tubulação contendo PCM, resfriando assim o ambiente desejado. A figura 2.5 demonstra a estrutura utilizada. O sistema montado permitiu que o ambiente fosse condicionado exclusivamente através da energia armazenada durante a noite por até 3h. Uma vez que o sistema é descarregado, bombas de calor assumem a demanda por resfriamento.

Yamaha e Misaki (2006) investigaram a capacidade de deslocamento de pico de de-

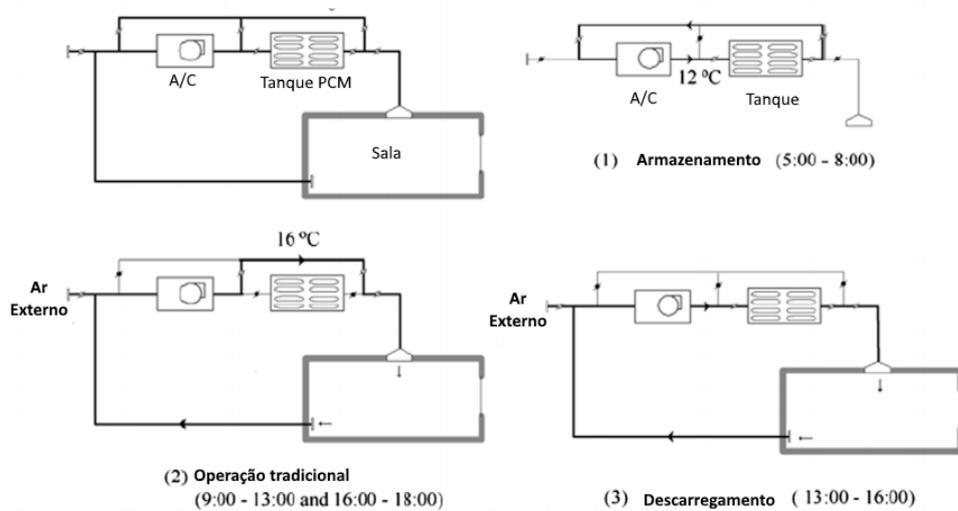


Figura 2.6 – Sistema de armazenamento ativo para operação off-peak.

Fonte: [Yamaha e Misaki \(2006\)](#)

manda utilizando um sistema de armazenamento combinado ao de condicionamento de ar. A estrutura proposta resfria o tanque de armazenamento de PCM durante a noite, quando a tarifa de energia costuma ser reduzida. Durante o dia, o sistema de ar-condicionado central mantém a temperatura do escritório constante até que se atinja o período de pico de demanda por eletricidade. Nesse momento, o condicionamento do ambiente é feito circulando ar através do tanque contendo PCM (figura 2.6).

Através de simulações os autores foram capazes de otimizar o sistema, concluindo que uma massa total de 5 kg/m^2 de PCM seria necessário para efetuar deslocamento desejado da demanda por eletricidade. Além disso, esse sistema deveria utilizar um PCM cuja mudança de fase ocorra a 19°C . Temperaturas elevadas resultariam na necessidade de maior densidade de PCM por m^2 de área e alterações no sistema de troca de calor dentro do tanque de armazenamento. [Lira \(2013\)](#) demonstra que, ao lidar com sistemas que utilizam fontes renováveis intermitentes ou imprevisíveis, sistemas híbridos tendem a apresentar soluções eficientes e robustas. Esses sistemas comumente necessitam de um meio de armazenamento energético para servir de interface entre as fontes. Nesse contexto, soluções como a apresentada por [Pomianowski, Heiselberg e Jensen \(2012\)](#) tornam-se atrativas. O grupo estudou as propriedades de placas de concreto aditivadas por PCM e com sistema de circulação de água integrado. Esse sistema pode tanto armazenar energia através da técnica night cooling quanto através do bombeamento de água resfriada pela sua estrutura, caso as temperaturas noturnas não sejam baixas o suficiente para reduzir a demanda por resfriamento durante o dia.

Sistema similar foi analisado por [Koschenez e Lehmann \(2004\)](#), porém utilizando uma placa de gesso aditivada com PCM. Em ambos os estudos o sistema de refrigeração ativa atuou eficazmente como complemento ao armazenamento de energia noturno. No

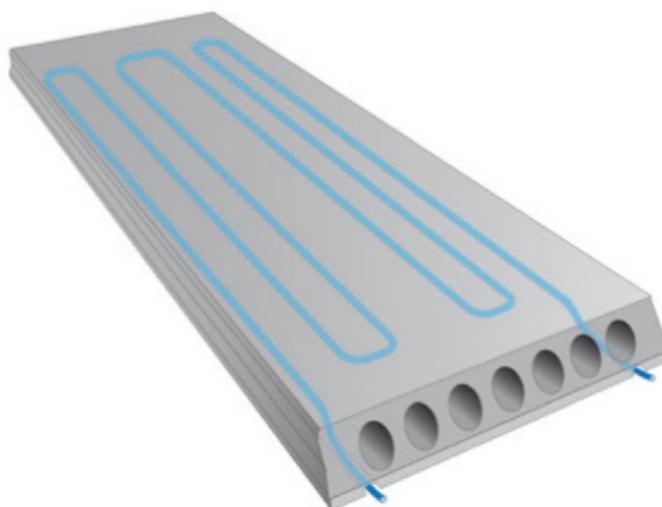


Figura 2.7 – Placas pré fabricadas com tubulação de água integrad
Fonte: Pomianowski, Heiselberg e Jensen (2012)

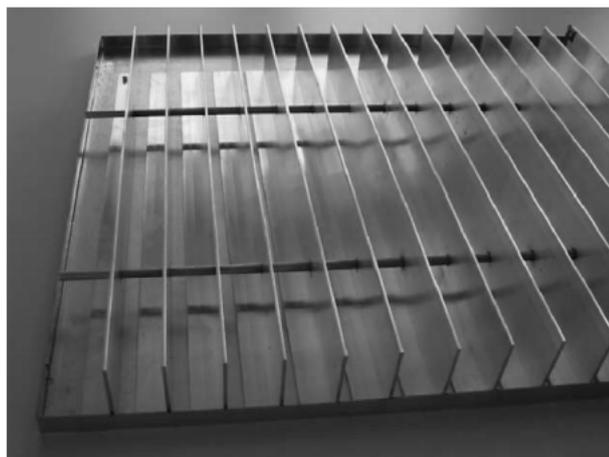


Figura 2.8 – Sistema de resfriamento ativo no qual o gesso aditivado é inserido
Fonte: Koschenz e Lehmann (2004)

caso das placas de gesso, a pesquisa constatou que depois da fusão de aproximadamente 50% do PCM, era necessária a intervenção de um sistema de condicionamento secundário para manutenção de temperaturas internas abaixo de 24°C.

Destaca-se, assim, a importância da utilização de sistemas híbridos, capazes de trabalhar tanto passivamente quanto ativamente, permitindo que demanda por resfriamento seja constantemente suprida, utilizando a fonte energética mais adequada àquele momento.

3 BioPCMs para controle térmico predial

Ácido graxo é o nome dado a hidrocarbonetos de origem orgânica cuja fórmula característica é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$, ou seja, cuja formulação molecular é terminada por um grupo CH_3 . Quando suas propriedades termofísicas são apropriadas para aplicações de armazenamento térmico na forma de calor latente, esses materiais serão chamados de bioPCMs.

As sessões a seguir observam características esperadas de PCMs em sistemas de controle térmico predial, de acordo com pesquisa pioneira de [Abhat \(1983\)](#), apresentada no capítulo anterior, e as compara contra aquelas encontradas em ácidos graxos e seus derivados, indicando as limitações desse tipo de material como PCMs. Além disso, são apresentados estudos que observam o comportamento de sistemas de armazenamento térmico quando utilizando bioPCMs. Ao final do capítulo, as informações obtidas são contrastadas contra dados referentes à viabilidade do uso de bioPCMs em países de clima tropical, possíveis benefícios referentes à sua adoção e potenciais candidatos.

3.1 Temperatura de mudança de fase e calor latente de fusão.

Como apresentado no capítulo anterior, para aplicações de controle térmico predial que buscam minimizar picos de demanda, assim como otimizar o uso de fontes naturais de energia, temperaturas de mudança de fase próximas da zona de conforto são desejadas ([KAURANEN; PEIPPO; LUND, 1991](#)) ([NEEPER, 2000](#)) ([ITEN; LIU; SHUKLA, 2016](#)) ([TYAGI et al., 2011](#)) ([KENISARIN; MAHKAMOV, 2007](#)) ([ZHOU; ZHAO; TIAN, 2012](#)) ([KUZNIK et al., 2011](#)) ([OHJI et al., 2013](#)).

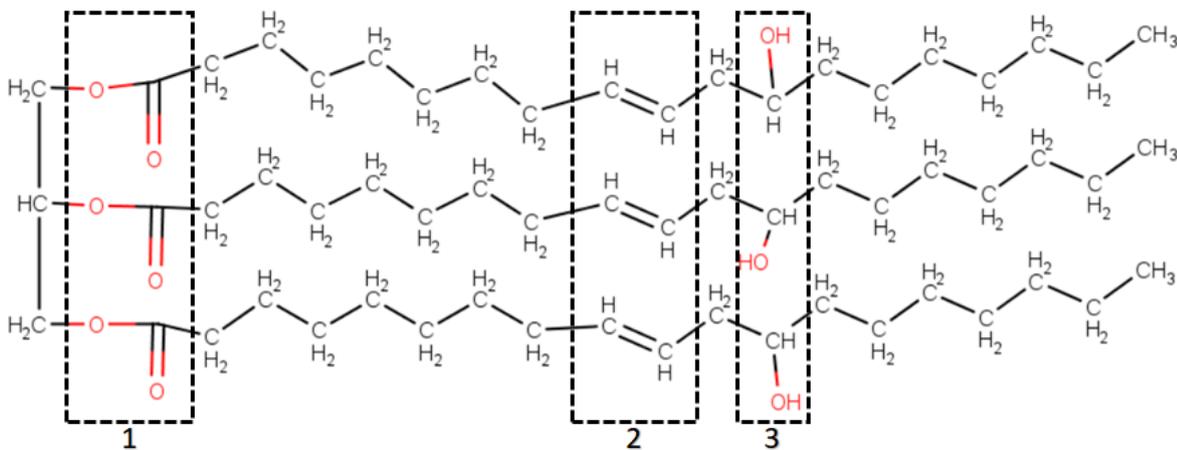
A tabela [3.1](#) lista a temperatura e calor latente de fusão de alguns ácidos graxos mais comuns. É interessante observar que a temperatura de fusão está diretamente relacionada à extensão da cadeia carbônica que constitui o ácido. Quanto mais elevada, maior a temperatura, o que não ocorre com o calor latente ([KNOTHE; DUNN, 2009](#)).

Os dados apresentados indicam que ácidos graxos apresentam capacidade de armazenamento similar àquela encontrada em PCMs tradicionais, entre 100 e $200 \text{ MJ}/\text{m}^3$, como apresentado no capítulo anterior. Já a temperatura de fusão, porém, pode não ser apropriada para aplicações de controle térmico predial. Destacam-se, assim, técnicas bastante difundidas que permitem a manipulação de ácidos graxos formando derivados com características mais próximas das esperadas (figura [3.1](#)). Essa flexibilidade permite que o bioPCM seja ajustado ao projeto, aumentando a eficiência e viabilidade de implementação.

Tabela 3.1 – Propriedades de alguns ácidos graxos.

Ácido	Temperatura de fusão [°C]	Calor latente de fusão	Fonte
Caprilico	16.10	144.22	(INOUE et al., 2004)
Caprico	32.14	156.40	(KARAIPEKLI; SARI; KAYGUSUZ, 2007)
Laurico	42.60	176.60	(SARI, 2005)
Mirístico	51.80	178.14	(SARI et al., 2006)
Palmitico	60.42	233.24	(SARI et al., 2006)
Oleico	13.60	138.70	(INOUE et al., 2004)

Fonte: Autoria Própria.



Grupo	Natureza da reação	Reagentes adicionados	Tipo de produto
1- Ligações Éster	Hidrólise	Ácido, enzima	Ácidos graxos, Glicerol
	Esterificação	Álcoois monohídricos	Ésteres
2 – Ligações Duplas	Hidrogenação	Hidrogênio	Hidroxiestearato
	Epoxidação	Peróxido de hidrogênio	Oleos epoxidados
3 – Grupo Hidroxila	Esterificação	Acético-, Maleico-, Phtálico anidridos	Óleo de ricino alquílico

Figura 3.1 – Reações óleo de mamona.

Fonte: Adaptado de Naughton (1974)

Tabela 3.2 – Propriedades termofísicas de algumas misturas eutéticas.

Ácido	Proporção (%)	Temperatura (°C) de fusão (°C)	Calor latente) de fusão (kJ/kg)
Caprico / Laurico	65.12 : 34.8	19.67	126.56
Caprico / Palmitico	76.5 : 23.5	21.85	171.22
Laurico / Palmitico	69 : 31	35.2	166.3

Fonte: [Shilei, Neng e Guohui \(2006a\)](#), [Karaipekli e Sari \(2007\)](#) e [Sari \(2005\)](#)

Misturas eutéticas são misturas cujo ponto de fusão encontra-se abaixo daquela observada nos seus componentes isolados. Quando aplicadas aos ácidos graxos, permitem um maior alcance no uso em aplicações que necessitam temperaturas de mudança de fase específicas e não encontradas naturalmente. A produção das misturas eutéticas é realizada ao se resfriar lentamente dois tipos de ácidos graxos misturados uniformemente em proporções distintas. A tabela 3.2 mostra alguns exemplos de temperaturas e entalpias de fusão de misturas eutéticas entre ácidos graxos ([SHILEI; NENG; GUOHUI, 2006a](#)) ([KARAIPEKLI; SARI, 2007](#)) ([SARI, 2005](#)).

Yinping et al. desenvolveu uma metodologia para prever a temperatura e entalpia de fusão de misturas eutéticas, permitindo que pesquisadores e desenvolvedores estimem as proporções necessárias para atingir valores desejados ([YINPING; YUEHONG; XINSHI, 1995](#)). A fórmula apresentada encontra-se abaixo.

$$\frac{-H_A(T_m - T_A)}{(T_A)} + R * T_m \ln(1 - X_A) + G_{A,ex} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{-H_B(T_m - T_B)}{(T_B)} + R * T_m \ln(1 - X_B) + G_{B,ex} = 0 \quad (3.2)$$

Onde H_i representa o calor latente do componente i , $Jmol^{-1}$, T_i a temperatura de mudança de fase do componente i , X_i a fração molar do componente i e R a constante universal dos gases perfeitos. Para o calor latente, a seguinte fórmula foi desenvolvida:

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \left[\frac{X_i H_i}{T_i} + X_i (c_{PLi} - c_{PSi}) \ln\left(\frac{T_m}{T_i}\right) \right] \quad (3.3)$$

Sendo H_m o calor latente da mistura, c_{PLi} e c_{PSi} os calores específicos do componente i nos estados líquidos e sólidos. [Yanping et al. \(2011\)](#) compararam os resultados provenientes da formulação acima contra valores experimentais, constatado congruência entre resultados, com erros na ordem de 1.2% para a temperatura de mudança de fase e 5% para o calor latente.

Uma outra característica importante encontrada em misturas eutéticas é a estabilidade térmica após ciclos de mudança de fase, ou seja, mesmo após 1400 ciclos não há variação significativa nas entalpias ou temperaturas de mudança de fase (BIÇER; SARI; LAFÇI, 2015) (KARAIPEKLI; SARI, 2007) (SARI, 2005) (ZUO; LI; WENG, 2011).

Uma segunda opção popular para a manipulação de bioPCMs é o processo de esterificação, que consiste na reação entre álcool e ácidos resultando em ésteres e água. Através desse fenômeno as ligações carbônicas nos ácidos originais podem ser substituídas por ligações mais ou menos complexas, alterando a temperatura de mudança de fase do material original. Dentre as vantagens dessa técnica para o controle de temperatura de mudança de fase dos bioPCMs, destaca-se que, por não serem misturas, ésteres não apresentam sublimação durante o processo de fusão, podem apresentar baixas temperaturas de mudança de fase, são inodoros e não oxidantes (YUAN et al., 2014). Além disso, assim como as misturas eutéticas, esses materiais demonstraram bastante robustez a ciclos de mudança de fase, apresentando praticamente nenhuma alteração mesmo após uma série de 1000 ciclos (SARI et al., 2011) (STRITIH, 2004).

Diversos autores buscam produzir e caracterizar ésteres utilizados como bioPCMs. A tabela 3.3 apresenta a entalpia e temperatura de mudança de fase de alguns desses materiais.

Tabela 3.3 – Propriedades de alguns ésteres.

Ester	Temp. de fusão [°C]	Calor latente de fusão [kJ/kg]	Fonte
Glyceroltri- myristato	31.96	154	(SAR et al., 2010)
Glyceroltri-palmitato	58.50	186	(SARI et al., 2011)
Erytritol tetrapalmitato	21.93	201	(SARI et al., 2011)
Erytritol tetrastearato	30.00	208	(SARI; KARAIPEKLI, 2012)
Xylitol penta myristato	50.12	186	(BIÇER; SARI; LAFÇI, 2015)
Xylitol penta laurato	42.36	178	(BIÇER; SARI; LAFÇI, 2015)
Hexadecyl decanoato	29.38	186.36	(AYDİN; AYDİN, 2012)
Hexadecyl dodecanoato	38.24	195.53	(AYDİN; AYDİN, 2012)

Fonte: Autoria Própria.

Enquanto misturas eutéticas e esterificação são comumente utilizadas para reduzir o ponto de fusão do material original, reações como hidrogenação e epoxidação podem ser utilizadas para elevar a temperatura de fusão de ácidos graxos, como o ácido ricinoleico e oleico, cujas temperaturas de mudança de fase encontram-se abaixo de 20°C (tabela3.1). Kulkarni e Sawant realizaram uma série de reações buscando identificar propriedades gerais de ésteres produzidos após a hidrogenação de ácidos ricinoleicos (KULKARNI; SAWANT, 2003). Segundo os autores, a hidrogenação por si só elevaria o ponto de fusão a 80 °C. Os autores, então, esterificaram o ácido hidrogenado, reduzindo o ponto de fusão

a valores entre 8 °C e 21 °C, dependendo do ácido utilizado para a esterificação. Há, portanto, evidência de que o processo de hidrogenação, combinado à esterificação, pode ser utilizados para viabilizar o uso de fontes como a soja ou mamona, importantes por possuírem em sua composição alta concentração de ácidos graxos, no processo de produção de bioPCMs.

3.2 Produção e custos

Embora o uso do armazenamento de energia possa reduzir a pegada de carbônica associada ao consumo de energia para o resfriamento do espaço, uma análise do ciclo de vida também levará em conta o impacto ambiental associado à produção do próprio material de armazenamento. Materiais sintéticos geralmente requerem uma quantidade maior de processos ao serem produzidos e, conseqüentemente, costumam estar associados a uma maior produção de carbono. [Gracia et al. \(2010\)](#) realizaram uma análise do ciclo de vida em edifícios com parafina embutida na estrutura e não observaram redução na pegada de carbônica final. Em alguns casos, houve até mesmo um aumento na emissão de carbono. O mesmo resultado foi obtido por [Menoufi et al. \(2013\)](#). O autor também realizou avaliações do ciclo de vida utilizando outros materiais como PCM e observou uma redução de até 10% na pegada carbônica do edifício quando bioPCMs foram utilizados como meio de armazenamento.

O fato de serem materiais de origem orgânica, que podem estar inseridos dentro de cadeias produtivas já existentes em determinada localidade, também tem impacto direto na viabilidade econômica do novo sistema. Segundo pesquisa do departamento de energia dos Estados Unidos apresentada no capítulo anterior, a viabilidade econômica é atingida, no País, ao utilizar um PCM com entalpia de aproximadamente 220 kJ/kg e custo em torno de 1,35 \$/kg ([KOSNY; SHUKLA; FALLAHI, 2013](#)). Segundo a mesma pesquisa, ácidos graxos como oleico ou palmítico (Calor latente de fusão 137 kJ/kg ([INOUE et al., 2004](#)) e 233 kJ/kg ([SARI et al., 2006](#)), respectivamente) custam aproximadamente 1.5 \$/kg, colocando-os um pouco acima do valor ideal e apresentando indícios da viabilidade do uso de bioPCMs no controle térmico predial.

Vale ressaltar que esses valores limites dependem consideravelmente das condições climáticas locais, variação de preço da eletricidade, hábitos de uso energético, etc, o que ressalta que avaliações locais podem produzir resultados distintos.

3.3 Estabilidade termo-química

Ao introduzir material em ambiente habitado, deve-se garantir que as propriedades do PCM estejam de acordo com as normas de segurança vigentes. É esperado que não

haja processo de corrosão entre o mesmo e a estrutura da edificação, ou que o material apresente riscos de explosão ou combustão. Além disso, a toxicidade do PCM deve ser avaliada. Diversos autores apontam a não toxicidade e estabilidade química como grandes vantagens do uso de ácidos graxos como PCM. Destaque para o fato de que este tipo de material orgânico é não oxidável, sendo, portanto, apropriado para uso junto a elementos constituintes de uma edificação (ABHAT, 1983) (SHARMA et al., 2009). Como desvantagem, deve-se destacar que ácidos graxos apresentam ponto de ignição relativamente baixo, de aproximadamente 350°C, o que pode apresentar riscos em caso de incêndio. Trata-se, porém, de uma melhora quando comparado a parafinas tradicionais normalmente utilizadas como PCM (KOŚNY, 2015) (SHARMA et al., 2009) (ABHAT, 1983). Finalmente, é essencial que PCMs mantenham suas características após consecutivos ciclos de fusão e solidificação. Sari e Karaipekli (2009) realizaram uma série de testes para verificar eventuais mudanças no calor latente e de temperatura de fusão de ácidos graxos após 1200 ciclos de mudança de fase. O teste consiste em introduzir os materiais de mudança de fase em cápsulas seladas e, em seguida, aquecer e refrigerar uma câmara de temperatura até que o número de 1200 ciclos fosse atingido. Finalmente, testes de calorimetria foram realizados e demonstraram estabilidade do material aos ciclos de mudança de fase, porém com variação na temperatura de fusão entre 0.2°C (ácido láurico) e 7.8°C (ácido esteárico). Os estudos apresentados indicam, portanto, que ácidos graxos apresentam estabilidade térmica e química aceitáveis para aplicações dentro da construção civil, melhores até mesmo do que o de PCMs mais tradicionais e já testados na indústria, como parafinas.

3.4 Condutividade térmica

Elemento essencial para garantir que a energia disponibilizada seja absorvida ou liberada a taxas aceitáveis, a condutividade de ácidos graxos apresenta-se no limite inferior do que pode ser considerado aceitável para aplicações TES. A Tabela 3.4 apresenta alguns valores de condutividade encontrados tipicamente em ácidos graxos (SHARMA et al., 2005), que são próximos daqueles encontrados em parafinas atualmente utilizadas como PCMs (n-octadecano, 0.148 W/mK, n-Hexadecano, 0.21 W/mK) (MEHLING, 2008). Pesquisadores têm, por sua vez, se dedicado a melhorar a transferência térmica de sistemas utilizando ácidos graxos como PCM. Adição de laurato de sódio (10%) aumentou em 5 % a condutividade dos ácidos testados por Fauzi et al. (2014), enquanto Karaipekli, Sari e Kaygusuz (2007) observaram ganhos na ordem de 270% sobre a condutividade do ácido esteárico ao adicionar à sua composição 10% de grafite expandido, com redução de apenas 8% no calor latente de fusão. Zhang et al. (2014) observaram ganhos similares na condutividade de uma mistura formada por 20% de grafite expandido e 80% de ácido palmítico.

Conclui-se, portanto, que apesar de não estar próxima da observada em sais utili-

Tabela 3.4 – Condutividade térmica - ácidos graxos .

Acido	Condutividade Térmica (W/mK)
Caprico	0.153
Laurico	0.147
Palmitico	0.162
Stearico	0.172

Fonte: [Sharma et al. \(2005\)](#)

zados como PCM, a condutividade de ácidos graxos não constitui fator limitador na sua utilização dentro da construção civil, podendo inclusive ser aprimorada através de técnica atualmente desenvolvidas.

3.5 O uso de bioPCMs em aplicações de armazenamento energético

Diversas pesquisas buscaram avaliar o uso de bioPCMs integrados ao sistema de armazenamento térmico de edificações. De uma forma geral, destacam-se aplicações de condicionamento passivo, que como apresentado no capítulo anterior, beneficiam-se de variações naturais de temperatura e radiação locais para promover o acúmulo ou liberação de energia. Dentre as formas de armazenamento mais recorrentes, encontra-se a incorporação de placas de gesso aditivadas com bioPCM à envoltória das edificações. Kauranen et al. em pesquisa sobre o assunto destacaram a importância de se utilizar bioPCM cuja temperatura de fusão esteja dentro da faixa de temperatura considerada confortável ([KAURANEN; PEIPPO; LUND, 1991](#)). Em seguida os autores demonstraram como misturas eutéticas de ácidos graxos são capazes de respeitar essa exigência, resultando em sistemas otimizados. Essa suposição foi posteriormente comprovada por diversos outros autores, como Shilei et al. que analisaram a performance de placas compostas por uma misturas eutéticas de ácido caprílico e láurico adicionadas ao gesso. A primeira mistura, ácido caprílico e láurico - 82 : 18% resultou em uma estrutura com entalpia de fusão de 36,96 kJ/kg e mudança de fase a 18,8 °C ([SHILEI; NENG; GUOHUI, 2006a](#)). A segunda, ácido caprílico e láurico - 65,18 : 34,88% produziu um material com valores levemente distintos, 19,67 °C para temperatura de mudança de fase e calor latente de 35,29 kJ/kg ([SHILEI; NENG; GUOHUI, 2006b](#)). Resultados indicaram que as placas desenvolvidas resultaram em maior estabilidade térmica da edificação durante o verão (China), com temperaturas internas em média 2 °C menores do que no sistema sem as placas. Além dos ganhos de performance, os autores observaram que as características térmicas dos materiais se mantiveram mesmo após 350 ciclos de mudança de fase forçado. Karaipekli e Sari realizaram análise em uma placa similar, porém utilizando uma mistura eutética de

ácido caprílico e ácido palmítico na proporção 76,5% e 23,5% respectivamente (KARAIPEKLI; SARI, 2007). Através de testes comparativos, a placa de gesso pura apresentou temperaturas 3 °C acima daquela observada na presença de bioPCM. Os mesmos autores testaram a incorporação de PCM à vermiculita, utilizando uma mistura eutética de ácido caprílico e mirístico e realizando a incorporação através do vácuo. Resultados indicaram características térmicas similares à obtida com a placa de gesso, indicando viabilidade do uso dessa técnica, expandindo possibilidades de aplicações. Kong et al. observou redução de temperaturas internas em 2°C ao revestir as paredes de uma sala com painéis preenchidos com ácido caprílico (KONG et al., 2014).

Sari, Alkan e Altıntaş (2014) produziram microcápsulas contendo ácidos graxos para aplicação em sistemas de armazenamento térmico inseridos na estrutura das edificações. Esse tipo de técnica é apropriada para materiais que apresentam vazamento após serem misturados a materiais porosos, como gesso. No caso estudado, os autores foram capazes de micro-encapsular misturas eutéticas, formadas por ácidos caprílico e láurico, resultando em estruturas cujas temperaturas de fusão variavam entre 30 e 20 °C com calor latente de fusão entre 22 e 87 J/g (SARI; ALKAN; ALTINTAŞ, 2014). Wang obteve resultados similares porém atingindo valores de calor latente de fusão levemente superiores, entre 61 e 81 J/g, ao microencapsular misturas eutéticas entre ácido caprílico e esteárico (WANG; MENG, 2010).

Biçer e Sari (2013) observaram o comportamento de ésteres produzidos a partir de ácidos láuricos e mirísticos misturados a materiais porosos presentes na construção civil, como gesso e cimento. Resultados demonstraram que vazamento do material não foi observado para frações de até 20 % de éster sobre a massa total das misturas envolvendo gesso e cimento, respectivamente. Além disso, mesmo após mil ciclos, o sistema manteve-se estável. Sari et al. obteve resultados similares, utilizando ésteres provenientes de ácidos palmítico e esteárico (SARI; KARAIPEKLI, 2012). Hawes (1993) testou combinações de ésteres provenientes de ácidos caprílicos e láuricos, com temperatura de fusão em torno de 20 °C, e observou, além de elevação de onze vezes a capacidade de armazenamento de energia de uma parede drywall, redução na absorção de umidade e excelente resistência a chama e inflamabilidade.

Sinergia entre *passive/night cooling* e bioPCMs é corroborada por diversos outros experimentos (KOSCHENZ; LEHMANN, 2004) (NETO et al., 2010) (NAGANO et al., 2006), indicando considerável potencial em condições climáticas com amplitude térmica acima de 10°C durante o dia.

3.6 BioPCMs e armazenamento térmico em países tropicais

3.6.1 Políticas de eficiência energética predial

Políticas locais referente a conversão e consumo de energia possuem impacto direto na penetração de tecnologias e hábitos ditos sustentáveis no mercado (COUTURE; GAGNON, 2010). O Instituto Americano de Arquitetura destaca que aproximadamente 50% gases responsáveis pelo efeito estufa são produzidos pela construção e manutenção de edificações (WU et al., 2014), destacando assim a importância de políticas focadas nesse setor. Geller et al (Geller et al. (2006) aponta que políticas voltadas à eficiência energética têm maior impacto se integradas a estratégias capazes de transformar o mercado (GELLER et al., 2006). Em países desenvolvidos a implementação de certificação predial é realidade há décadas, muitas delas iniciando-se nos anos 70, logo após a primeira crise do petróleo. No Japão, padrões de eficiência energética predial, voluntários, foram originalmente estabelecidos em 1980, sendo constantemente atualizados. Atualmente, estima-se que padrões atuais de isolamento térmico sejam responsáveis por uma redução de 20% no consumo de energia relacionada a aquecimento e refrigeração (GELLER et al., 2006). Nos Estados Unidos, diversas iniciativas locais foram implementadas ao longo dos anos. Estima-se que a adoção de padrões como código internacional de conservação de energia (IECC) resultou numa economia de 0,57 EJ em dez anos (NADEL, 2004). Na Alemanha, a adoção de políticas de eficiência energética reduziu em 30% a energia média consumida por área de edificação. No caso de países em desenvolvimento, políticas orientadas a eficiência energética predial, de uma forma geral, ainda encontram-se em estágio de consolidação (IWARO; MWASHA, 2010). Observa-se, assim, potencial impacto de novas políticas sobre eficiência energética nesses países.

Fossati et al. (2016) destaca, porém, diferenças entre o foco das regulamentações em países desenvolvidos e os em desenvolvimento. Os autores observam que no caso de países desenvolvidos, majoritariamente localizados em regiões de clima frio, os padrões de regulamentação de desempenho predial consideram as edificações artificialmente condicionadas, uma necessidade nessas regiões. Essa realidade não se reflete em locais de climas mais quentes, onde técnicas de resfriamento passivo podem ser utilizadas com maior facilidade para atingir os níveis de temperatura interna desejados. Destaca-se, assim, a importância do desempenho da edificação na avaliação de desempenho nessas localidades. Há, portanto, considerável sinergia entre regulamentações em regiões em desenvolvimento, majoritariamente de clima quente, e materiais e metodologias que promovam condicionamento passivo do mesmo. Esse é o caso do Brasil, onde uma série de iniciativas voltadas para melhorias na eficiência energética predial têm sido implementadas. Por exemplo, uma das regulamentações adotadas compara, através de simulações, a temperatura ambiente externa à edificação com a interna (ABNT, 2013). A diferença de temperatura entre os picos define a nota da edificação. De acordo com os estudos previamente apresentados,

a adição de PCMs à estrutura da edificação teria impacto direto na massa térmica do mesmo e, conseqüentemente, possível deslocamento e diminuição do pico de temperatura. Observa-se, assim, a possibilidade de que a adoção de PCMs eleve a classificação dos projetos, incentivando seu uso em larga escala.

Sinergia entre políticas de eficiência energética predial que incentivem a adoção de técnicas passivas e bioPCMs depende de dois fatores primordiais: A facilidade de se encontrar matéria prima apropriada para produção de bioPCMs, cuja mudança de fase ocorra na temperatura desejada, e condições climáticas locais propícias à utilização de técnicas passivas, como o resfriamento noturno.

3.6.2 Possíveis fontes de BioPCMs

Como apresentado em sessões anteriores, para otimizar eficiência de materiais de mudança de fase utilizados para conforto térmico predial, espera-se temperaturas de mudança de fase próximas à zona de conforto. BioPCMs, por sua vez, possuem a flexibilidade de poderem ser manipulados a partir de diversas metodologias, como misturas eutéticas, produção de ésteres ou hidrogenação, para atingir a mais variada gama de pontos de fusão. Essa característica torna possível adaptar fontes locais de ácidos graxos às necessidades do sistema de armazenamento. Óleo de soja e mamona são exemplos de fontes importantes de ácidos graxos, possuindo aproximadamente 25% de ácido Oleico em sua composição, no caso do primeiro, e acima de 75% de ácido ricinoleico, no caso do segundo (BEARE-ROGERS; DIEFFENBACHER; HOLM, 2001), ambos materiais cuja mudança de fase ocorre abaixo dos 20°C (Tabela 3.5). Ao mesmo tempo, são amplamente produzidos em países de clima quente, que também possuem demanda considerável por resfriamento, como como o Brasil, segundo maior produtor mundial de soja e terceiro de mamona (DOHLMAN; SCHNEPF; BOLLING, 2001) (MAHESHWARI; KOVALCHUK, 2016). Como importantes fontes de ácido oleico, destacam-se ainda gorduras animais ou frutas típicas do cerrado, como o pequi (GUIMARÃES, 2015). Uma série de fontes de ácidos graxos é apresentado na tabela 3.5. Além disso, alguns óleos apresentam mudança de fase dentro da zona de conforto térmico, como é o caso do óleo de coco, cuja mudança de fase é relatada ocorrer em torno de 21°C. Observa-se, assim, haver sinergia entre ambientes que potencialmente se beneficiam de bioPCMs integrados a edificação e condições climáticas favoráveis à produção de materiais ricos em ácidos graxos, como é o caso da mamona, da soja, do pequi e do coco.

3.6.3 Influência climática

Sessões anteriores demonstraram também que, além da escolha do PCM apropriado, maior eficiência energética no controle de temperatura de uma edificação pode ser obtido quando a técnica de resfriamento noturno pode ser aplicada. Essa metodologia

Tabela 3.5 – Fontes de ácidos graxos .

Ácido	Fontes
Caprilico	Gordura de côco, babassu (7%)
Caprico	Gordura de côco (6%), leite (2%)
Laurico	Gordura de côco, sementes (50)
Palmitico	Óleo de Dendê (40%)
Oleico	Azeite de Oliva (75%), Soja (25%), Pele de Frango (36%)
Ricinoleico	Mamona (75%+)

Fonte: Beare-Rogers, Dieffenbacher e Holm (2001)

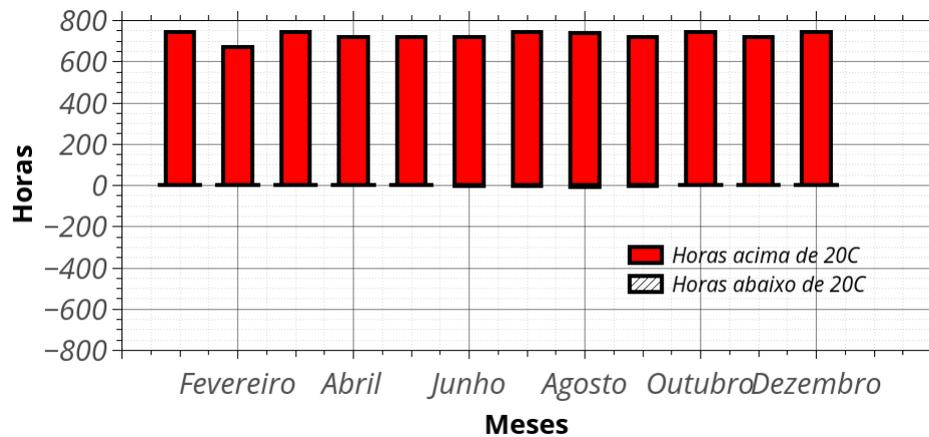


Figura 3.2 – Temperatura ao longo do ano - Recife

Fonte: Elaborado pelo autor

depende da capacidade de se utilizar a temperatura externa como meio de se solidificar o PCM durante a noite, minimizando o uso de uma fonte secundária, como a eletricidade. Sem essa técnica, o ganho de massa térmica promovido pelo PCM adicionado ao ambiente pode até mesmo elevar o consumo de energia, apesar de promover deslocamento e redução de picos (BARZIN *et al.*, 2015). O uso do resfriamento noturno depende, por sua vez, de temperaturas ambiente abaixo da temperatura de solidificação do PCM. Surge, assim, a necessidade de se avaliar o clima local.

As figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 indicam a frequência com que a temperatura ambiente em diversas cidades do Brasil encontram-se acima ou abaixo de 20°C, baseado em dados de ano climático de referência produzidos pelo laboratório de eficiência energética em edificações (LabEEE) da Universidade Federal de Santa Catarina (CARLO, 2005). Esse valor foi selecionado por representar o limite inferior para solidificação de um PCM de acordo com os estudos apresentados anteriormente. Ou seja, temperaturas ambientes abaixo desse limite seriam capazes de promover naturalmente a solidificação do material. Além disso, valores acima de 20 °C, considerando ganhos casuais e radiação solar, indicam necessidade de condicionamento. O que se observa é que em cidades como Recife,

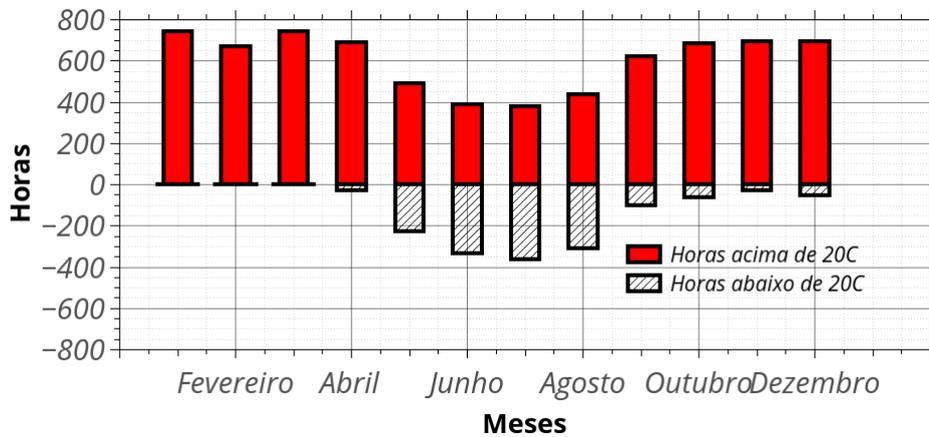


Figura 3.3 – Temperatura ao longo do ano - Rio de Janeiro
Fonte: Elaborado pelo autor

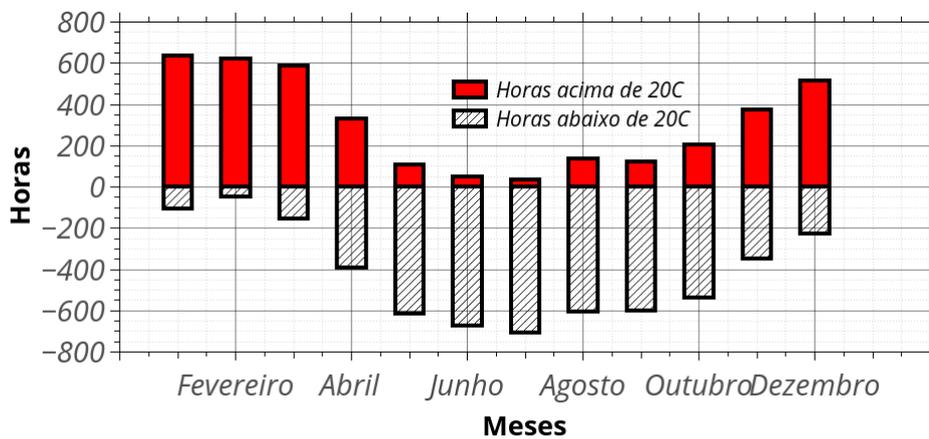


Figura 3.4 – Temperatura ao longo do ano - Porto Alegre
Fonte: Elaborado pelo autor

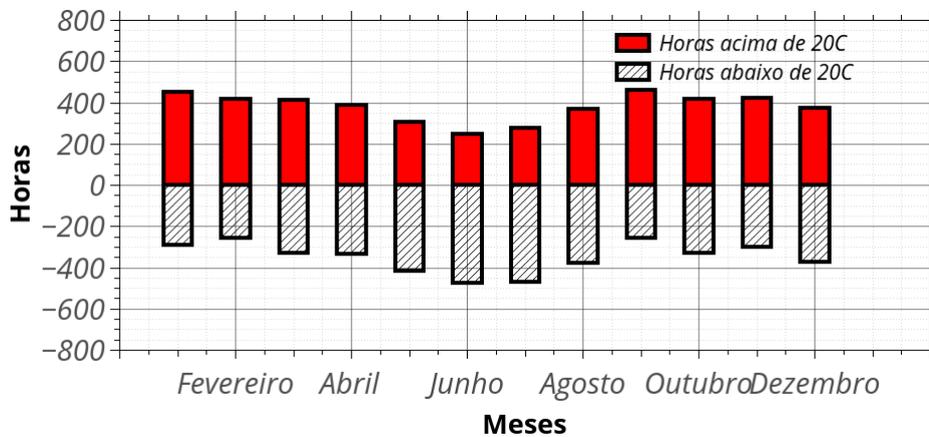


Figura 3.5 – Temperatura ao longo do ano - Brasilia
Fonte: Elaborado pelo autor

com temperaturas predominantemente quentes durante o ano, o impacto de técnicas de refrigeração natural, como o resfriamento noturno, seria mínimo. Em cidades como Rio de Janeiro e Porto Alegre, observa-se momentos de equilíbrio entre necessidade de refrigeração (temperaturas acima de 20°C) e possibilidade de armazenamento térmico passivo (temperaturas abaixo de 20°C). Há, porém, predominância de períodos ou excessivamente quentes ou frios, onde a técnica pode não ser efetiva. Finalmente, observa-se os dados de Brasília. A região de clima tropical de savana apresenta durante todo o ano equilíbrio entre períodos quentes e frios, indicando considerável potencial de uso de técnicas passivas de condicionamento térmico das edificações, como observado pela pesquisa conduzida por [Marin et al. \(2016\)](#). Há, assim, indicação sinergia entre aplicações bem sucedidas de bioPCMs, apresentadas em sessões anteriores, e ambientes de clima árido, com possíveis ganhos em conforto e estabilidade térmica, eficiência energética e economia.

3.7 Conclusão

Este capítulo apresentou uma série de estudos sobre o armazenamento de energia térmica em aplicações prediais e comparou as características requeridas em um PCM contra aquelas encontradas em bioPCMs, como ésteres de ácidos graxos, misturas eutéticas ou óleos vegetais. A análise indica que os bioPCMs têm um grande potencial no controle de temperatura de edifícios, com alto impacto no consumo de energia e pegada carbônica, particularmente em países com alta demanda de resfriamento de espaço. Como os bioPCMs podem ser produzidos através de uma série de metodologias e de uma ampla variedade de fontes, eles podem ser modelados para melhor atender a um determinado requisito do sistema energético. É importante notar que, embora haja muitas evidências da vantagem e do potencial de ésteres e misturas eutéticas como bioPCM, poucos estudos levam em conta a cadeia de produção local ao selecionar o material. Países como o Brasil ou a Índia são grandes produtores de soja, mamona e palmeiras, materiais ricos em ácidos oleico e ricinoleico. Além disso, conforme apresentado, o crescimento de regulamentações locais referentes à eficiência energética predial em países em desenvolvimento, muitos desses de clima tropical, tende a priorizar o uso de metodologias passivas, o que pode servir como catalizador para a adoção de bioPCMs. Há, portanto, demanda por estudos focados na utilização de materiais orgânicos como PCMs para aplicações de resfriamento espacial.

O capítulo a seguir apresenta metodologia desenvolvida para caracterização térmica de ácidos graxos e seus derivados de forma a identificar potenciais bioPCMs. Foram selecionados óleos e gorduras que podem ser extraídos como subprodutos de processos locais e, conseqüentemente, resultar em impacto ambiental mínimo, assim como custos reduzidos.

4 Caracterização térmica de BioPCMs

4.1 Introdução

Os capítulos anteriores ilustraram como bioPCMs podem ser utilizados para lidar com o paradigma moderno de suprir demanda por condicionamento térmico predial crescente enquanto reduz os impactos ambientais associados à essa necessidade. Novos materiais devem, portanto, ser explorados e classificados de acordo com sua viabilidade como potenciais bioPCMs. As base teóricas e metodologias desenvolvidas para o estudo termo físico de bioPCMs serão apresentados no presente capítulo. O estudo bibliográfico demonstrou que métodos mais tradicionais de caracterização térmica podem não ser apropriados para os materiais estudados, evidenciando a necessidade de desenvolvimento de aparato próprio, apresentado a seguir.

4.2 Calorimetria e T-history

Solé et al. (2013) apontam dois métodos principais para análise calorimétrica de materiais de mudança de fase: O scanner de calorimetria diferencial (comumente conhecido como differential scanning calorimetry - DSC) e o método T-History. Ambos buscam definir aspectos gerais referentes à temperatura de mudança de fase, condutividade, entalpia e estabilidade do material nas condições estudadas.

No caso da análise DSC, a amostra estudada e uma referência são introduzidos em um compartimento cuja temperatura interna varia a uma taxa pré-definida. A absorção de energia em cada material é calculada por meio da sua variação de temperatura, segundo a seguinte relação:

$$\dot{Q}_{as} - \dot{Q}_{ar} = \frac{(T_r - T_s)}{(R_{th})} \quad (4.1)$$

Onde \dot{Q}_{ar} e \dot{Q}_{as} referem-se ao fluxo de calor (calor absorvido) através da referência e do material estudado, respectivamente. R_{th} é uma característica construtiva do sistema e representa a razão entre a diferença de temperaturas e fluxos de calor entre as amostras. O Valor de R_{th} é obtido por meio da calibração do equipamento, utilizando-se duas amostras conhecidas. A diferença entre o calor absorvido também pode ser relacionada pela capacidade térmica de cada material.

$$Q_{as} - Q_{ar} = \omega(C_s - C_r) \quad (4.2)$$

onde ω é a taxa de aquecimento do ambiente [K/s] e C_s e C_r a capacidade térmica da amostra e do material estudado, em J/K. Combinando 4.1 e 4.2 chega-se à fórmula abaixo, cuja única variável desconhecida é C_s .

$$\frac{(T_s - T_r)}{(R_{th})} = \omega(C_s - C_r) \quad (4.3)$$

$$\Delta T = R_{th}\omega(C_s - C_r) \quad (4.4)$$

A partir da capacidade térmica registrada, conhecendo-se outras características do material, como massa e densidade, pode-se estipular, para cada intervalo de tempo, valores como calor específico e entalpia de mudança de fase da amostra. Diversos autores apontam a influência da taxa de aquecimento e massa das amostras sobre erros de caracterização dos materiais (MEHLING; EBERT; SCHOSSIG, 2006) (RUDTSCH, 2002) (HE; MARTIN; SETTERWALL, 2004) (GMELIN; SARGE, 2000). Mehling (MEHLING; EBERT; SCHOSSIG, 2006) destaca que materiais de mudança de fase não podem ser caracterizados corretamente simplesmente aplicando-se os padrões utilizados para outros materiais. Devido à baixa condutividade térmica da maioria dos bioPCMs, associado a uma elevada entalpia de fusão, taxas de aquecimento normalmente empregadas podem levar a erros inadmissíveis. O autor destaca que taxas de aquecimento para estudos de materiais de mudança de fase devem ser menores do que comumente utilizado, e ajustado de acordo com o material escolhido. Além disso, a necessidade de se utilizar pequenos volumes de amostras é considerado um desafio quando se tratando de PCM (PAKSOY, 1996). Materiais de origem orgânica ou misturados a outros produtos, como concreto ou gesso, tendem a apresentar certo nível de heterogeneidade, não capturado em amostrar de volume reduzido. A análise conhecida como T-history tem sido vista como uma solução viável (RATHGEBER et al., 2014) (SOLÉ et al., 2013) (YINPING; YI; YI, 1999).

O método do T-History (histórico de temperatura) foi apresentado por Yinping et al. em 1999 (YINPING; YI; YI, 1999). O procedimento inicia-se inserindo tubos de ensaio contendo os materiais a serem estudados em um banho quente cuja temperatura esteja acima do ponto de fusão dos PCMs. Um dos materiais deve ter suas propriedades já definidas e servirá como referência. Uma vez que as temperaturas são estabilizadas em um ponto comum, os materiais são expostos à um ambiente refrigerado, agora com temperatura abaixo do ponto de fusão. O histórico da variação de temperatura (T por t) é então registrado. A partir do perfil de temperatura observado, as propriedades do PCM, como calor de fusão, calor específico e coeficiente de transferência de calor, são obtidos por meio de cálculos de balanços energéticos. Por exemplo, a perda de calor por convecção pode ser descrita como abaixo:

$$(m_t c_{p,t} + m_p c_{p,l})(T_o - T_s) = h_c A_c A_1 \quad (4.5)$$

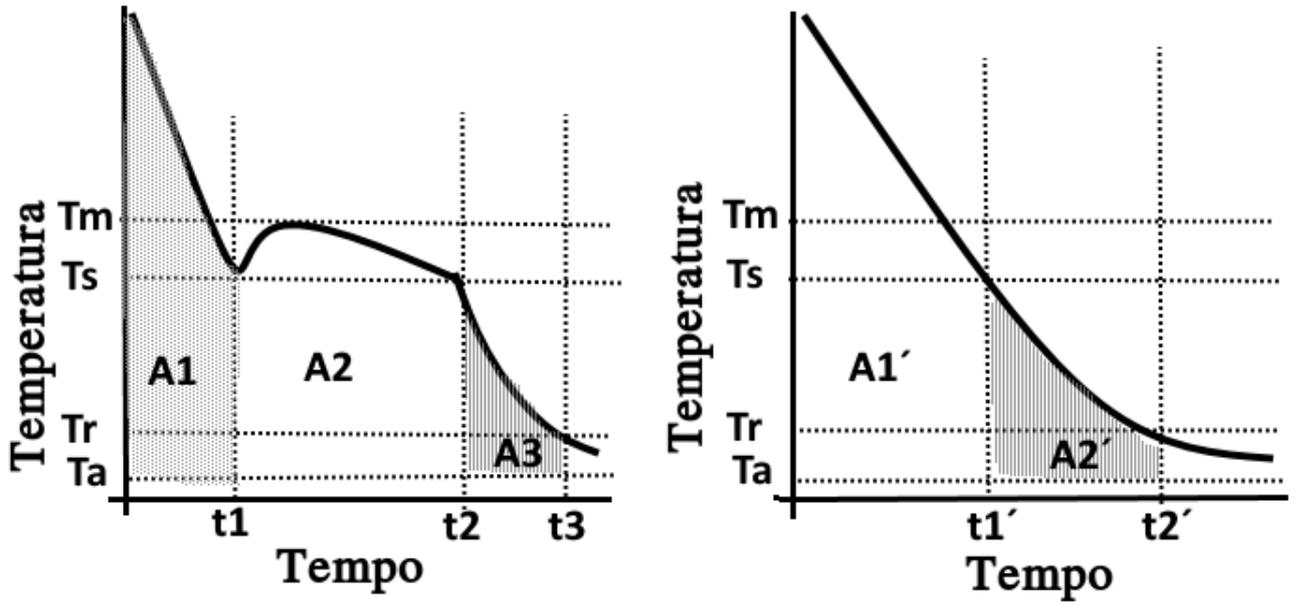


Figura 4.1 – Curvas T-history: Exemplo
Fonte: Elaborado pelo autor

Onde m_t , $c_{p,t}$, m_p e $c_{p,l}$ referem-se à massa e calor específico do tubo e do PCM, respectivamente, T_o e T_s referem-se à temperatura de início de resfriamento e de sub-resfriamento, respectivamente, h_c o coeficiente de transferência térmica por convecção, A_c é a área do tubo e $A_1 = \int_{t_o}^{t_1} (T - T_a) dt$, sendo t_0 o momento em que o processo tem início, t_1 o momento em que a mudança de fase se inicia, T_a e T_r a temperatura ambiente e do PCM.

De forma similar, durante o processo de mudança de fase do PCM, o cálculo de balanço energético pode ser feito da seguinte forma:

$$m_p H_m = h_c A_c A_2 \quad (4.6)$$

Onde H_m é o calor latente de fusão, $A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T - T_a) dt$, T_a é a temperatura ambiente e o intervalo entre t_1 e t_2 é o período no qual a mudança de fase ocorre.

Adicionalmente:

$$(m_t c_{p,t} + m_p c_{p,s})(T_s - T_r) = h_c A_c A_3 \quad (4.7)$$

onde $c_{p,s}$ é o calor específico do PCM no estado sólido, $A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T - T_a) dt$, onde T_r é a temperatura de referência.

As mesmas relações podem ser construídas para um segundo material de propriedades conhecidas, que servirá de referência, como é o caso da água destilada.

$$(m_t c_{p,t} + m_w c_{w,l})(T_o - T_s) = h_c A_c A_1' \quad (4.8)$$

$$(m_t c_{p,t} + m_w c_{w,l})(T_s - T_r) = h_c A_c A'_2 \quad (4.9)$$

Onde m_w e $c_{p,w}$ são a massa e calor específico da referência (Água). Combinando as equações anteriores, chega-se a:

$$c_{p,s} = \frac{m_w c_{p,w} + m_t c_{p,t} \frac{A_3}{A'_2}}{m_p} - \frac{m_t}{m_p} * c_{p,t} \quad (4.10)$$

$$H_m = \frac{m_w c_{p,w} + m_t c_{p,t} \frac{A_2}{A'_1}}{m_p} (T_0 - T_s) \quad (4.11)$$

$$c_{p,l} = \frac{m_w c_{p,w} + m_t c_{p,t} \frac{A_1}{A'_1}}{m_p} - \frac{m_t}{m_p} c_{p,t} \quad (4.12)$$

Como bioPCMs são comumente formados por uma mistura de ácidos graxos, sua temperatura de fusão nem sempre é constante. Dessa forma, a equação equação 4.11 deve então excluir ganhos de calor sensível ao tubo e ser reescrita como abaixo, onde T_{s1} e T_{s2} representam as temperaturas de início e término do processo de fusão:

$$H_m = \frac{m_w c_{p,w} + m_t c_{p,t} \frac{A_2}{A'_1}}{m_p} (T_0 - T_{s1}) - \frac{m_t}{m_p c_{p,t}} (T_{s1} - T_{s2}) \quad (4.13)$$

Apesar de seu potencial, trata-se de uma metodologia ainda em desenvolvimento, com falta de consenso entre pesquisadores quanto a um *setup* instrumental ideal (SOLE *et al.*, 2013), não havendo assim equipamento padronizado disponível no mercado para uso imediato. Foi portanto necessário o desenvolvimento de aparato experimental próprio, assim como um algoritmo para análise e interpretação de dados capturados e a adaptação da metodologia original às necessidades específicas dos materiais estudados.

Yinping *et al.* ainda apresentam uma segunda metodologia para caracterização calorimétrica, agora voltada para o cálculo da condutividade do material. No caso em questão, o bioPCM em seu estado líquido e contido no tubo de ensaio é abruptamente inserido em um banho de água fria. Dada a razão entre altura e largura do tubo, no caso 10x1, assume-se que o processo é uni-dimensional. Dessa forma, a equação de difusão de calor para o cilindro é escrita como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha_p} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\xi < r < R, t > 0) \quad (4.14)$$

Sujeito às respectivas condições de contorno e inicial

$$k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_w (T_{amb} - T) \quad t > 0 \quad (4.15)$$

$$T(\xi = R) \cong T_m \quad t = 0 \quad (4.16)$$

Sendo $T(r,t)$ a temperatura do bioPCM no ponto r e instante t , α a difusividade térmica do bioPCM, ξ o raio da interface sólida/líquida do bioPCM e h_w é o coeficiente de convecção do tubo na água.

Considerando ainda a interface entre as fases:

$$T(r = \xi) = T_m \quad (4.17)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\xi} = \rho_p H_m \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (4.18)$$

O autor em seguida utiliza o método da perturbação, chegando a

$$k = \frac{[1 + \frac{c_p(T_m - T_{amb})}{H_m}]}{[4(\frac{t_f(T_m - T_{amb})}{\rho_p R^2 H_m} - \frac{1}{h_w R})]} \quad (4.19)$$

Onde k é a condutividade do material analisado, ρ a sua densidade e t_f o tempo para solidificação total do PCM.

Os autores ainda demonstram que, para o tipo de material analisado, ou seja, parafinas, óleos e ácidos graxos, $\frac{t_f(T_m - T_{amb})}{\rho_p R^2 H_m} \gg \frac{1}{h_w R}$, permitindo que $\frac{1}{h_w R}$ seja desconsiderado sem prejuízo significativo ao resultado.

4.3 Aparato experimental e procedimentos

Como descrito anteriormente, a análise T-history requer um equipamento capaz de ler e armazenar o histórico da temperatura do PCM, da referência e da câmara de resfriamento. Com esse intuito, um *data logger* foi construído conectando uma placa arduino a circuitos integrados capazes de ler e converter os dados analógicos gerados por termopares tipo K, espessura de 3,2mm e 1m de comprimento, em informações digitais. Os dados de temperatura são registrados em intervalos de tempo de um segundo, criando, assim, um histórico de temperatura por tempo.

Para armazenamento dos PCMs, foram escolhidos tubos de ensaio de vidro com 100 mm de altura por 10 mm de diâmetro. Embora a fórmula de balanço de energia não indique a necessidade de encher completamente os tubos, ela assume pouca influência da convecção sobre a transferência de energia dentro destes. Para minimizar o número de Biot, a relação entre a altura do tubo e o seu raio deve ser levada em consideração. Como a relação máxima alcançada pelo equipamento atual é de 10 para 1, o tubo é mantido acima de 90 % de sua capacidade, reduzindo, assim a influência de convecção nos resultados.

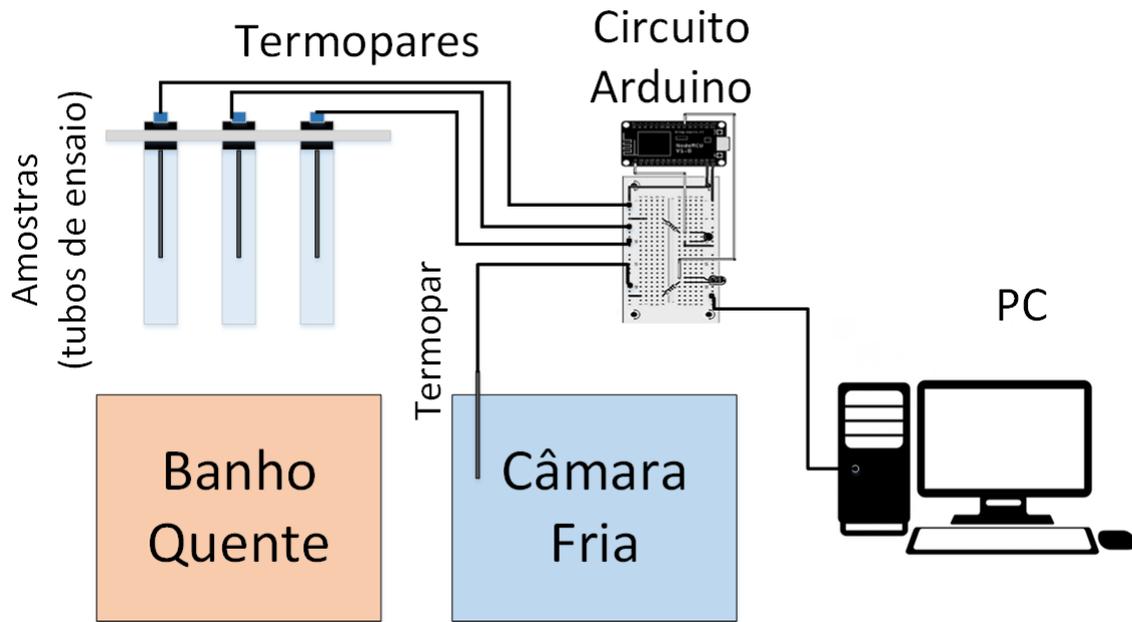


Figura 4.2 – Estrutura do Experimento
Fonte: Elaborado pelo autor

Para definição da massa das amostras foi utilizada uma balança digital RADWAG com precisão de 0,1 mg. Para cada teste, amostras de 5 a 8 g foram selecionadas.

Conforme descrito na seção anterior, o teste T-history requer a exposição do material estudado, inicialmente no estado líquido, a um ambiente com temperatura abaixo do ponto de solidificação do PCM. Para estabelecer a condição inicial, uma caixa de poliestireno é preenchida com água aquecida, onde as amostras são inseridas verticalmente, até que todos os tubos atinjam a mesma temperatura. Essa temperatura é mantida por pelo menos 10 minutos para apagar a memória cristalina dos materiais (STEEN et al., 2015). Conforme observado nos testes DSC, a taxa de resfriamento também tem influência sobre os resultados T-history, fato confirmado em análises iniciais. Para melhor aproximar os resultados das condições de uso, decidiu-se resfriar o material utilizando o ar como meio de resfriamento. O banho frio levaria a taxas de resfriamento consideravelmente mais rápidas, não vistas em aplicações de resfriamento passivo ou noturno.

Para se garantir temperatura do ar abaixo do ponto de fusão, os tubos de ensaio foram inseridos verticalmente em uma câmara resfriada a aproximadamente 10°C. A refrigeração se dá por meio da inserção de água resfriada no fundo da câmara e blocos de gelo enrolados em papel alumínio afixados na parte superior da mesma. Busca-se, assim, reduzir a estratificação do ar. Além disso, os tubos de ensaio foram posicionados próximos uns aos outros para evitar diferença de temperatura devido à estratificação natural do ar. Esse procedimento permitiu picos nas taxas de resfriamento em torno de 5°C por minuto. Alguns autores sugerem o envolvimento dos tubos em papel alumínio, evitando transferência de calor por radiação. Esse procedimento, porém, demonstrou ter impacto

insignificante nos resultados e, portanto, não foi adotado (MARIN; LÁZARO; ZALBA, 2005).

Outro aspecto não relatado na literatura encontrada, porém observado durante testes iniciais, foi a influência do posicionamento dos termopares nos resultados obtidos. A não centralização do termopar levou a problemas de medição, como variações abruptas de temperatura e discrepância de resultados. O procedimento de posicionamento e fixação do termopar levou em consideração, portanto, que o sensor deve estar radialmente centralizado, além de estar posicionado na mesma altura em todos os tubos testados simultaneamente. Além disso os tubos são fixados de forma a evitar sua movimentação durante o processo de transporte do tanque aquecido para a câmara resfriada.

Uma vez capturado o histórico de temperatura, os dados obtidos foram processados em uma rotina de análise criada via MATLAB. No algoritmo criado, os pontos espaçados em 1s são convertidos em curvas, permitindo o cálculo das áreas entre os pontos t_1 , t_2 e t_3 , assim como t_1' e t_2' (figura 4.1 e, em seguida, aplicadas às fórmulas previamente apresentadas).

Além disso, à metodologia previamente descrita, foi adicionado um algoritmo capaz de projetar a curva *Entalpia por Temperatura* dos materiais estudados. Essa curva demonstrou-se útil devido ao fato de que alguns dos óleos, por serem constituídos pela mistura de duas ou mais substâncias, não apresentam temperatura de mudança de fase constante, além da ausência de subcooling, dificultando a identificação por meio da inspeção visual dos pontos de início e fim da mudança de fase. Segundo apresentado por Marin et al. (2003), a curva *Entalpia por Temperatura* pode ser obtida aplicando-se as equações de equilíbrio 4.5 a 4.7 em intervalos pequenos de tempo ($\Delta t = t_{i+1} - t_i$), e, conseqüentemente, de temperatura (ΔT_i). Dessa forma, as equações originais podem ser substituídas por:

$$m_t c_{p,t} (T_i - T_{i+1}) + m_p \Delta h_p(T_i) = h_c A_c \int_{t_i}^{t_i + \Delta t_i} (T - T_a) dt = h_c A_c I_i \quad (4.20)$$

$$(m_t c_{p,t} + m_w c_{p,w}) (T_i - T_{i+1}) = h_c A_c \int_{t'}^{t' + \Delta t'} (T - T_a) dt = h_c A_c I'_i \quad (4.21)$$

Finalmente, a variação de entalpia $\Delta h_p(T_i)$ no intervalo ΔT_i é definido como:

$$\Delta h_p(T_i) = \frac{m_w c_{p,w} + m_t c_{p,t}}{m_p} \frac{I_i}{I'_i} \Delta T_i - \frac{m_t}{m_p c_{p,t}} \Delta T_i \quad (4.22)$$

Assim, para um dado T, tem-se que a entalpia $h_p(T)$ pode ser encontrada como a soma dos incrementos de entalpia até aquele ponto, assumindo um valor h_{p0} constante como

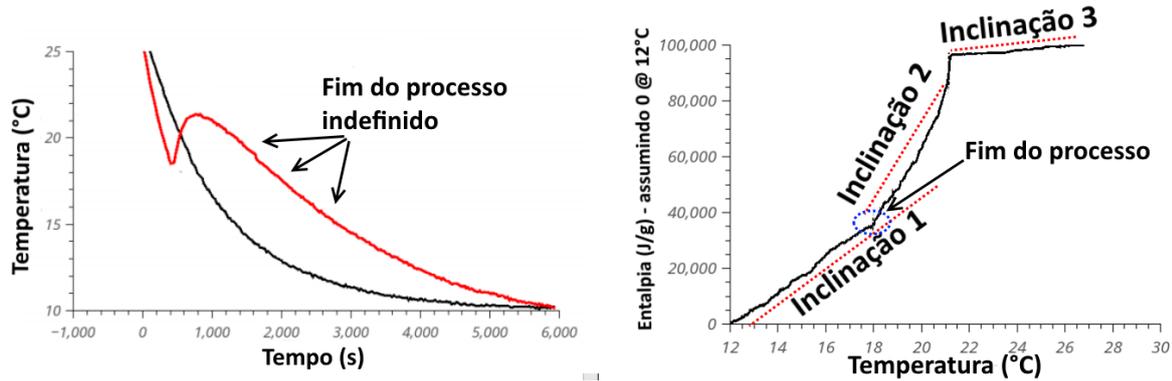


Figura 4.3 – Definição do fim do processo de mudança de fase
Fonte: Elaborado pelo autor

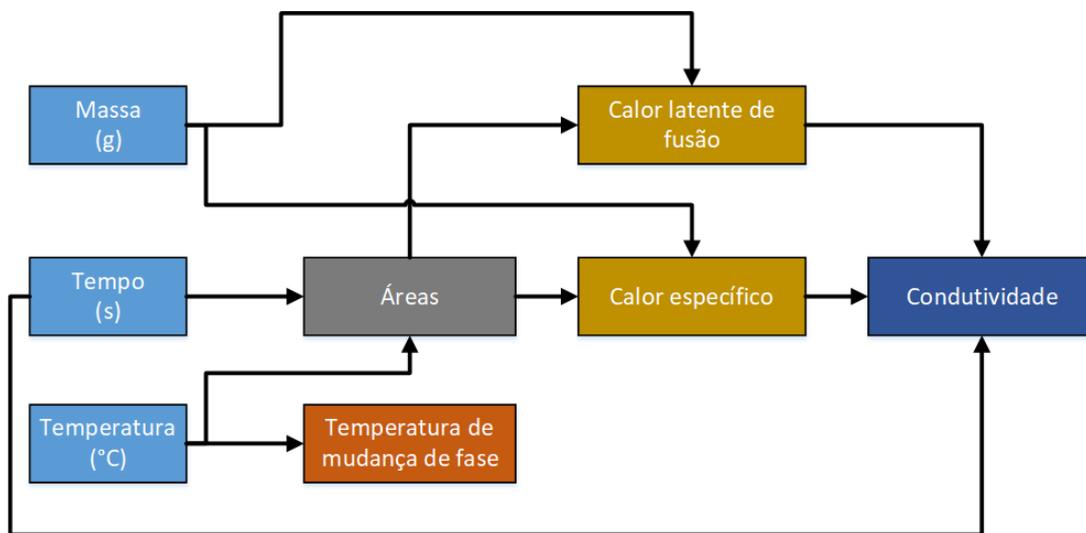


Figura 4.4 – Mapa de propagação de incertezas
Fonte: Elaborado pelo autor

referência.

$$h_p(T) = \sum_{i=1}^N \Delta h_{pi} + h_{p0} \quad (4.23)$$

A curva obtida acaba por apresentar variações de inclinação acentuadas nos pontos de início e fim do processo de mudança de fase, facilitando a identificação dessas temperaturas, como ilustrado pela figura 4.3 .

4.4 Calibração de equipamento e incertezas

Antes de se iniciar a experimentação propriamente dita, foram identificadas as fontes de incerteza relacionadas à medição de grandezas, assim como sua propagação. Esse mapeamento inicial encontra-se representado na figura 4.4.

Tabela 4.1 – Calibração e incerteza associada a cada termopar.

Termopar	Ajuste (a)	Ajuste(a)	Ajuste(a)	Incerteza (°C)
	$T_{med} < 20^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C} < T_{med} < 35^{\circ}\text{C}$	$T_{med} < 65^{\circ}\text{C}$	
t1	1,38	1	0,45	0,34
t2	1,5	1	0,5	0,36
t3	1,55	1,1	0,5	0,48
t4	1,8	1,1	0,6	0,38

Fonte: Autoria Própria

No caso da medição de massa, foi utilizada uma balança digital RADWAG com precisão de 0,1 mg. Nesse caso, não foi aplicada nenhuma técnica de calibração adicional sobre aquela já presente no equipamento. No caso do tempo, possível incerteza estaria associada à precisão do *clock* do processador. Para averiguar possíveis problemas de precisão, o número de segundos registrado pelo arduíno após duas horas foi comparado contra o Tempo Atômico Internacional (*International Atomic Time* - TAI). Após 5 medidas, obsevou-se uma discrepância média de 36s, resultando em uma incerteza na ordem de 0,53%. Estudo de sensibilidade demonstrou que, mesmo que reduzido a zero, o impacto final na incerteza dos valores calculados seria inferior a 1%. Dessa forma, não foi realizada calibração adicional para medição de tempo.

Para calibração dos termopares, foi utilizado um banho termostático para variação da temperatura ambiente a ser medida e comparada contra um padrão local, já calibrado, formado por uma termoresistência tipo PT-100 conectada a um multímetro digital. A temperatura do banho térmico foi elevada de 5 °C a 65 °C em saltos de 10°C. Cada rotina de elevação de temperatura foi realizada 4 vezes. Após comparação entre resultados obtidos pelos termopares e os valores esperados, referente ao observado pelo PT-100, uma curva de correção de medição foi construída para cada termopar, dentro de trechos de temperatura pré definidos (Equação 4.24, Tabela 4.1). Finalmente, a incerteza associada a cada termopar foi calculada de acordo com INMETRO (2012) para um nível de confiança de 95% , levando em consideração a dispersão das temperatura medidas (após correção), a resolução do instrumento (0,1°C) e a incerteza do padrão (0,1 °C)(Tabela 4.1).

$$T_{corr} = T_{med} + a \quad (4.24)$$

O cálculo das incertezas nos valores calculados leva em consideração a propagação das incertezas associadas a cada tipo de medição/conversão. Moffat (MOFFAT, 1988) demonstra em seu trabalho de 1988 que a propagação das incertezas em um resultado experimental pode ser estimadas por meio da raiz quadrada da soma dos quadrados da

incerteza de cada entrada de dado. Por exemplo, dado um elemento $G(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$:

$$\delta G = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial Y_i} \delta Y_i \right)^2} \quad (4.25)$$

Onde δG refere-se à incerteza calculada para G . Essa metodologia será utilizada para estimar as incertezas associadas aos valores calculados na sessão seguinte.

4.5 Resultados experimentais

O método T-history foi aplicado para analisar as propriedades térmicas do óleo de coco extra virgem, óleo de polpa de pequi, óleo de semente de pequi, óleo de palma e banha de porco. Esses materiais foram selecionados de acordo com dois critérios: O primeiro leva em consideração sua disponibilidade em climas quentes, tropicais ou áridos, onde aplicações de resfriamento passivo ou noturno utilizando PCMs demonstraram consideráveis ganhos de eficiência energética. O segundo critério leva em conta a concentração de certos ácidos graxos em sua composição. Foram priorizados aqueles com temperatura de fusão abaixo da temperatura de conforto, como ácidos oleico e ricinoleico, com temperatura de mudança de fase em torno de 16°C e 4°C respectivamente (tabela 3.1). Além disso, todos esses materiais podem ser obtidos a partir de fontes renováveis e podem ser extraídos como subprodutos de processos já estabelecidos localmente (tabela 3.5). Isso significa que seu impacto na análise do ciclo de vida de um edifício pode ser mínimo.

4.5.1 Óleo de Coco

O óleo de coco é um óleo vegetal com alta concentração de ácido láurico, cerca de 50 %, e aproximadamente 16 % de ácido mirístico (BEARE-ROGERS; DIEFFENBACHER; HOLM, 2001). A curva T-history obtida indica sub-resfriamento controlado a $18,56 \pm 0,37^\circ\text{C}$, alguns graus abaixo da temperatura de fusão ($21,39 \pm 0,38^\circ\text{C}$), com auto nucleação, ou seja, sem necessidade de intervenção externa para iniciar o processo de solidificação. Como o processo de fusão não acontece a temperatura constante, definir o ponto no qual o processo termina é essencial para o cálculo de sua entalpia de fusão e do calor específico do óleo de coco. Como pode ser observado na figura 4.5, não há um ponto de inflexão claro e, portanto, a curva de entalpia por temperatura (figura 4.6) deve ser usada. Pode-se observar que entre $17,69^\circ\text{C}$ e $21,39^\circ\text{C}$ há duas mudanças abruptas na inclinação da curva, indicando os pontos nos quais o processo de fusão tem início e termina. A aplicação dos dados obtidos ao algoritmo construído indica uma entalpia de fusão de $64,32 \pm 5,87 \text{ kJ/kg}$ e calor específico (líquido) de $2024 \pm 165,96 \text{ kJ/kgK}$. Como o óleo de coco é o mais homogêneo de todas as amostras, ele foi usado como referência de teste contra uma análise DSC. Para a análise DSC, o material foi resfriado a -100°C e aquecido a 5°C por minuto

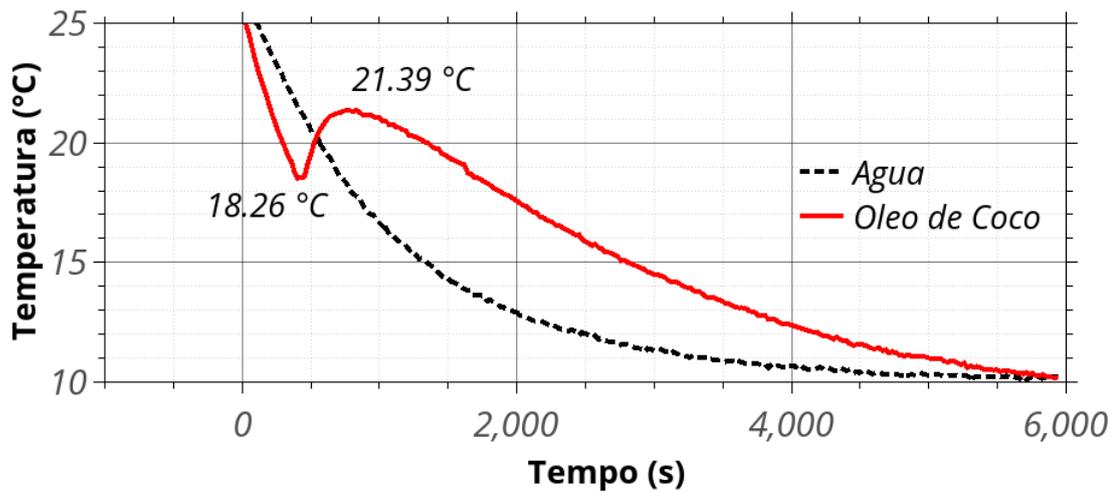


Figura 4.5 – T-history Óleo de coco
Fonte: Resultados da pesquisa

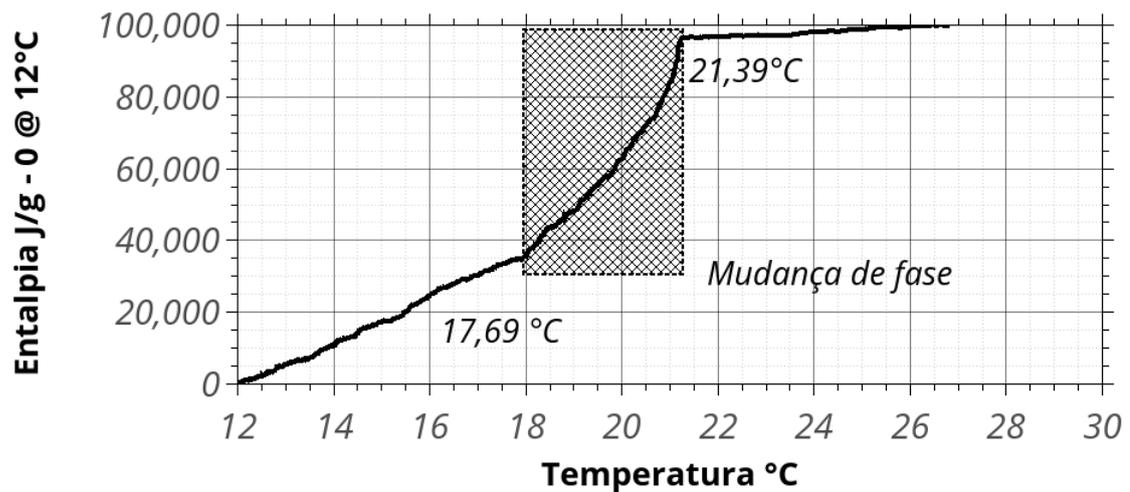


Figura 4.6 – Óleo de coco - Entalpia vs Temperatura
Fonte: Resultados da pesquisa

até 100°C. O teste resultou um pico de entalpia a 19,35°C com o processo começando em 21,59°C. A análise indica uma entalpia de fusão de 61,33 kJ/kg.

Ambos os métodos apresentaram resultados semelhantes com diferença de ponto de fusão de 1% e de calor latente de fusão de 5%. Indicação de que a metodologia e o aparato experimental são apropriados para a análise calorimétrica de bioPCMs.

As características do óleo de coco parecem estar no limite inferior do que poderia ser considerado apropriado para a construção de aplicações TES, conforme denotado nos capítulos anteriores. Como referência, um quilo de óleo de coco, resfriando de 21° C a 18° C, seria capaz de armazenar cerca de 24 vezes mais energia do que um quilo de concreto nas mesmas condições (XU et al., 2017). A temperatura de mudança de fase, por outro

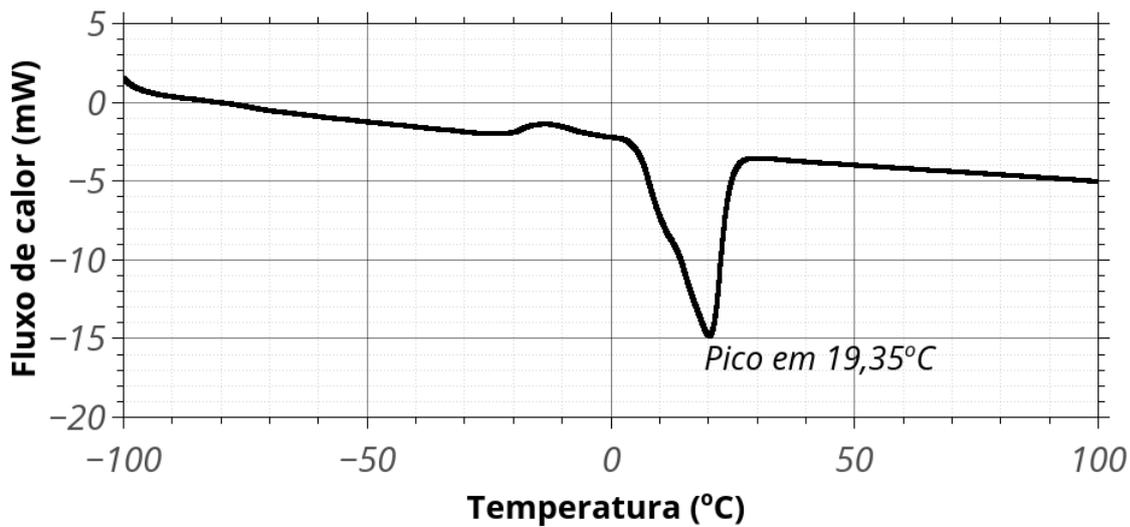


Figura 4.7 – DSC Óleo de coco
Fonte: Resultados da pesquisa

lado, está dentro da faixa ideal para técnicas passivas de resfriamento, o que indica um considerável potencial de economia de energia mesmo com menor entalpia de fusão (CHEN et al., 2008) (MARIN et al., 2016) (SOLGI; FAYAZ; KARI, 2016) (YAMAHA; MISAKI, 2006).

4.5.2 Banha de Porco

O próximo material a ser analisado é a banha de porco comercial, destinada ao uso na indústria alimentícia, como alternativa aos óleos vegetais. A curva encontrada mais uma vez é consistente com os resultados obtidos em outros estudos publicados sobre o material. Steen et al. (2015) aponta que a banha apresenta dois picos de absorção de energia durante a solidificação. A primeira em torno de 34°C e a segunda em 20°C. A curva T-history foi capaz de identificar dois estágios, sendo o primeiro muito discreto. Observa-se, no entanto, que o primeiro pico está fora do intervalo considerado apropriado para uso no controle térmico de edificações. Os cálculos foram feitos para o que seria o segundo pico, ou seja, a curva de mudança de fase mais proeminente na análise T-history, como observado na Figura 4.8.

Os resultados obtidos indicam um sub-resfriamento controlado a $18,44 \pm 0,34^\circ\text{C}$, sem necessidade de intervenção externa, e processo de fusão a partir de $21,75 \pm 0,35^\circ\text{C}$. Como observado com o óleo de coco, o processo de fusão não ocorre a temperatura constante, sem qualquer ponto de inflexão claro. Neste caso, o uso da curva Entalpia por Temperatura é essencial para definir os pontos t_1 e t_2 utilizados na análise T-history. Considerando fusão entre $21,75^\circ\text{C}$ e $18,33^\circ\text{C}$, foi encontrada uma entalpia de mudança de fase de $30,56 \pm 0,80\text{kJ/kg}$. A faixa de temperatura de mudança de fase está dentro do espectro considerado ideal, mas com entalpia de fusão abaixo do limite encontrado

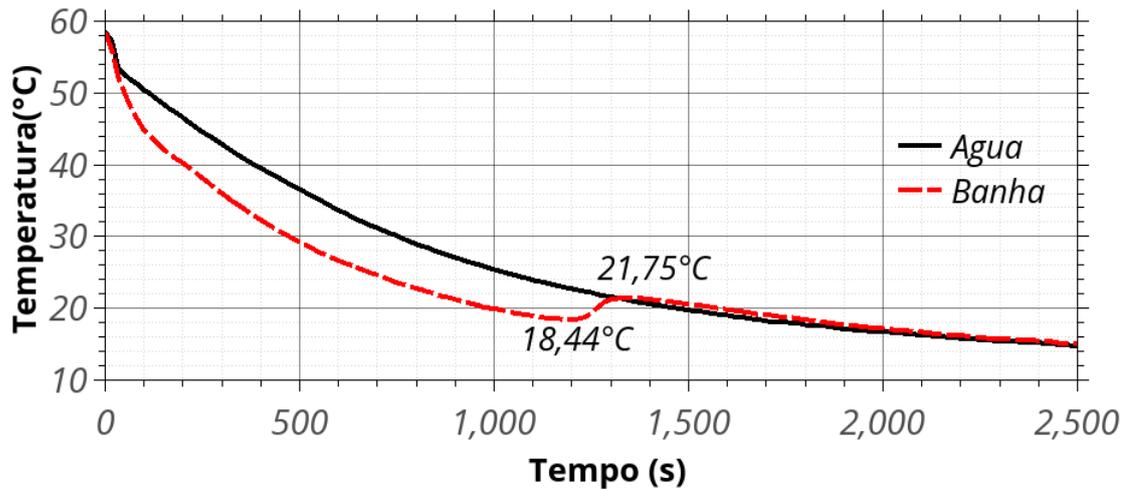


Figura 4.8 – T-history banha de porco
Fonte: Resultados da pesquisa

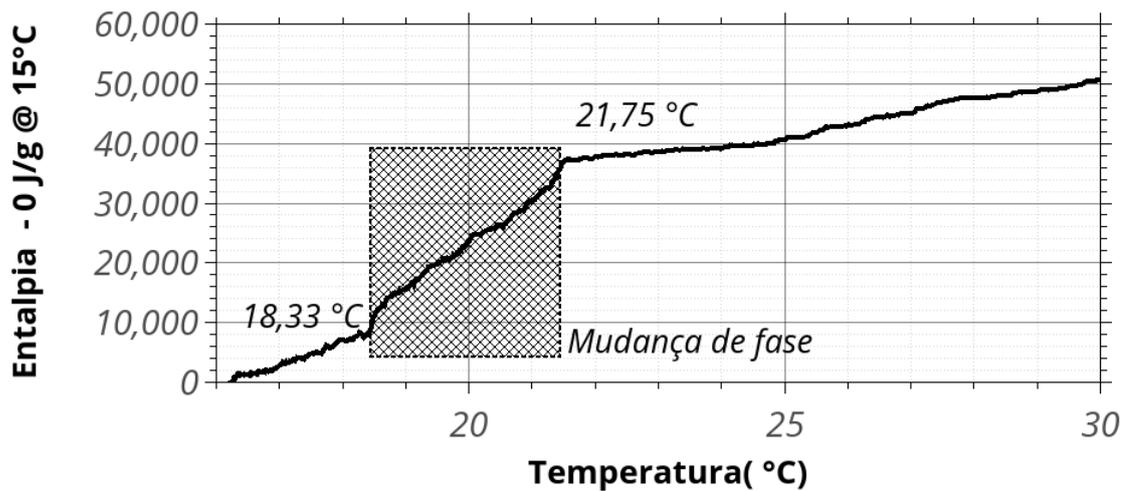


Figura 4.9 – dH vs Temperatura - banha de porco
Fonte: Resultados da pesquisa

nos PCMs atualmente comercializados (MEHLING, 2008). Este fato indica que a banha de porco fundida a elementos construtivos do edifício, como o concreto ou o gesso, teria um impacto mínimo no conforto térmico e consumo energético. No entanto, devido ao seu baixo custo e fácil disponibilidade, talvez haja potencial para aplicações que utilizem tanques de armazenamento.

4.5.3 Óleo de Dendê, Óleo de Pequi e Óleo de Caroço de Pequi

Os óleos seguintes foram agrupados por não apresentarem processo de subcooling durante a solidificação. Além disso, como tem sido o caso com a maioria dos óleos ou gorduras analisadas, o processo de mudança de fase não ocorre a uma temperatura cons-

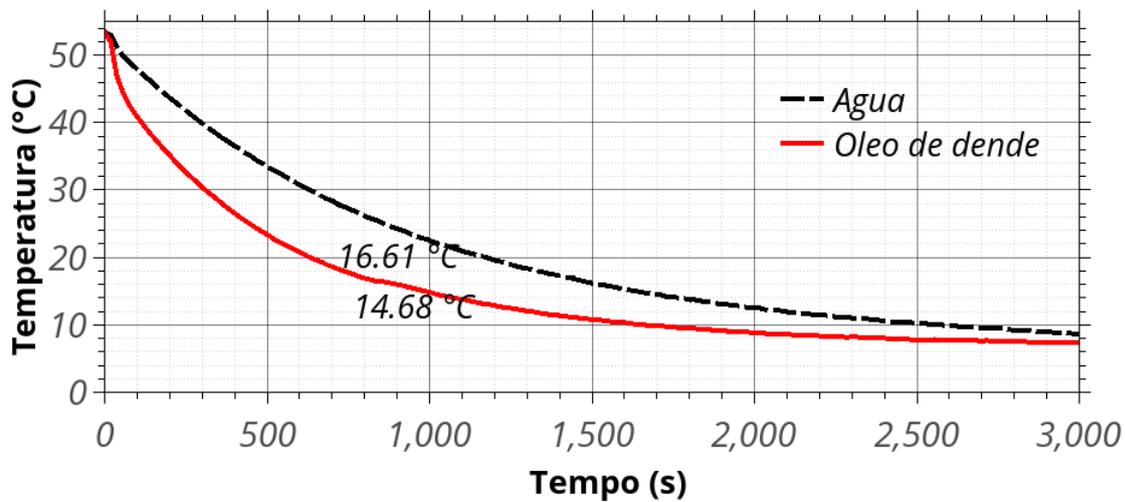


Figura 4.10 – T-history Óleo de Dendê

Fonte: Resultados da pesquisa

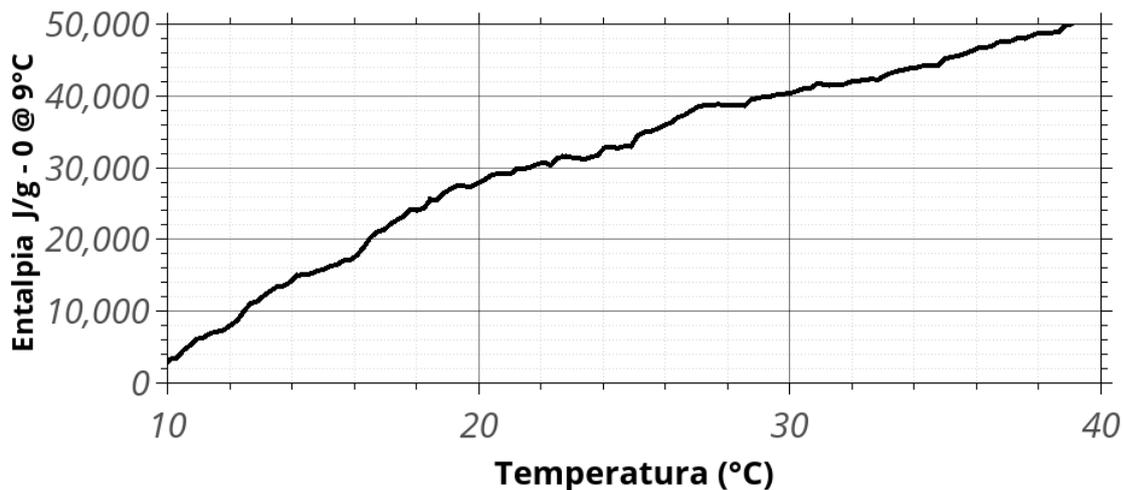


Figura 4.11 – Entalpia vs Temperatura - Óleo de Dendê

Fonte: Resultados da pesquisa

tante, ressaltando a necessidade de uma metodologia para definir seu ponto de início e fim. Para estes materiais, o uso da curva entalpia por temperatura é crítico. Figura 4.10 apresenta a curva obtida durante o processo de solidificação do óleo de palma. Não é possível identificar visualmente o ponto de mudança de fase do material. Fato corroborado pela curva entalpia por temperatura (Fig. 4.11). Por outro lado, inspeção visual do material indica solidificação durante a análise. Conclui-se, assim, que a quantidade de energia armazenada durante o processo é consideravelmente baixa, sequer detectada no teste. O material é, portanto, inadequado para o armazenamento energético na forma de calor latente.

O óleo de pequi foi extraído de duas partes distintas. O primeiro, da polpa, o

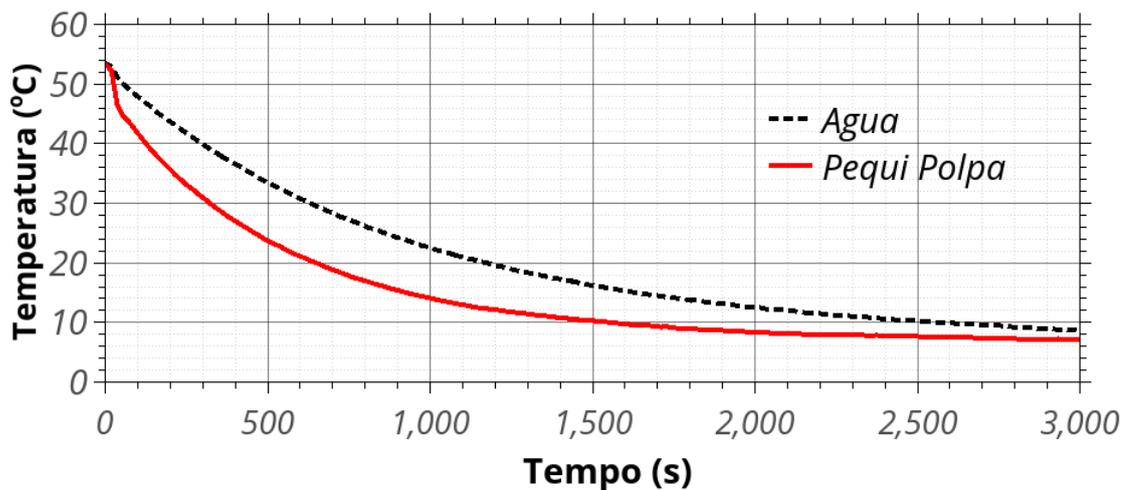


Figura 4.12 – T-history Polpa de Pequi
 Fonte: Resultados da pesquisa

segundo, da caroço. A polpa de pequi é atualmente utilizada na indústria de alimentos e facilmente disponível em zonas brasileiras com clima tropical de savana. O óleo produzido a partir dele não apresentou nenhuma mudança de fase dentro da faixa de temperatura analisada. Ao contrário do óleo de polpa, o óleo de caroço de pequi é extraído de uma parte do fruto que atualmente não tem uso na indústria local. Apresenta uma alta concentração de ácido oleico (72% (GUIMARÃES, 2015)) e apresentou uma temperatura de fusão de $35,8 \pm 0,36^\circ\text{C}$, bem acima do que é considerado apropriado para aplicações destinadas ao controle térmico de edificações por meio de técnicas passivas ou de resfriamento noturno. O material apresentou um calor latente de fusão de $34 \pm 2,63 \text{ kJ/kg}$ que, como a banha de porco, está abaixo dos valores encontrados em PCMs integrados à estrutura da edificação. Por ser subproduto de uma indústria já estabelecida no País, seu impacto ambiental tende a ser mínimo, indicando um potencial uso em tanques de armazenamento, mesmo que em quantidades maiores do que um PCM parafínico, por exemplo.

4.5.4 Mistura entre Óleo de Pequi e Ácido Ricinoleico

Como uma mistura entre dois ou mais ácidos graxos pode resultar em um material com temperatura de fusão mais baixa que os materiais de origem (SHILEI; NENG; GUOHUI, 2006a) (KARAIPEKLI; SARI, 2007) (SARI, 2005), essa pode ser uma alternativa para viabilizar o uso do óleo de caroço de pequi em aplicações passivas ou de resfriamento noturno. Dessa forma optou-se por testar uma mistura entre óleo de caroço de pequi e ácido ricinoleico. Esse ácido foi selecionado devido à sua baixa temperatura de fusão, abaixo de 4°C e ao fato de que ele pode ser extraído do óleo de mamona, cuja cadeia de produção está bem estabelecida em países tropicais (DOHLMAN; SCHNEPF; BOLLING, 2001). Inicialmente, foram testadas duas concentrações: 30% de ácido ricinoleico e

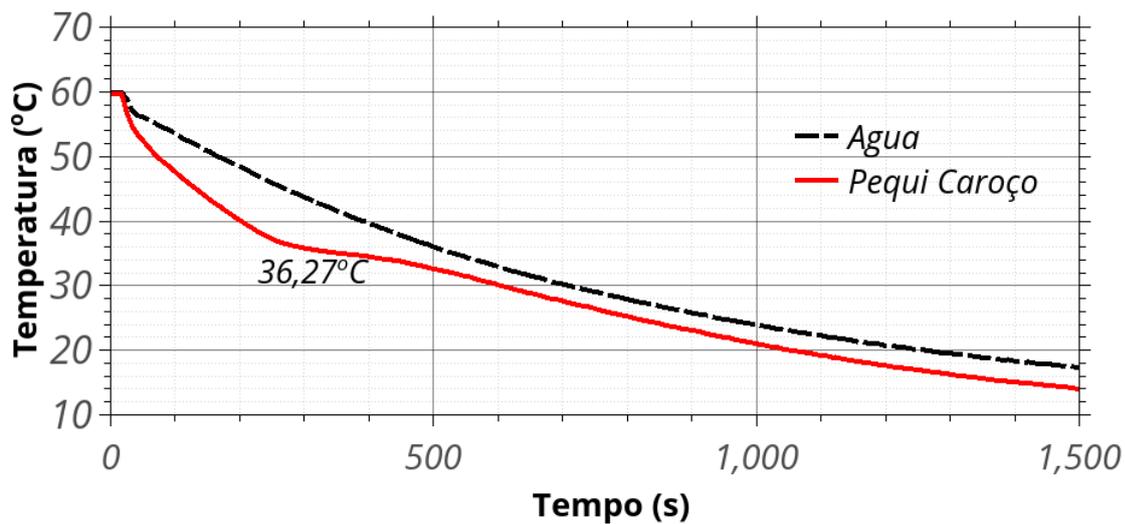


Figura 4.13 – T-history Caroço de Pequi
Fonte: Resultados da pesquisa

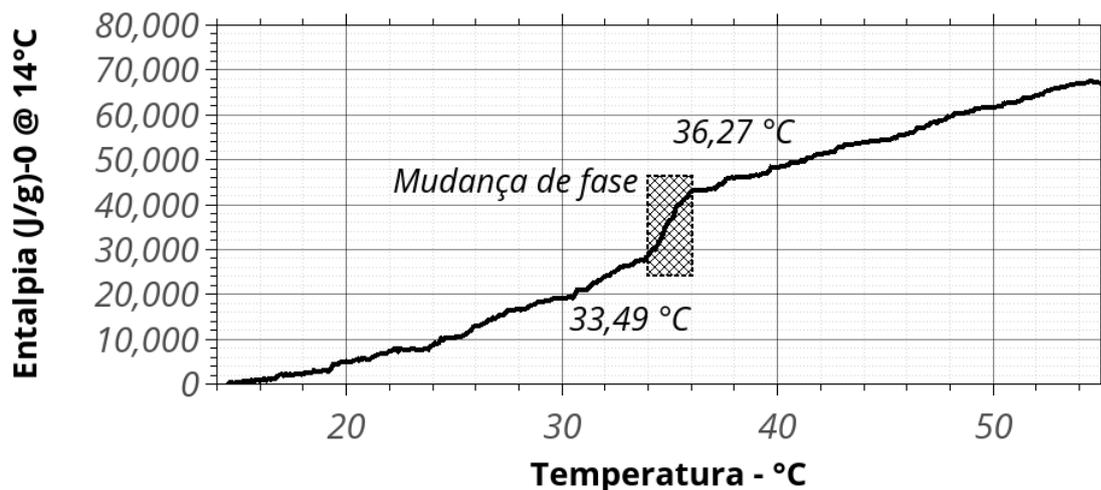


Figura 4.14 – Entalpia vs Temperatura - Caroço de Pequi
Fonte: Resultados da pesquisa

70% de ácido ricinoleico.

A mistura com 30% de ácido ricinoleico apresentou um processo de solidificação com leve sub-resfriamento. A mudança de fase começou em $30,65 \pm 0,36^\circ\text{C}$, 5°C abaixo da temperatura de fusão do óleo puro.

O aumento da concentração de ácido ricinoleico para 70%, resultou em uma temperatura de fusão de $22,03 \pm 0,35^\circ\text{C}$, dentro da faixa vista como apropriada para o controle térmico passivo em edifícios. A entalpia de fusão, por outro lado, caiu para $9 \pm 0,84 \text{ kJ/kg}$, um terço da entalpia de fusão observada com o óleo puro. Já a mistura com 30 % de ricinoleico resultou em uma entalpia de fusão de $33,47 \pm 1,54 \text{ kJ/kg}$, apenas alguns kJ por kg abaixo do valor do óleo puro.

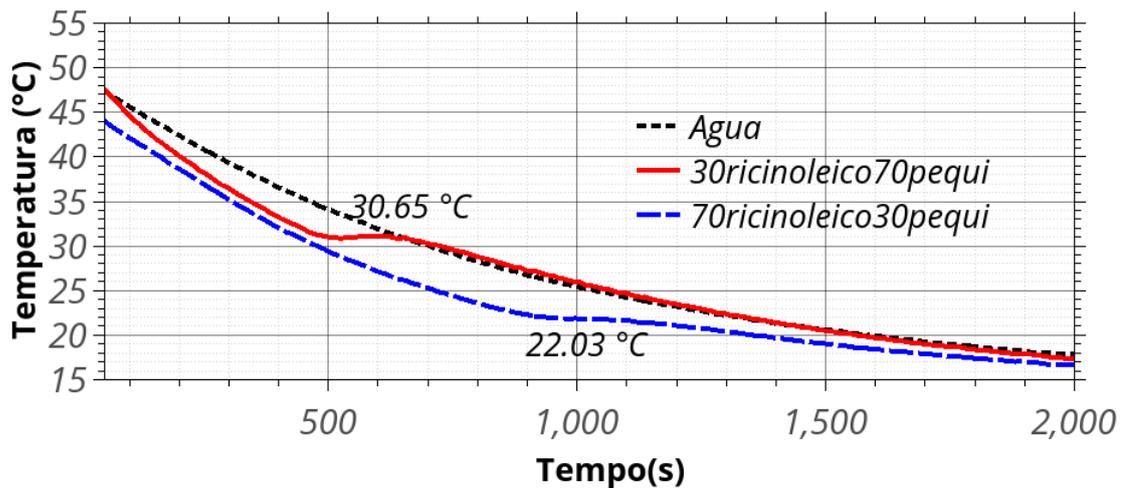


Figura 4.15 – T-history ácido ricinoleico e óleo de pequi
Fonte: Resultados da pesquisa

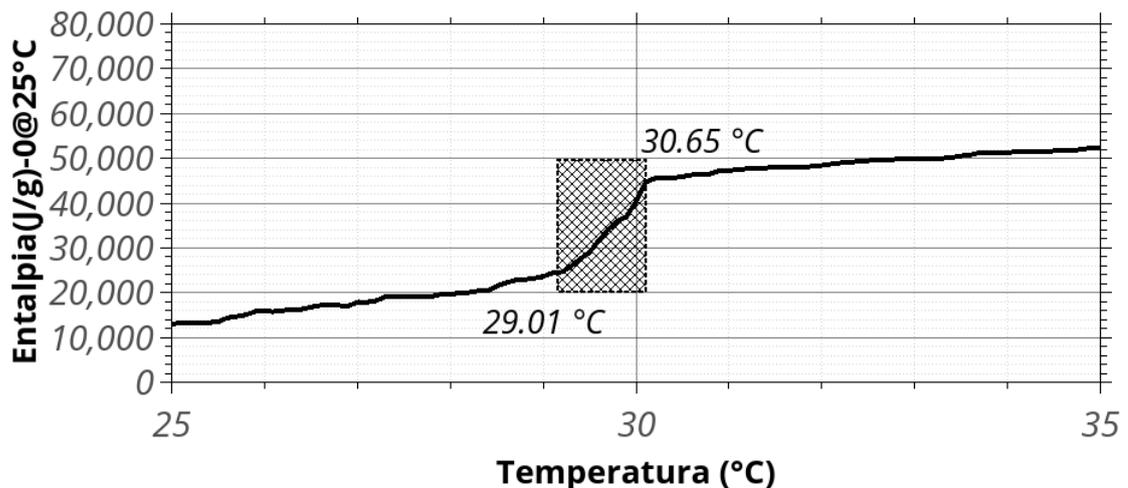


Figura 4.16 – T-history Entalpia vs T - ácido ricinoleico e óleo de pequi [30:70]
Fonte: Resultados da pesquisa

Uma terceira mistura foi então testada, formada por 50% de cada material. A figura 4.17 apresenta a curva resultante, indicando uma temperatura de mudança de fase em $26,98 \pm 0,35^{\circ}\text{C}$ e entalpia de fusão de $16,68 \pm 0,89 \text{ kJ/kg}$. Mais uma vez, embora a temperatura de fusão esteja dentro da faixa tida como aceitável para aplicações de resfriamento passivo ou noturno, a energia armazenada pode ser muito baixa para tornar o material viável em aplicações comerciais.

Uma vez finalizadas todas as análises, foi montada a tabela 4.2, que agrupa as características calorimétricas de cada material analisado, facilitando a análise comparativa dos bioPCMs.

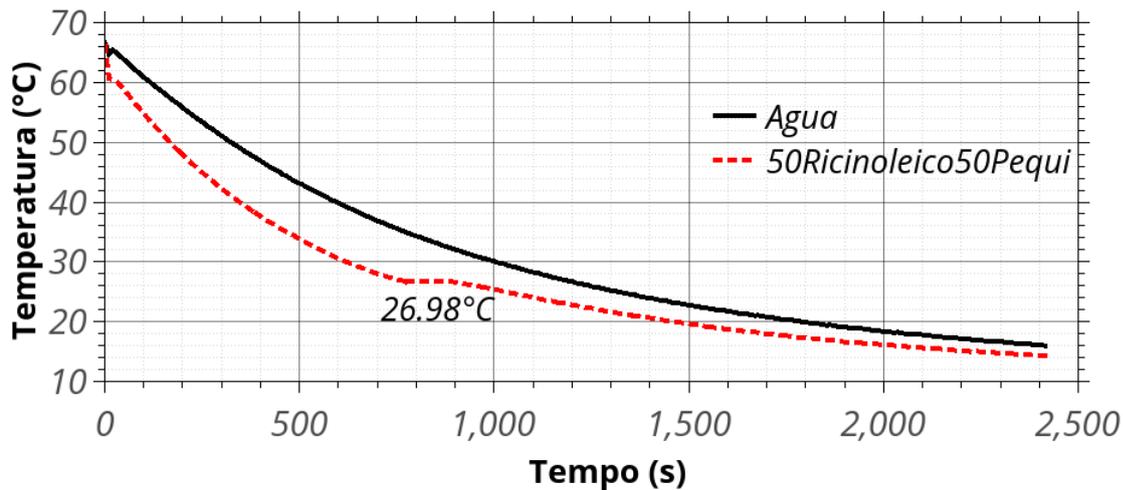


Figura 4.17 – T-history ácido ricinoleico e óleo de pequi [50:50]
 Fonte: Resultados da pesquisa

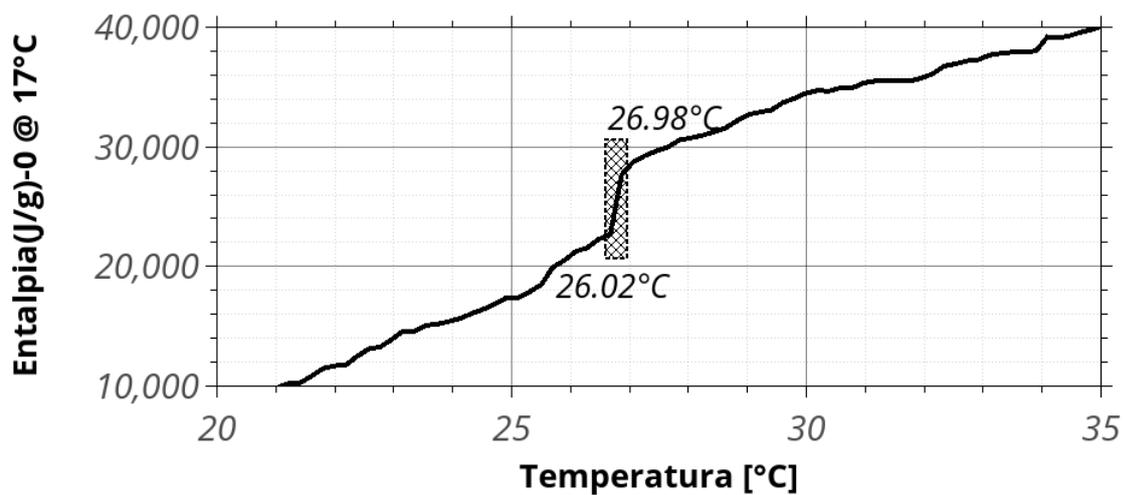


Figura 4.18 – T-history Entalpia vs T - ácido ricinoleico e óleo de pequi [50:50]
 Fonte: Resultados da pesquisa

Tabela 4.2 – Propriedades dos materiais analisados.

BioPCM	Temperatura de Fusão [°C]	Calor latente de Fusão [kJ/kg]	Calor Específico [kJ/kgK]
Banha de Porco	21,75± 0,35	30,56± 0,8	1893 ± 155,26
Óleo de coco	21,4± 0,38	64,32 ± 5,87	2024 ± 165,96
Óleo de caroço de Pequi	35.8± 0,36	34,28 ± 2,63	2207 ± 181,21
Pequi+Ricinol.[30:70]	22.03± 0,35	9,91 ± 0,84	3062 ± 288,21
Pequi+Ricinol.[70:30]	30,65± 0,36	33,47 ± 1,54	3799 ± 181,21
Pequi+Ricinol.[50:50]	26,98± 0,35	16,68 ± 0,89	2634 ± 155,40

Fonte: Resultados da pesquisa.

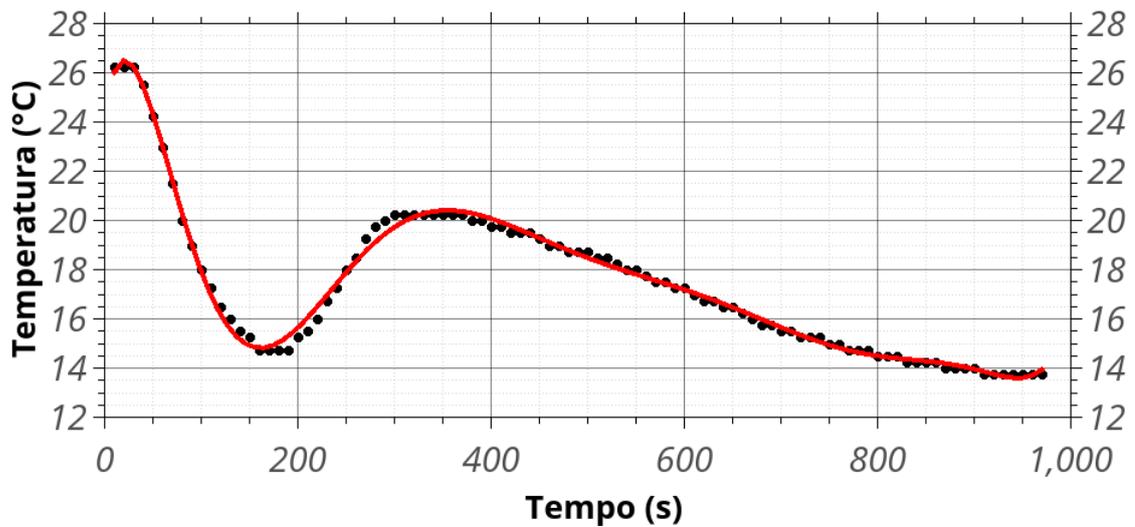


Figura 4.19 – T-history condutividade óleo de coco
Fonte: Resultados da pesquisa

4.6 Condutividade óleo de coco

Para análise do processo de transferência de calor que será apresentado no capítulo seguinte, além da temperatura de mudança de fase, calor sensível e calor latente de fusão do material, é necessário conhecer sua condutividade térmica no estado líquido. Dentre os materiais pesquisados, aquele que apresentou características mais apropriadas para aplicações de armazenamento energético em edificações foi o óleo de coco. Por esse motivo, o material foi selecionado para uma caracterização adicional, a da condutividade térmica, conforme metodologia apresentada.

O óleo de coco, inicialmente a 26°C, é introduzido em um banho térmico a 10 °C e seu histórico de temperatura avaliado até que se tenha a solidificação total do material. A curva obtida é então aplicada à equação 4.19.

Após 5 rodadas experimentais obteve-se uma condutividade térmica de $0,331 \pm 0,103$ W/mK. A literatura indica um valor de 0,321 W/mK (WI et al., 2015), ou seja, uma diferença de aproximadamente 3,2%. Esse valor é alinhado ao encontrado em PCMs mais comuns, como a parafina n-octadecano, 0.148 W/mK e o n-Hexadecano, 0.21 W/mK (MEHLING, 2008), o que, por comparação, indica que a condutividade do óleo de coco é compatível com as aplicações pretendidas.

4.7 Conclusão

O uso de calor latente como meio de armazenamento de energia para aplicação em edifícios tem um grande potencial na redução do consumo de energia e emissão de CO₂. Este é o caso dos bioPCMs, que podem ser produzidos a partir de uma ampla

gama de fontes renováveis e técnicas sustentáveis. É importante, portanto, ter um procedimento confiável para testar e caracterizar esses materiais. O aparato e metodologia experimental utilizados permitiram a caracterização calorimétrica de sete potenciais bioPCMs, extraídos de produtos facilmente encontrados na flora brasileira. Nenhuma das substâncias apresentou calor latente de fusão na mesma faixa encontrada em parafinas. No entanto, estudos atuais indicam que o calor latente de fusão encontrado para o óleo de coco, combinado com sua temperatura de fusão, pode ter impacto significativo na performance térmica do edifício quando aplicado com técnica de resfriamento noturno. Além disso, embora um calor latente de fusão de 30 kJ/kg possa ser vista como muito baixa para aplicações que incorporam o bioPCM na estrutura do edifício, dada a baixa pegada carbônica e custo de produção associados à banha ou ao óleo de caroço de pequi (considerando a mistura com ricinoleico) , pode ser viável para aplicações que utilizam tanques de armazenamento.

5 Transferência de Calor

5.1 Introdução

Uma vez conhecidas as características inerentes do material, o próximo passo é compreender como a transferência de calor ocorre nas condições de uso. Tipo de encapsulamento, temperaturas de operação, geometria, dentre outros, são fatores que influenciam na efetividade do sistema. Por esse motivo, estudos envolvendo a aplicação de PCMs em sistemas energéticos não dependem puramente do conhecimento de características intrínsecas do material, mas também de seu comportamento nas condições de utilização. Em sistemas envolvendo materiais de mudança de fase, a posição da interface sólido-líquido tem influência direta no processo de troca de calor. Forma e localização da interface, assim como a maneira que ela se movimenta, informam como energia está sendo transferida.

5.2 Problema de Stefan

Problemas diferenciais que buscam descrever o comportamento de frentes de fusão são comumente chamados de problemas de Stefan, em reconhecimento ao trabalho do pesquisador Josef Stefan sobre formação de gelo em 1890.

O problema clássico busca definir a distribuição de temperatura em um meio homogêneo, semi infinito, que passa pelo processo de mudança de fase cuja transferência de calor é majoritariamente condutiva, resultando em um processo unidimensional, como demonstrado na figura 5.1, onde T_b é a temperatura na fonte de calor e T_m é a temperatura de fusão do material. Observa-se que o frente de mudança de fase move-se na direção x , cuja posição é definida por $S(t)$.

Pela primeira lei da termodinâmica, têm-se que:

$$\frac{dE(t)}{dt} = Q + W + G \quad (5.1)$$

Sendo E a energia interna do material, Q o calor trocado com o ambiente, W o trabalho realizado durante o processo e G ganhos internos. Assumindo não haver trabalho ou ganhos internos, têm-se que a variação de energia deve-se exclusivamente à transferência de calor para o corpo, que pode ser reescrita como:

$$Q = - \int_A (\bar{q}\bar{n})dA \quad (5.2)$$

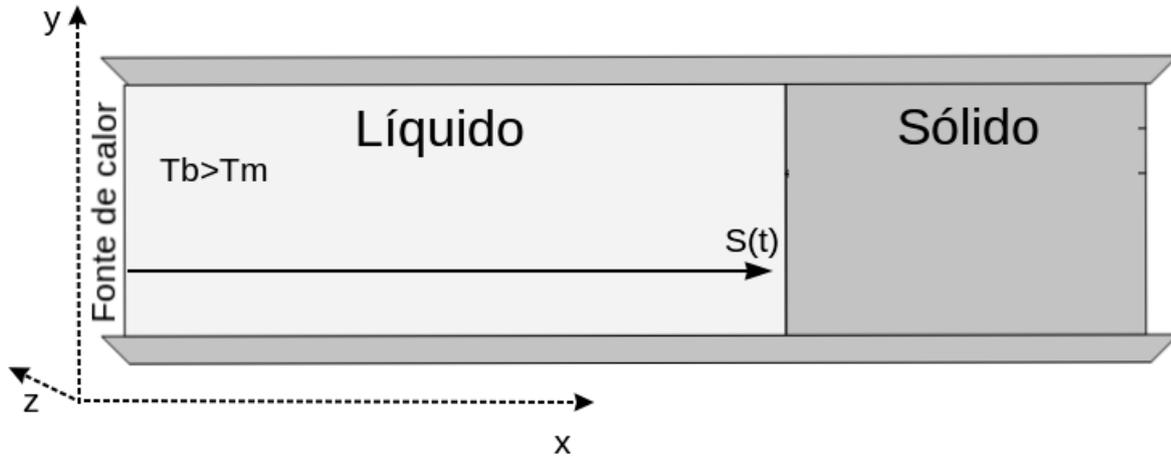


Figura 5.1 – Problema de Stefan
Fonte: Elaborado pelo autor

Aplicando o teorema de Gauss:

$$Q = - \int_V \nabla \bar{q} dV \quad (5.3)$$

Além disso, $E(t)$ pode ser representado como:

$$E(t) = \int_V \rho c T dV \quad (5.4)$$

Onde c representa o calor específico do material e ρ a densidade. Têm-se, assim:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho c T dV = - \int_V \nabla \bar{q} dV \quad (5.5)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho c T dV + \int_V \nabla \bar{q} dV = 0 \quad (5.6)$$

$$\rho c \frac{dT}{dt} = -\nabla \bar{q} \quad (5.7)$$

Assumindo transferência de calor exclusivamente por condução.

$$\bar{q} = -k \nabla T \quad (5.8)$$

$$\rho c \frac{dT}{dt} = -k \nabla (\nabla T) \quad (5.9)$$

$$\rho c \frac{dT}{dt} = k \left(\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{d^2 T}{dy^2} + \frac{d^2 T}{dz^2} \right) \quad (5.10)$$

Considerando que o processo ocorra apenas em uma direção, como no caso de uma cavidade retangular aquecida em uma das faces, ilustrada pela figura 5.1, têm-se:

$$\rho c \frac{dT}{dt} = k \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \quad (5.11)$$

Dessa forma, sendo $S(t)$ a posição do frente de mudança de fase, a temperatura nas superfícies líquidas e sólidas devem obedecer às seguintes equações governantes:

$$\rho c \frac{dT_l}{dt} = k_s \left(\frac{d^2 T_l}{dx^2} \right), 0 \leq x \leq S(t) \quad (5.12)$$

$$T_l(x, t) = T_0 > T_m \quad x = 0, t > 0 \quad (5.13)$$

$$\rho c \frac{dT_s}{dt} = k_l \left(\frac{d^2 T_s}{dx^2} \right), S(t) \leq x \leq \infty \quad (5.14)$$

$$T_s(x, t) \longrightarrow T_i \quad x \longrightarrow \infty, t > 0 \quad (5.15)$$

Além disso, deve se definir a condição de contorno referente ao equilíbrio energético na interface sólida/líquida. Se convecção é desconsiderada, a condução passa a ser o único mecanismo de transferência de calor tanto na porção líquida quanto sólida do material. Dessa forma, o fluxo de calor em ambas as fases pode ser determinado pela lei de Fourier para condução:

$$\dot{q} = -k_l \left. \frac{dT_l}{dx} \right|_{x=S(t)} \quad (5.16)$$

$$\dot{q} = -k_s \left. \frac{dT_s}{dx} \right|_{x=S(t)} \quad (5.17)$$

O problema de Stefan assume que a interface entre material sólido e líquido possui espessura desprezível e que o material ainda sólido se encontra a temperatura constante (T_m). Portanto, a transferência de energia entre os dois estados é proporcional ao volume de material que muda de fase a cada intervalo de tempo e as condições de contorno podem ser escritas como :

$$k_s \frac{dT_s}{dx} = k_l \frac{dT_l}{dx} + H\rho \frac{dS(t)}{dt} \quad x = S(t), t > 0 \quad (5.18)$$

$$T_l(x, t) = T_s(x, t) = T_m, \quad x = S(t), t > 0 \quad (5.19)$$

Ainda, a velocidade do frente pode ser escrita como:

$$u = \frac{dS}{dt} \quad (5.20)$$

Para resolução da equação, define-se seguinte mudança de variáveis

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \quad (5.21)$$

$$\Theta(\eta) = T(\eta) - T_b \quad (5.22)$$

Resultando em

$$\frac{(d^2\theta)}{(d^2\eta)} + 2\eta \frac{d\theta}{d\eta} = 0 \quad (5.23)$$

Definindo λ como em 5.24 , a solução da E.D.O resulta na equação transcendental definida por 5.25 .

$$\lambda = \frac{S(t)}{2\sqrt{\alpha t}} \quad (5.24)$$

$$\lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erf}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Ste \quad (5.25)$$

Sendo Ste o número de Stefan definido por 5.26, pode-se resolver a equação 5.25 em função do espaço 5.27, definindo a posição do frente, e da temperatura 5.28, definindo a distribuição de temperatura no material.

$$Ste = \frac{(c_p(T_m - T_b))}{H_f} \quad (5.26)$$

$$S(t) = 2\sqrt{\alpha t} \quad (5.27)$$

$$\frac{\theta(\eta)}{(T_m - T_b)} = \frac{\operatorname{erf}(\eta)}{\operatorname{erf}(\lambda)} \quad (5.28)$$

Quando condução controla o processo de fusão, como no exemplo descrito acima, a movimentação do frente é paralela à parede aquecida. Em condições reais, porém, é comum a ocorrência de convecção no processo de transferência de calor. Nesse caso, a convecção natural no líquido faz com que o frente acelere na porção superior da cavidade. Isso ocorre porque o líquido mais quente, perto da parede aquecida, ascende, enquanto o fluido mais frio permanece na parte inferior. O formato resultante é o de uma interface inclinada e

curvada, ou seja, uma evolução em duas dimensões, cuja previsão normalmente requer a formulação de modelos computacionais para simulação. Validação por experimentação torna-se, assim, essencial para estudo de transferência de calor em condições reais.

5.2.1 Estudos de transferência de calor em cavidade retangular

Diversos autores têm se dedicado à análise do processo de transferência de calor de PCMs em condições diversas. Dentre os pioneiros, Gau e Viskanta (1985) observaram que o comportamento do Gálio durante mudança de fase, quando enclausurado em um reservatório retangular, é fortemente influenciado pela convecção natural do sistema, mesmo tratando-se de um material de condutividade elevada. Quando o mesmo experimento foi aplicado a um segundo metal, Cerrobend, observou-se um processo de mudança de fase unidimensional, majoritariamente condutivo (GAU; VISKANTA, 1984), indicando que materiais similares à primeira vista (nesse caso dois metais) podem comportar-se de forma distinta durante o processo de transferência de calor. O experimento desenvolvido, ilustrado na figura 5.2, constitui-se por uma cavidade retangular inserida em uma estrutura de acrílico onde duas das paredes internas são trocadores de calor de cobre com 1,2cm de espessura, que serviram como fonte e poço de calor. Nessas superfícies, cinco pequenos orifícios foram criados, permitindo a inserção de termopares na placa. Além disso, uma abertura lateral permite que o material líquido seja retirado da cavidade, restando apenas aquele que se encontra no estado sólido, visível através do acrílico. Dezoito termopares foram inseridos dentro da cavidade, igualmente espaçados verticalmente, para medir a distribuição de temperatura no PCM. Além disso, a estrutura foi posicionada dentro de um ambiente de temperatura controlada, de modo a reduzir perdas por condução através das paredes de acrílico. Antes de cada teste, todo o material estudado (no caso, Gálio) era levado a uma temperatura pré-definida, levemente acima ou abaixo do seu ponto de fusão. Em seguida, um dos trocadores de calor tinha sua temperatura reduzida (ou elevada) em alguns graus, iniciando o processo de mudança de fase. Após um intervalo pré-definido, todo o conteúdo líquido do sistema era rapidamente removido da cavidade e seu volume medido. Em seguida, a interface sólida era examinada, fotografada e registrada em um papel transparente posicionado na superfície de acrílico. O experimento era então reiniciado e, em intervalos distintos, as informações acima adquiridas novamente. A repetição dos passos descritos permitiu a criação de um perfil de mudança de fase através do tempo.

A influência da convecção nos resultados foi inferida pela forma adquirida pela frente de fusão à medida que os processos avançavam. Uma curvatura acentuada (evolução em duas dimensões) infere convecção natural significativa, enquanto o processo unidimensional foi interpretado como resultado de processos majoritariamente condutivos. A metodologia apresentada por Viskanta e Gau no experimento com Gálio é replicada, em sua essência, até hoje em estudos que tratam da transferência de calor durante a

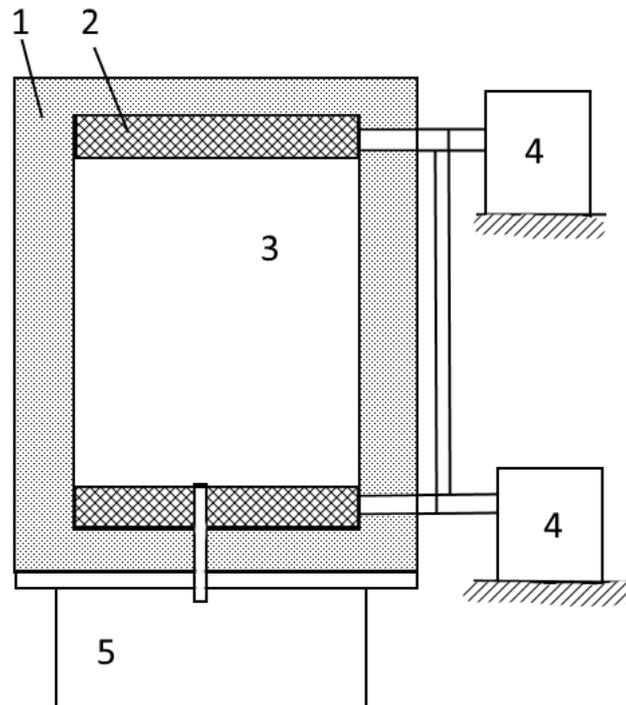


Figura 5.2 – Representação do aparato experimental desenvolvido por Viskanta
 Fonte: Gau e Viskanta (1985)

- 1 – Paredes de acrílico. 2 – trocadores de calor. 3 – Material de mudança de fase. 4 – reservatórios com líquido a temperatura constante. 5 - Reservatório para retirada do PCM

mudança de fase de materiais. Obviamente, evoluções tecnológicas foram agregadas ao sistema, mas o princípio permanece o mesmo. Um exemplo dessa evolução foi apresentado por Campbell e Koster (1994), que voltaram a estudar o comportamento do Gálio durante o processo de mudança de fase em uma cavidade retangular, desta vez através de um modelo que não necessitaria da retirada do material para marcação das frentes de fusão. Os autores passaram a capturar a frente de fusão através do uso de radioscopia. Foi apontado ganho de fidelidade nas análises, trazidos pelo fato de que a não manipulação do sistema evita a indução de convecção forçada. Além disso, ganhos de precisão poderiam ser obtidos à medida que novas tecnologias permitam que câmeras de maior resolução sejam utilizadas. Em nenhum momento, porém, os autores quantificam possíveis erros relacionados à distorção da imagem provocada pela câmera/lente escolhida. No experimento, o equipamento de captura de imagem foi posicionado de forma que o campo de captura estivesse paralelo à frente de fusão, assumindo-se uma evolução em duas dimensões. Cinco termopares tipo K foram posicionados ao longo do plano estudado, permitindo analisar também a evolução da temperatura através do tempo. Durante a análise dos resultados, as imagens foram convertidas para valores binários, facilitando a distinção entre matéria sólida e líquida (Figura 5.3).

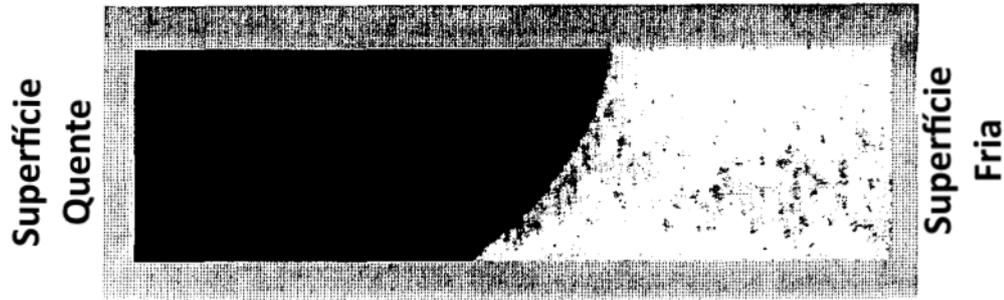


Figura 5.3 – Frente de fusão obtida.

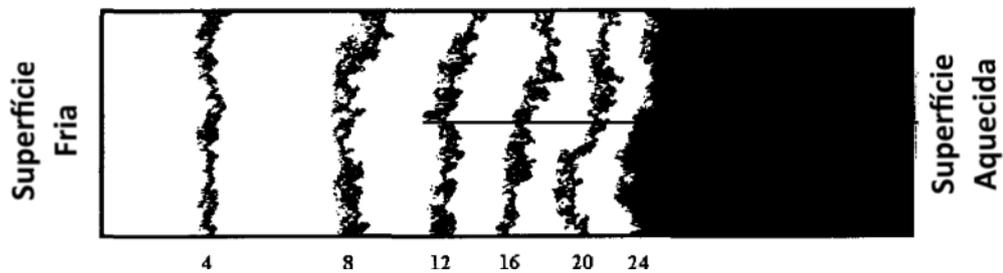
Fonte: [Campbell e Koster \(1994\)](#)

Figura 5.4 – Evolução da frente de solidificação através do tempo (eixo X em minutos).

Fonte: [Campbell e Koster \(1994\)](#)

Ao aplicar a metodologia para o processo de solidificação, Campbell e Koster observaram comportamento distinto da frente, como ilustrado na figura 5.4. A evolução homogênea verticalmente indica uma transferência de calor majoritariamente condutiva, com mínima influência de convecção. A irregularidade da frente também indicou tridimensionalidade na interface, causada pelo processo de cristalização do material durante a solidificação. Os autores apontam que a irregularidade da frente é menor quando esta se move a velocidades menores, ou seja, a temperatura do poço de calor encontra-se próximo da temperatura de solidificação do material. Evoluções desta metodologia foram apresentadas à medida que novas tecnologias permitiam ganho de precisão ou simplificação da estrutura ([YE; ZHU; WANG, 2011](#)) ([JOULIN et al., 2011](#)) ([JU; CHEN; ZHOU, 1998](#)) ([ETTOUNEY; EL-DESSOUKY; AL-ALI, 2005](#)) ([KOUSKSOU et al., 2014](#)). Os resultados originais de Gau e Viskanta serviram posteriormente para validação de modelos matemáticos que buscavam prever processos de mudança de fase. Brent aplicou modelo numérico às condições estudadas experimentalmente por Viskanta ([BRENT; VOLLER; REID, 1988](#)). Resultados demonstraram boa correlação entre os valores obtidos experimentalmente e numericamente, ao contrário do que havia sido obtido por Webb e Viskanta ([WEBB; VISKANTA, 1986](#)). A comparação com dados experimentais serviu para reforçar que formulações baseadas no método porosidade-entalpia poderiam ser utilizadas de forma satisfatória em problemas de mudança de fase. [Garcia e Milanez \(2011\)](#)

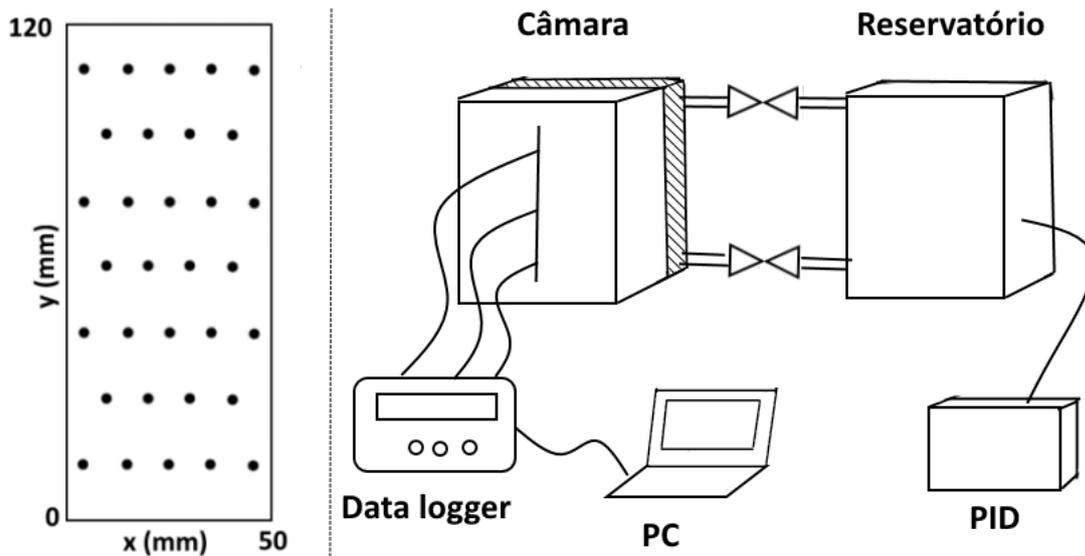


Figura 5.5 – Posicionamento termopares e aparato experimental.

Fonte: Elaborado pelo autor

realizaram estudos numéricos similares às condições apresentadas acima, utilizando modelos de fluidodinâmica computacional (CFD). Ao simular o comportamento do latão como PCM, observaram que uma elevação dos números de Rayleigh e de Stefan resulta em redução do tempo de fusão. Concluiu-se que o aumento do número de Rayleigh elevou a taxa de convecção natural e, conseqüentemente, a taxa de fusão do material. O mesmo foi inferido para o número de Stefan. Os resultados obtidos numericamente estão de acordo com os obtidos pelos autores já citados nesse capítulo. Ambos estudos são exemplos da necessidade de dados experimentais que corroborem, ou não, aqueles provenientes de simulação numérica, tão populares hoje. Os estudos de [Kamkari, Shokouhmand e Bruno \(2014\)](#), [Kamkari e Shokouhmand \(2014\)](#) e [Shokouhmand e Kamkari \(2013\)](#) a respeito da transferência de calor de ácidos graxos durante mudança de fase são bons exemplos de metodologias atuais para análise de mudança de fase de PCMs. O aparato montado pelos autores mais uma vez consiste em uma câmara retangular formada por paredes de acrílico no qual o material de mudança de fase pode ser inserido. A temperatura dentro da câmara é mensurada por uma série de 32 termopares igualmente espaçados, conectados a um *data logger*. Uma das superfícies da câmara é constituída por uma placa metálica dentro da qual pequenos tubos permitem o fluxo de água proveniente de um reservatório, mantido a temperatura constante através de um controlador PID. Finalmente, uma câmera digital foi posicionada com plano de visão paralelo ao plano de mudança de fase (considerando-se um processo 2D). A cada intervalo pré-definido, uma imagem é capturada, permitindo a montagem de um histórico do processo de mudança de fase.

Após a captura dos dados, os autores realizaram processamento das imagens através de software MATLAB, convertendo as mesmas em valores binários, permitindo a contagem dos bits que representariam material no estado líquido ou sólido e, a partir

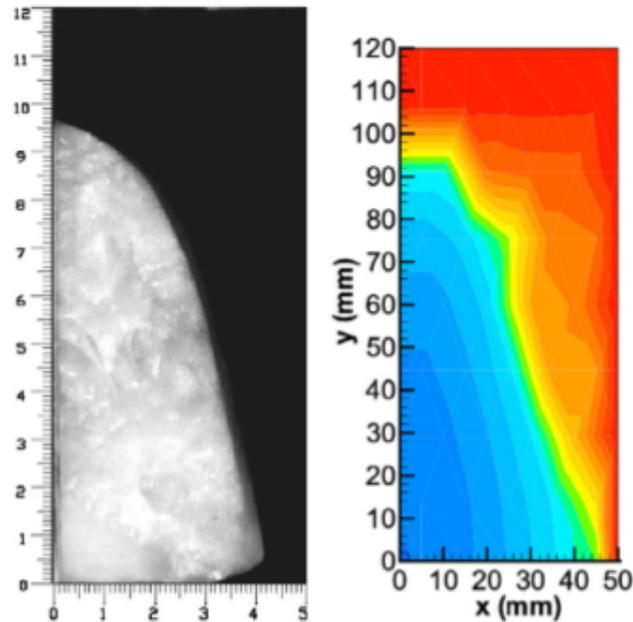


Figura 5.6 – Resultados obtidos por Kankari e Shokouhmand.
Fonte: Shokouhmand e Kamkari (2013)

disso, o cálculo da taxa de fusão a cada intervalo de tempo. O uso de uma grande quantidade de termopares também permitiu aos autores a criação de um perfil de temperatura no interior da câmara, para cada intervalo de tempo (figura 5.5). Com isso foi possível calcular a absorção de calor tanto latente quanto sensível do PCM .

Os autores puderam observar forte influência de convecção natural durante o processo de fusão do ácido láurico, considerado apropriado para uso de armazenamento energético. Os dados gerados foram tidos como suficientes para provir validação de futuros modelos computacionais, com incertezas na ordem de 1.9% para fração de material fundido, 3.0% para quantidade de energia absorvida e 10.8% para cálculo do número Nusselt.

Apesar da qualidade das informações obtidas, a metodologia apresentada por Kankari et. al., assim como dos demais autores já mencionados, apresenta pouca portabilidade e acessibilidade àqueles não inseridos em meios acadêmicos. Dataloggers, controladores PID, sistema hidráulico para bombeamento de líquido aquecedor, dentre outros, são elementos não triviais quando se considera que a promoção de PCMs em aplicações na construção civil se beneficiaria de maior acesso a esse tipo de pesquisa por parte de engenheiros, técnicos, construtoras, fabricantes, etc. A simplificação do sistema, mantendo a qualidade dos resultados, é, portanto, algo a se buscar.

5.3 Aparato experimental

Como descrito na sessão anterior, diversas metodologias e aparatos experimentais têm sido adotados para definir as características de transferência de calor de materiais

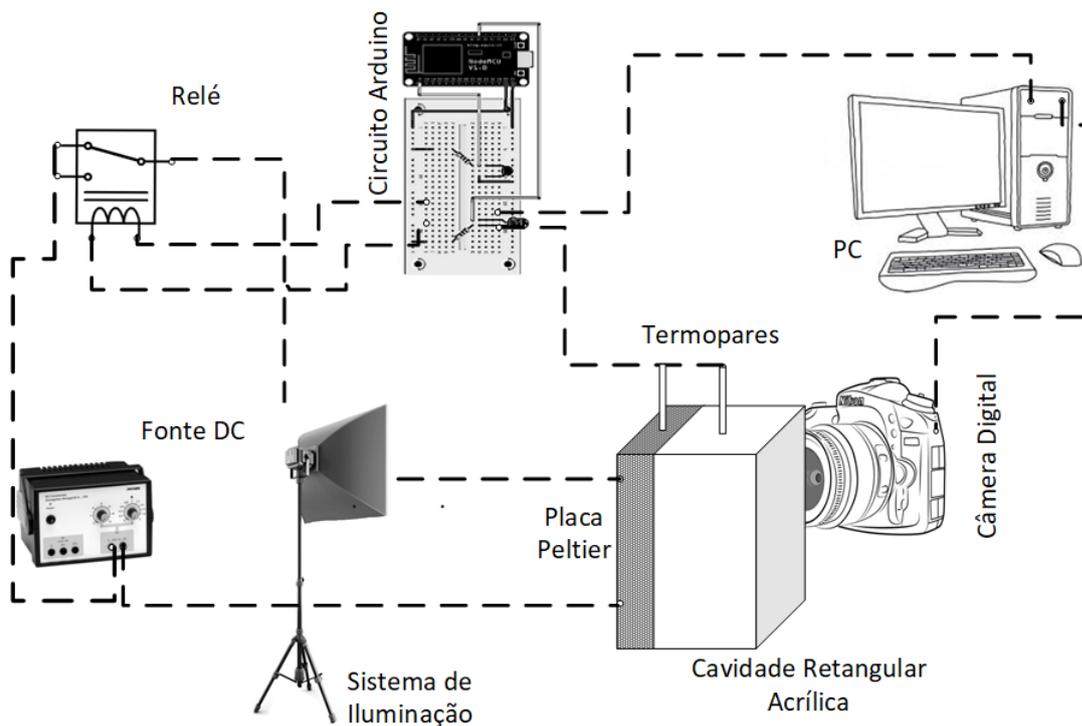


Figura 5.7 – Esquemático do aparato experimental.

Fonte: Elaborado pelo autor

de mudança de fase. Em todos os casos apresentados, portabilidade e custo eram comprometidos pela utilização de equipamentos como tanques de aquecimento e refrigeração de fluido, circuito de refrigeração, data loggers, câmeras de alta definição, dentre outros. Parte do desafio de se popularizar o uso de PCMs na construção civil como forma de controle de demanda térmica encontra-se, portanto, na simplificação dos sistemas que o analisam. As sessões seguintes apresentam o aparato experimental utilizado na produção de um sistema de análise de transferência de calor portátil e de baixo custo. Em seguida, será apresentada a metodologia de análise de resultados associada ao equipamento.

O esquemático da figura 5.7 apresenta um resumo dos principais elementos da estrutura montada. Foram montados dois reservatórios distintos. Ambos são formados por uma moldura acrílica de espessura de 20 milímetros, que permite visualização do estado do material de mudança de fase através de suas paredes. Em um dos reservatórios foram inseridos cinco termopares tipo K, posicionados de forma que a temperatura em pontos estratégicos pudesse ser monitorada, de acordo com figura 5.8. O objetivo dessa primeira configuração é permitir o estudo do impacto do calor sensível nos resultados. Além disso, um segundo reservatório foi produzido, de dimensões similares ao anterior porém com acesso para apenas um termopar, que analisará a temperatura inicial do material. Essa estrutura será utilizada em análises que levem em consideração apenas calor latente.

Para efetuar o aquecimento ou resfriamento da superfície aquecida/resfriada, uma segunda estrutura foi utilizada. Consiste em um anel de acrílico com abertura interna de

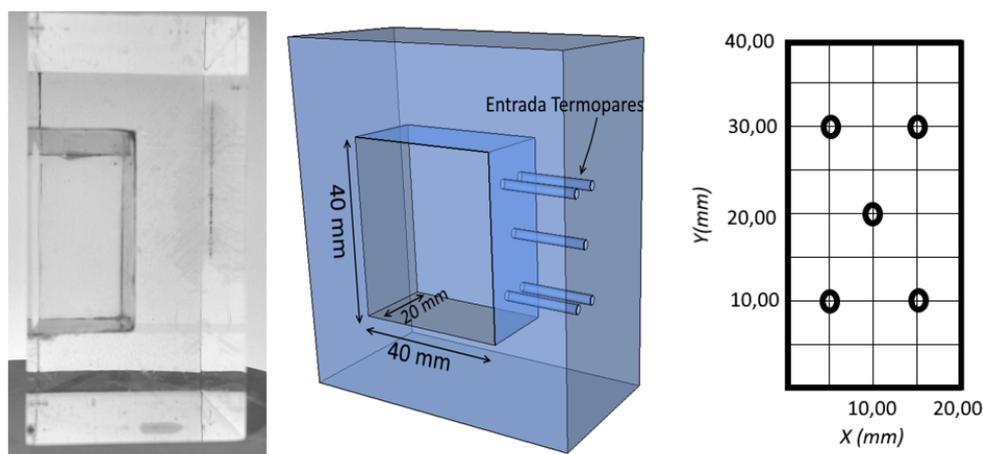


Figura 5.8 – Reservatório de PCM e posicionamento dos termopares (vista frontal)
Fonte: Elaborado pelo autor

45 mm x 45 mm e um trocador de calor, formado por uma placa de alumínio de espessura de 5 mm inserida dentro do anel. Um pequeno orifício foi perfurado na placa, permitindo a inserção de um termopar tipo K em seu interior, para posterior controle de temperatura. Para aquecimento do sistema, duas configurações foram testadas, a primeira utilizando três resistências elétricas combinadas em série e afixadas homogeneamente na superfície da placa de alumínio, a segunda utilizando uma placa peltier em contato com a mesma placa.

No caso da resistência, o aquecimento ocorre através do efeito Joule, onde o fluxo de elétrons acaba por provocar um aquecimento do material proporcional à corrente elétrica. Nesse caso, o circuito foi configurado para emitir uma potência máxima de 40W, ou aproximadamente 0,18A, evitando que o sistema aqueça rapidamente e torne o controle de temperatura inviável.

A placa Peltier permite que uma diferença de potencial elétrico seja convertida em diferença de temperatura entre as duas superfícies da placa (figura 5.9). Dessa maneira, é possível criar uma superfície que atua absorvendo calor (superfície fria) enquanto a outra age como dissipador de calor. Nesse caso, para evitar sobreaquecimento da placa, é necessário que a superfície que não se encontra em contato com a cavidade retangular seja permanentemente resfriada. Para esse propósito foi utilizado um *cooler* de computador adaptado ao sistema (figura ??).

Para minimizar perdas, poliestireno de 10mm de espessura foi posicionado sobre os resistores, como ilustrado na figura 5.10. Quando sobrepostos, a estrutura de armazenamento e o sistema de troca de calor formam um sistema lacrado, que veda a saída do PCM e permite o seu aquecimento através de uma superfície, como ilustrado nas figura 5.10.

Para controle de temperatura da placa metálica, foi montado um sistema eletrônico

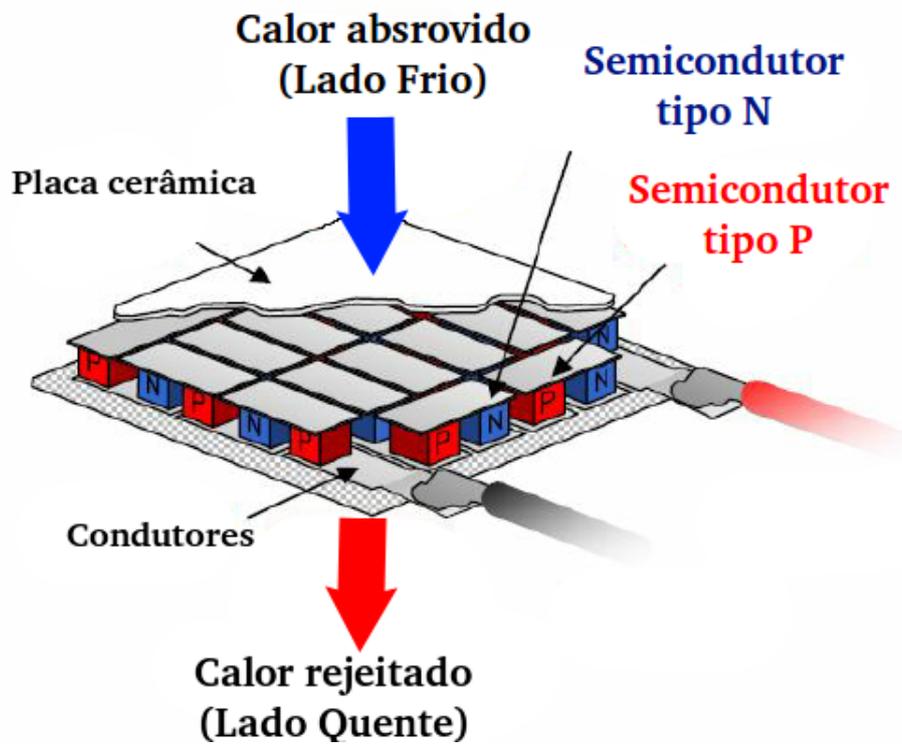


Figura 5.9 – Funcionamento placa Peltier.
Fonte: Adaptado de Karapetyan e Dneprovsk (2013)

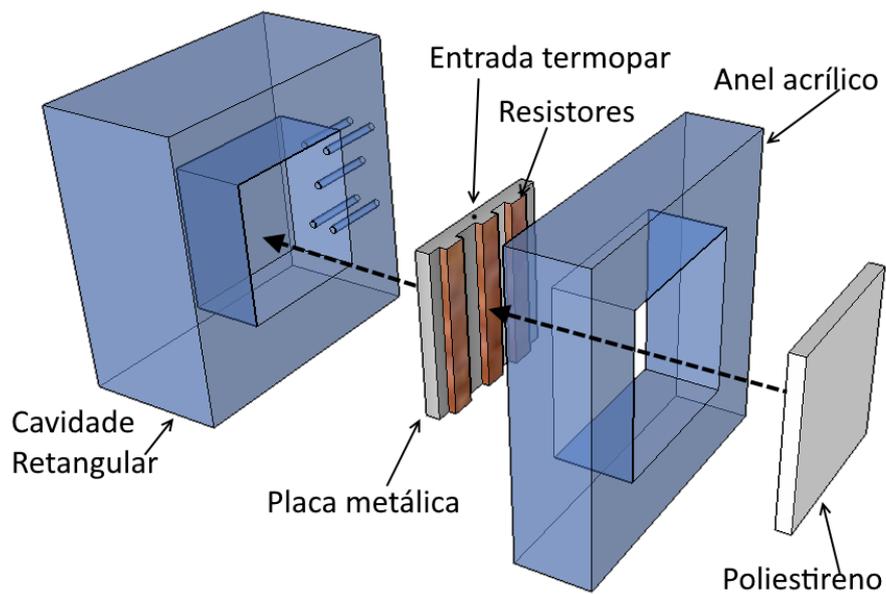


Figura 5.10 – Sistema de contenção e aquecimento do PCM
Fonte: Elaborado pelo autor

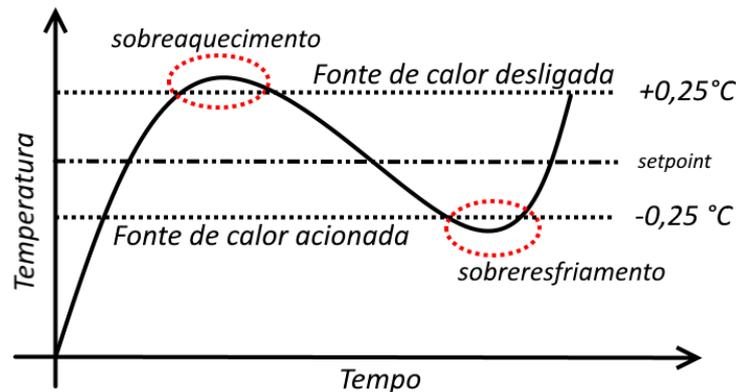


Figura 5.11 – Controle de temperatura da placa metálica
 Fonte: Elaborado pelo autor

formado pelo termopar inserido na placa de alumínio, um relé, um controlador arduíno e alguns circuitos integrados para conversão de dados analógicos em digitais. O algoritmo de controle desenvolvido lê e registra a temperatura acusada pelo termopar inserido na placa de alumínio, acionando ou não o relé de controle de acordo com a temperatura a ser atingida e mantida, como ilustrado na figura 5.11. Caso a temperatura encontre-se abaixo da desejada, o relé fecha o circuito de alimentação, energizando os resistores ou a placa peltier, que aquecem a superfície metálica. Uma vez atingida a temperatura, o circuito é reaberto, interrompendo a ação do sistema de aquecimento. Para evitar problemas de ciclos de chaveamento excessivos, uma histerese de $0,25^{\circ}\text{C}$ em torno da temperatura alvo é permitida. Em alguns casos, devido à potência do sistema de aquecimento e à massa térmica da placa metálica, é observado um sobreaquecimento da mesma, como será detalhado na sessão a seguir. Adicionalmente, a cada segundo a temperatura registrada na placa de alumínio é transmitida para o computador conectado ao sistema, onde um histórico de temperatura é construído.

O último elemento do sistema montado consiste em um conjunto formado por uma câmera HD conectada a um computador. A câmera é posicionada a 15 cm do sistema de armazenamento de PCM com o eixo de visão paralelo ao plano contendo o trocador de calor. Além disso, uma luminária LED foi posicionada atrás da câmera, de modo a propiciar maior contraste entre o PCM ainda sólido (opaco) e líquido (translúcido). Essa medida foi necessária para elevar a precisão dos resultados. Durante o processo de desenvolvimento e teste do sistema, algumas análises foram perdidas pelo fato de que, sem a iluminação posterior, o software de processamento de imagem era incapaz de distinguir corretamente material sólido do líquido. Utilizando a plataforma MATLAB, a cada minuto a imagem registrada pela câmera é capturada e armazenada em um computador. Dessa forma, ao final do processo de fusão é possível se observar o histórico de evolução da frente.

Para simular uma superfície “fria”, ou seja, analisar o processo de solidificação do

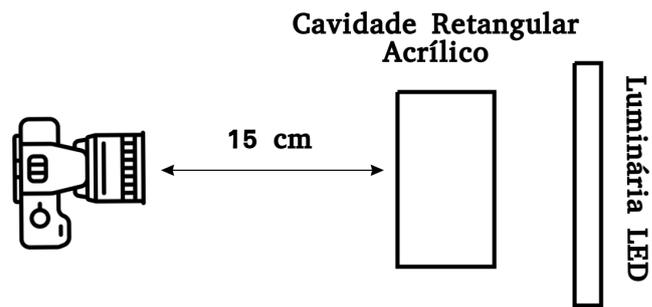


Figura 5.12 – Sistema de monitoramento do frente
Fonte: Elaborado pelo autor

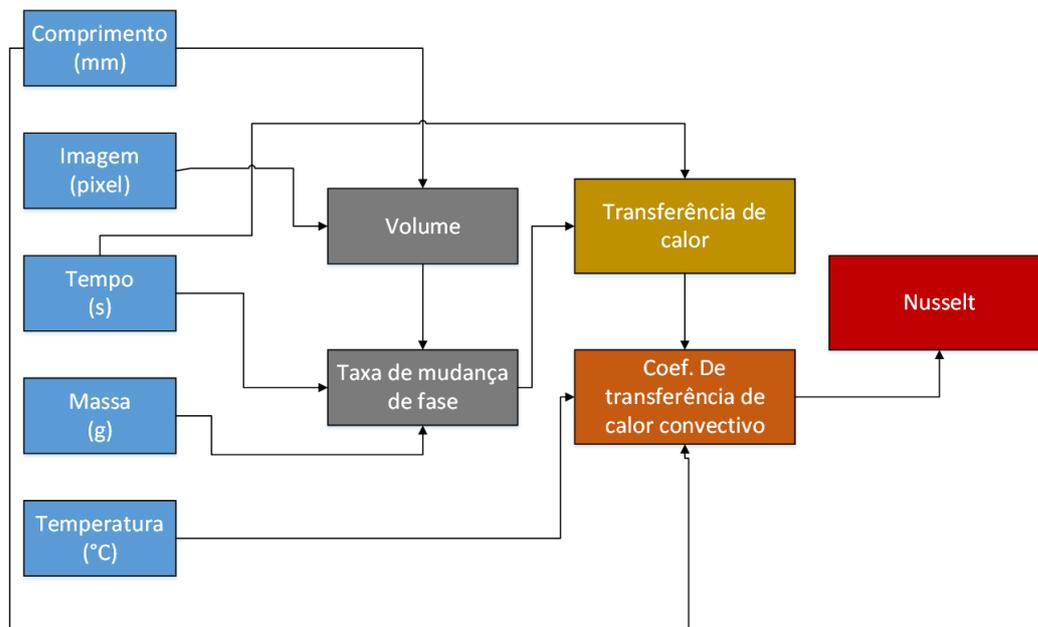


Figura 5.13 – Mapeamento de propagação incertezas de medição
Fonte: Elaborado pelo autor

material em cavidade retangular com uma das superfícies resfriadas, utilizou-se a placa peltier com a superfície resfriada em contato com a placa metálica. Esse resultado é obtido simplesmente invertendo a polaridade dos terminais da placa, quando comparado ao modo aquecimento. Com essa alteração, o sistema de relé passa a controlar o resfriamento do trocador de calor, permitindo que temperaturas de até 10°C sejam atingidas. Para melhorar o controle do sistema, limitou-se a corrente de alimentação da placa a 3A, contra os 6A nominais.

5.4 Calibração do equipamento e análise de incertezas

Antes de se iniciar a experimentação propriamente dita, foram identificadas as fontes de incerteza relacionadas à medição de grandezas, assim como sua propagação. Esse mapeamento inicial encontra-se representado na figura 5.13.

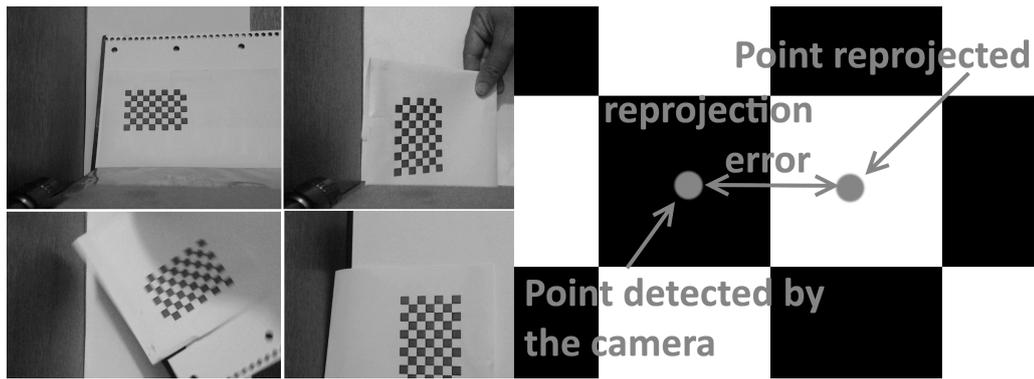


Figura 5.14 – Análise de erro de projeção

Fonte: Elaborado pelo autor

Para medição das dimensões da cavidade, utilizou-se um paquímetro analógico cuja precisão é de 0,05mm. Para teste a mesma medição foi repetida 4 vezes, de forma a quantificar incerteza associada a erros aleatórios no processo de medição.

Duas outras fontes de incertezas nos resultados passaram pelo processo de calibração antes de terem seus valores estimados: A câmera digital e o sistema de captação de temperatura. A calibração dos termopares, assim como incertezas resultantes, foram apresentadas na sessão 4.4. Nas análises deste capítulo, o termopar 3 não foi utilizado, por apresentar a maior incerteza dentre as opções disponíveis.

O recurso de calibração de câmera do MATLAB foi utilizado para aumentar a precisão da imagem capturada e, posteriormente, avaliar o erro proveniente de limitações. O processo requer que um padrão quadriculado seja posicionado em diversos pontos dentro do campo de visão da câmera e, em seguida, capturado. Após processamento das imagens e ajustes sugeridos pelo software, verificou-se que o erro de projeção da câmera é de 0,31 pixels, ou seja, pode haver uma distorção natural da câmera posicionando cada pixel a 0,31 pixels do local onde ele realmente se encontra.

A propagação de incertezas sobre grandezas estimadas foi calculada de acordo com o apresentado em 4.4. Dessa forma, constatou-se que a metodologia aplicada apresenta uma taxa de incerteza de 3,1% para cálculos referentes à absorção energética, 4,1% para estimativas de coeficiente de transferência térmica e 8,7% para o número de Nusselt.

Resultados indicam ainda que os valores acima são pouco responsivos a variações do erro de reprojeção da câmera, ao contrário do observado com os provenientes dos termopares e medições de dimensão do sistema. Essa constatação reforça que uma metodologia menos dependente de termopares resultaria em resultados mais robustos, fato a ser analisado na sessão seguinte.

Tabela 5.1 – Incerteza associadas a grandezas medida/calculadas.

Grandeza	Incerteza associada
volume(mm ³)	1,2%
volume (pixels)	0,24%
Energia (J)	3,1%
h (J)	4,15%
Nusselt	8,7%

Fonte: Resultados da pesquisa.

5.5 Procedimento experimental e análise de resultados

A preparação do sistema a ser analisado inicia-se com a inserção do PCM no reservatório retangular. O PCM é primeiramente aquecido em banho maria até que se encontre completamente liquefeito. Nesse momento, camadas de PCM são lentamente depositadas no reservatório, aguardando a solidificação antes de se inserir mais material, evitando assim a formação de bolhas de ar. Uma vez que o vão encontra-se completamente preenchido, o reservatório é lacrado e posicionado em frente à câmera, de acordo com o apresentado nas figuras 5.10 e 5.12. A superfície metálica é mantida a 2°C abaixo da temperatura de fusão do PCM por aproximadamente uma hora, buscando atingir homogeneidade das temperaturas internas. Finalmente, a placa de alumínio é elevada para o valor de teste e o sistema monitorado como descrito nas sessões anteriores.

Durante o condicionamento inicial do sistema, foram observados 3 momentos a serem considerados: Período de aquecimento do PCM, período de estabilização e condição normal de operação. Como pode ser observado na figura 5.15, gerada a partir de medições da placa com *setpoint* a 65°C, durante o aquecimento do equipamento há um sobreaquecimento acentuado da placa, que no exemplo ilustrado chegou a $66 \pm 0,34^\circ\text{C}$. Esse fenômeno se deve à inércia térmica tanto da placa metálica quanto das placas peltier. Durante esse período, a placa peltier atinge sua temperatura máxima e, mesmo depois do desligamento do relé, energia térmica continua sendo transmitida à placa metálica, até que o ponto de equilíbrio seja atingido. Analogamente, como no período inicial o material encontra-se a temperatura consideravelmente abaixo do *setpoint*, uma vez desligada a fonte de energia, a placa metálica passa a se resfriar rapidamente, provocando um sobre-resfriamento acentuado. Essa situação é minimizada durante o período de estabilização, onde o PCM encontra-se próximo da condição inicial, mais próxima do *setpoint* da placa e, conseqüentemente, as variações de temperatura tornam-se menos abruptas. Uma vez estabilizado o sistema, o controle de temperatura passa a ser capaz de manter a placa dentro dos limites de temperatura pré estabelecidos ($\pm 0,25^\circ\text{C}$ do *setpoint*).

Outro elemento de extrema relevância para a caracterização do processo de trans-

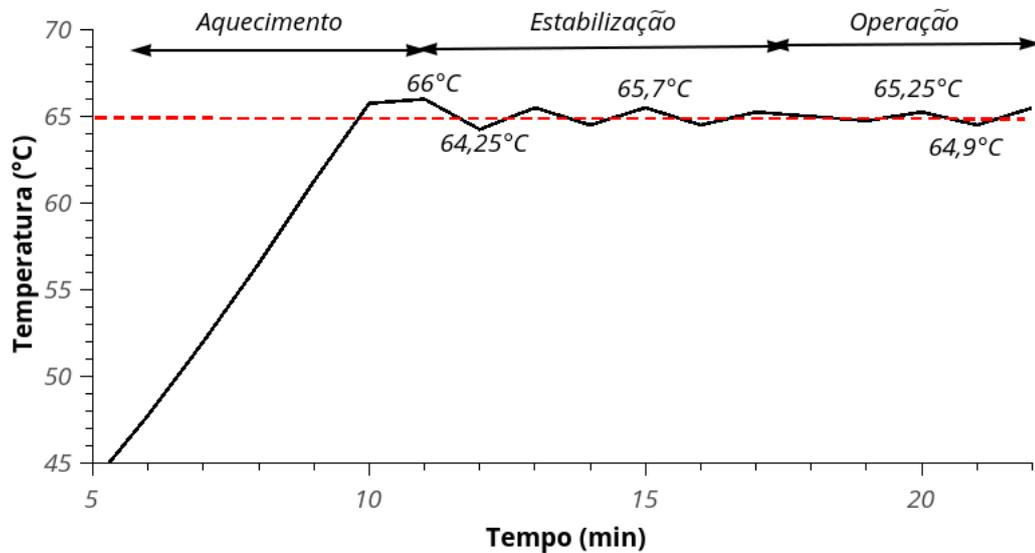


Figura 5.15 – Controle de temperatura obtido

Fonte: Elaborado pelo autor

ferência de calor é a análise da frente de mudança, tanto referente à sua forma quanto à taxa de mudança de fase. O procedimento desenvolvido utiliza imagens da câmera para tal, sendo necessário identificar quanto do material em cada imagem encontra-se no estado sólido ou líquido. A solução encontrada foi processar cada imagem capturada através de um algoritmo desenvolvido na plataforma MATLAB. Inicialmente o software remove da imagem tudo aquilo que não é PCM, como por exemplo bordas de acrílico, iluminação traseira, etc. Em seguida, o contraste de cada imagem é aumentado, seguido da aplicação de um filtro que converte a imagem em valores binários (branco ou preto - figura 5.16). O filtro é selecionado de tal forma que a porção sólida do material, opaca, seja convertida em pixels pretos, enquanto que a porção líquida em brancos. O percentual de material no estado líquido, em qualquer momento, é calculado segundo a seguinte fórmula:

$$\gamma = \frac{(NP_b)}{(NP)} \quad (5.29)$$

Sendo NP_b o número de pixels brancos e NP o número total de pixels da imagem.

Duas metodologias foram consideradas para a determinação da energia absorvida pelo sistema, a primeira baseada no perfil de temperaturas dentro do reservatório de PCM, medido pelos 5 termopares, a segunda através da taxa de mudança de fase do material.

No primeiro caso, ao posicionar 5 termopares na cavidade contendo o PCM (figura - 5.8), é possível criar um perfil de temperatura através do eixo de movimentação da frente de fusão, considerando-se um processo 2D. O calor é absorvido tanto na forma latente quanto sensível, sendo a metodologia de cálculo distinta para cada tipo.

A energia absorvida como calor sensível foi dividida em três volumes, energia refe-

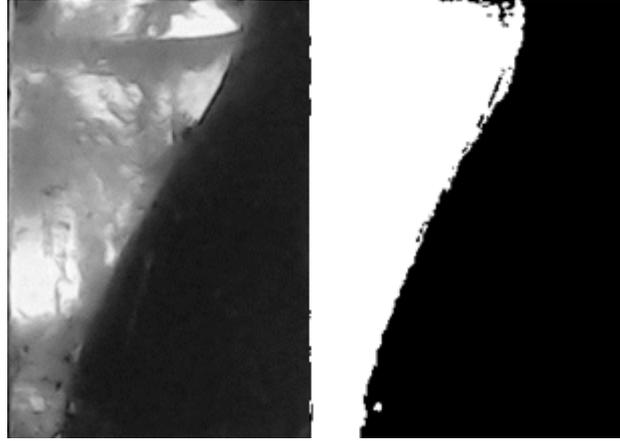


Figura 5.16 – Exemplo de imagem manipulada
Fonte: Elaborado pelo autor

rente ao material que fundiu, energia referente ao material já fundido e cuja temperatura encontra-se acima do ponto de fusão e energia absorvida pelo material ainda no estado sólido, como representado pela fórmula abaixo.

$$Q_{(sens.)}(t) = \int_{v_l(t)} \rho_s c_s (T_m - T_i) dV_l + \int_{v_l(t)} \rho_l c_l (T_{aver(t)} - T_m) dV_l + \int_{v_s(t)} \rho_s c_s (T_{aver(t)} - T_i) dV_s \quad (5.30)$$

Onde T_{aver} representa a média das temperaturas medidas pelos termopares.

A energia absorvida como calor latente, por sua vez, foi estimado considerando-se a quantidade de material fundido e o calor latente do mesmo

$$Q_{latent}(t) = \rho_l * V * \gamma(t) * h_{sl} \quad (5.31)$$

Finalmente, o calor absorvido é definido pela soma dos dois valores anteriores.

$$Q_{total}(t) = Q_{latent}(t) + Q_{sens}(t) \quad (5.32)$$

Durante análise experimental foi observado que o calor sensível é desprezível quando comparado com a quantidade de energia armazenada como calor latente (Figura 5.17). Tal constatação, além de estar diretamente relacionada ao fato de que os materiais estudados possuem calor latente de fusão relativamente elevado (acima de 60kJ/kg), deve-se ao fato de que a temperatura inicial do PCM é mantida próxima ao seu ponto de fusão. A figura apresenta a evolução da absorção de energia por parte do PCM através da utilização da metodologia descrita para uma parafina n-eicosano, cujas propriedades encontram-se apresentadas na tabela .

Pôde ser observado que, mesmo havendo elevação das temperaturas internas após o processo de fusão do PCM, a absorção de energia na forma de calor sensível é desprezível

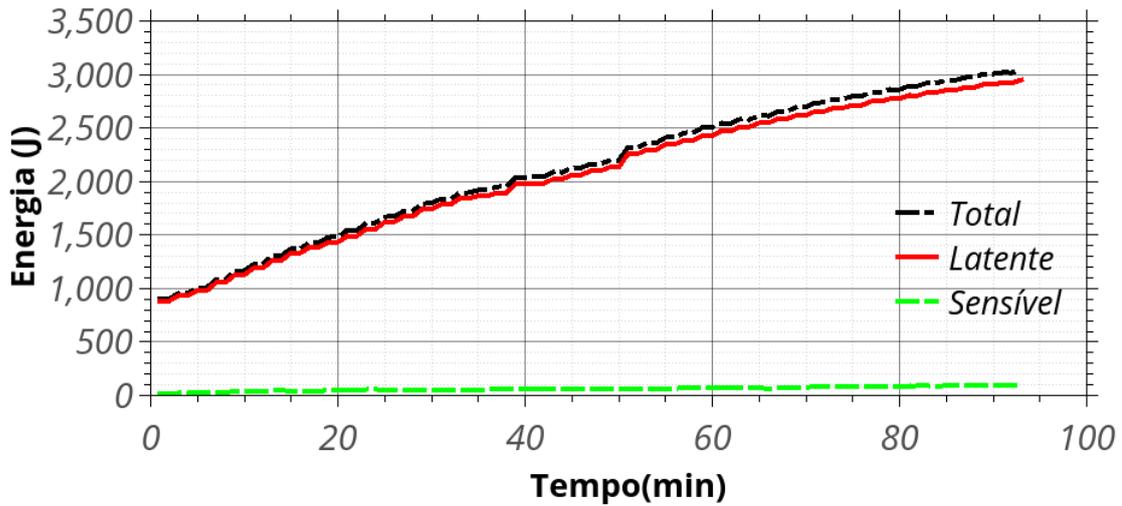


Figura 5.17 – Energia absorvida vs tempo

Fonte: Elaborado pelo autor

quando comparada à absorção na forma de calor latente. Além disso, essa metodologia demonstrou-se bastante sensível às incertezas referentes às medições dos termopares. Optou-se, assim, por simplificar a equação 5.32 para:

$$Q_{total}(t) = Q_{latente}(t) \quad (5.33)$$

Torna-se, portanto, desnecessária a utilização dos cinco termopares, simplificando tanto o sistema de medição quanto facilitando a captação de imagens.

Espera-se, porém, que a análise de resultados gere um gráfico representando o coeficiente de mudança de fase convectivo em função do tempo. Dessa forma, o cálculo de da absorção de calor deve ser feito para cada passo de medição (1 segundo). O cálculo de Q_i torna-se:

$$Q(t) = H \frac{dm}{dt} \quad (5.34)$$

$$\frac{dm}{dt} = \rho_l (\gamma(t) - \gamma(t-1)) V \quad (5.35)$$

O valor do coeficiente de transferência de calor é, por sua vez, definido por:

$$h(t) = \frac{Q(t)}{A_{wall}(T_{wall} - T_{melt})} \quad (5.36)$$

Além disso, os dados gerados são ainda convertidos em parâmetros adimensionais, permitindo a extrapolação dos resultados para sistemas proporcionalmente similares.

Dessa forma, foram gerados parâmetros relacionados à transferência de calor convectiva, tempo e temperatura, representados a seguir.

Número de Nusselt

$$Nu(t) = \frac{(h(t) * L)}{k_l} \quad (5.37)$$

Número de SteFo

$$Ste = \frac{c_p(T_{wall} - T_{fusão})}{H} \quad (5.38)$$

$$Fo = \frac{\alpha t}{H^2} = \frac{kt}{c_p \rho L^2} \quad (5.39)$$

$$SteFo = Ste * Fo \quad (5.40)$$

Número de Rayleigh

$$Ra = \frac{g\beta(T_w - T_f)L^3}{\nu\alpha} \quad (5.41)$$

5.5.1 Resultados: n-eicosano

A análise seguinte foi realizada para testar o funcionamento e precisão da metodologia desenvolvida. Optou-se por utilizar um material amplamente conhecido e pesquisado, a parafina n-eicosano, cujo ponto de fusão e condutividade estão próximos aos valores dos bioPCMs a serem estudados (tabela 5.2). Experimentos conduzidos por [Kamkari, Shokouhmand e Bruno \(2014\)](#), [Kamkari e Shokouhmand \(2014\)](#), [Shokouhmand e Kamkari \(2013\)](#) e [Brasil e Mendes \(1985\)](#) foram utilizados como referência para avaliar os resultados. Foram realizados dois testes, um com a superfície aquecida a 50°C e um segundo com superfície a 65°C.

Superfície aquecida a 50°C

As imagens a seguir representam o processo de fusão do material diante de uma superfície aquecida a $50 \pm 0,34$ °C, com a primeira imagem referente a 10 minutos de experimento. As partes mais claras representam o material já fundido, enquanto a superfície escura representa o material ainda no estado sólido. Em um primeiro momento, a frente de fusão mantém-se paralela à superfície aquecida, indicando forte influência da condução térmica no processo de transferência de calor. Esse padrão é mantido enquanto a força proveniente da viscosidade do material no estado líquido se contrapõe à movimentação

Tabela 5.2 – Propriedades n-eicosano.

Fórmula	C20H42
Temperatura de fusão	36,4°C
Calor latente de fusão (H)	247.3 kJ/kg
Densidade (solido)	815 kg/m ³
Densidade (liquido)	775 kg/m ³
Calor específico (solido)	1,92 kJ/kgK
Calor específico (liquido)	2,46 kJ/kgK
Coefficiente de expansão térmica	8,5*10 ⁻⁴ 1/K
Condutividade térmica	0,150 W/mK

Fonte: Humphries1977.

do mesmo. Uma vez que o volume de material fundido cresce, forças de fluatibilidade superam as de viscosidade, criando uma corrente circular dentro do reservatório de PCM, o que resulta na superfície côncava observada após os 25 minutos de experimento (figura 5.18). As figuras 5.20 e 5.19 demonstram que, nesse mesmo momento, o coeficiente de transferência térmica deixa de oscilar ao redor de um valor constante, sofrendo uma pequena elevação. O comportamento é mantido até que a frente de fusão se aproxima da superfície oposta ao do trocador de calor. Nesse momento, a interface entre material sólido e líquido passa a reduzir, o que, combinado à elevação das temperaturas internas, leva a uma redução do coeficiente de transferência de calor após aproximadamente 30 minutos. Há coerência entre os resultados observados por meio da frente e os cálculos que buscam analisar o processo de mudança de fase. Mais adiante, os resultados serão comparados contra o encontrado na literatura.

Superfície aquecida a 65 °C

A mesma metodologia descrita anteriormente foi realizada para a superfície aquecida a $65 \pm 0, 34^\circ\text{C}$. Como esperado, com o aumento na temperatura do trocador de calor a transferência de energia ocorreu de forma significativamente mais acelerada, com o processo de fusão completa ocorrendo três vezes mais rápido do que o observado no caso anterior. Novamente, uma vez que a forma da frente de fusão passa a apresentar características côncavas, observa-se uma elevação na transferência de calor. Dessa vez, mais saliente do que o observado no caso da superfície a 50°C . Dada a maior temperatura de operação, espera-se que, uma vez que o processo passe de majoritariamente condutivo para convectivo, as forças de convecção se apresentem com maior intensidade, ampliando ainda mais a concavidade da frente e, conseqüentemente, a área de contato entre material fundido e sólido, o que por sua vez eleva a taxa de transferência de calor.

Ao comparar os resultados obtidos com aqueles realizados por [Shokouhmand e Kamkari \(2013\)](#) e [Campbell e Koster \(1994\)](#) observa-se similaridades entre os resultados.

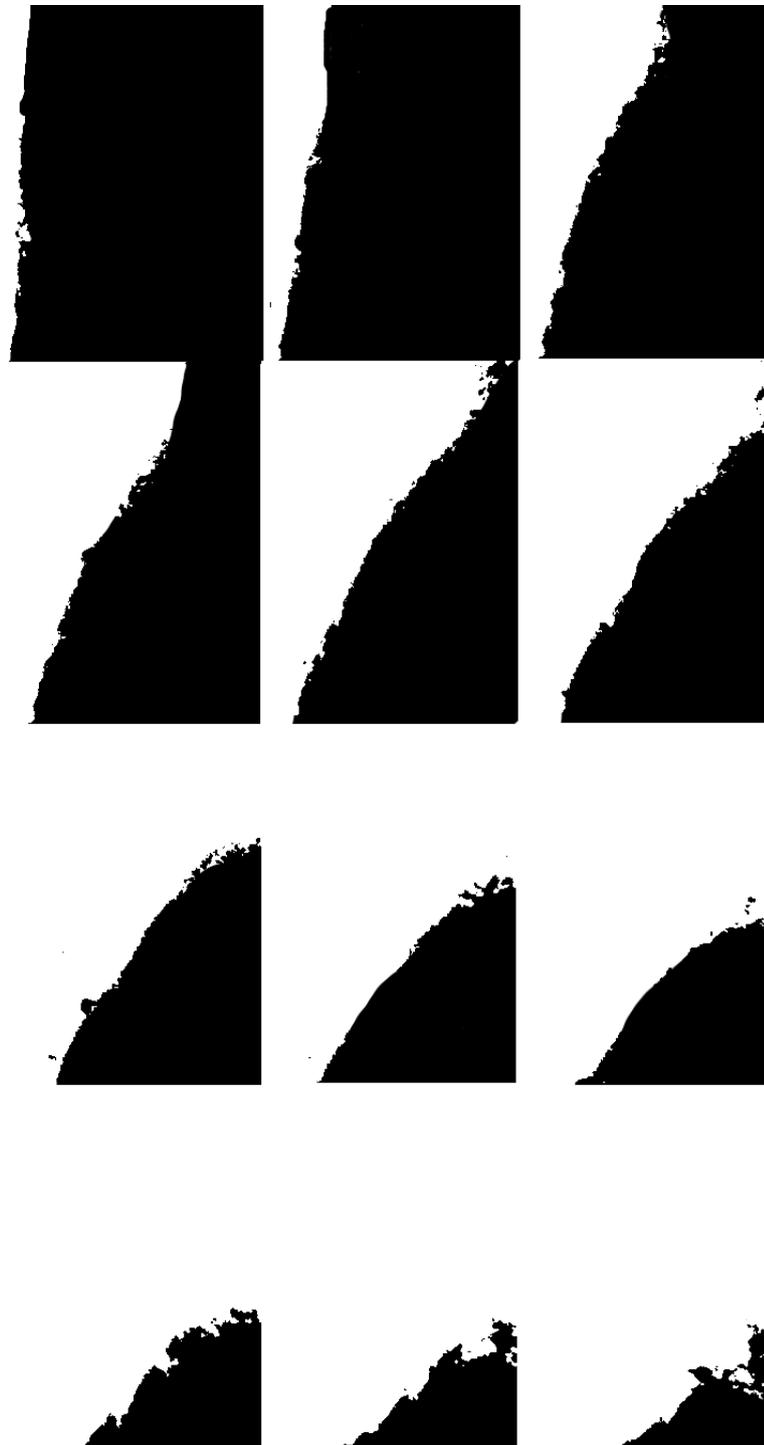


Figura 5.18 – Movimentação do frente de fusão. Passos de 5 minutos, primeira imagem em 10 min.

Fonte: Resultados da pesquisa.

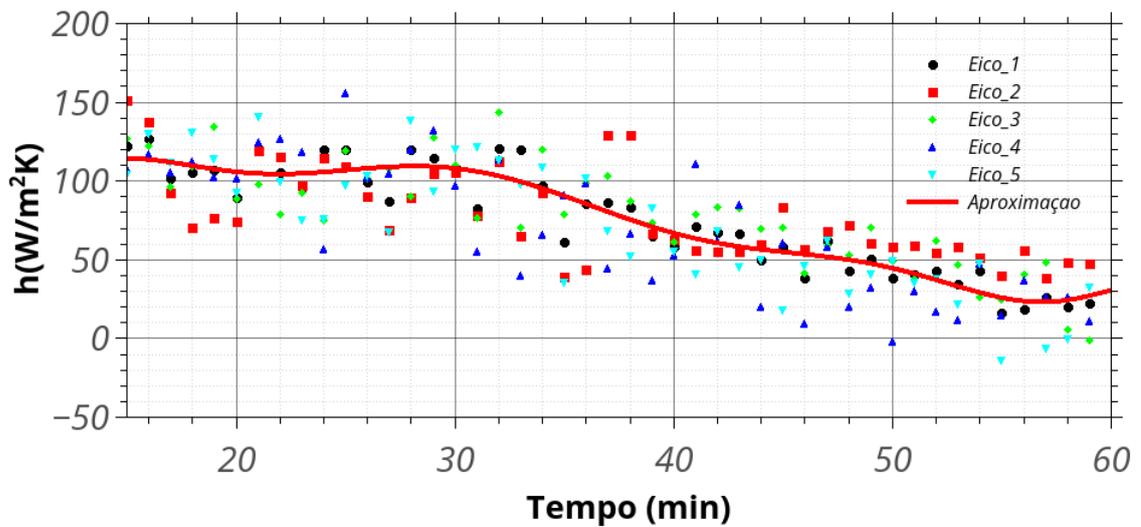


Figura 5.19 – Coeficiente de transferência de calor convectivo. Eicosano 50°C
Fonte: Resultados da pesquisa.

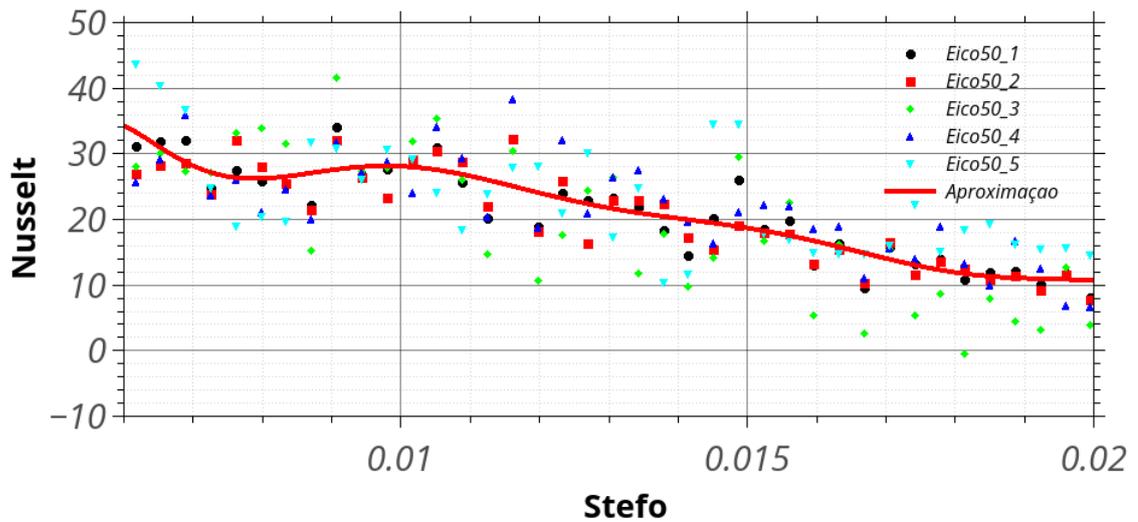


Figura 5.20 – Nusselt por SteFO eicosano 50°C
Fonte: Resultados da pesquisa.

A forma da frente, assim como o comportamento do coeficiente de transferência estão coerente com o obtido pelos pesquisadores, indicando a viabilidade do uso da metodologia e aparato experimental para a análise de transferência de calor de um material de mudança de fase. No caso estudado, o uso de cinco termopares inseridos no reservatório foi suficiente para demonstrar a viabilidade de se realizar a análise apenas através da imagem das câmeras. Não foi possível, porém, criar um perfil de temperatura interno que justificasse sua utilização. Mantêm-se, assim, apenas um termopar interno para definição de condição inicial de operação.

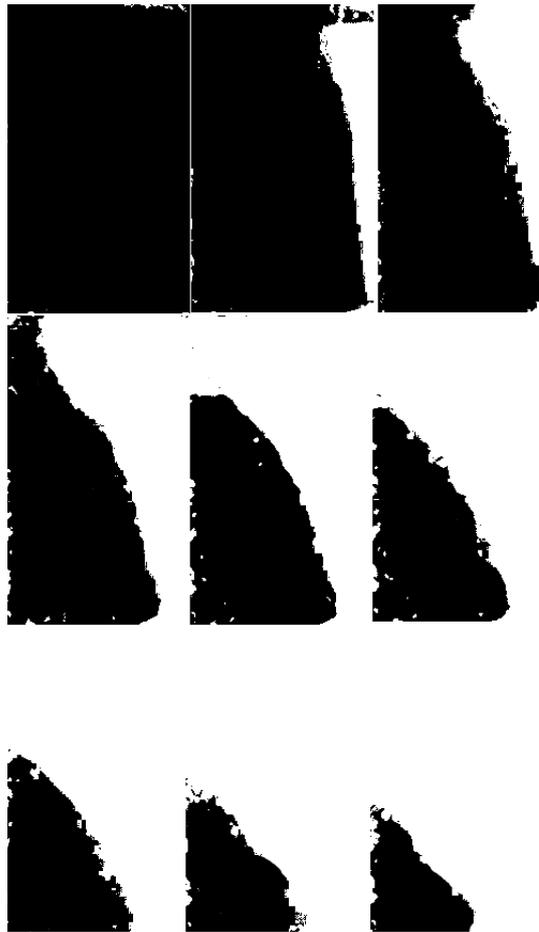


Figura 5.21 – Evolução da frente, superfície a 65°C
 Fonte: Resultados da pesquisa.

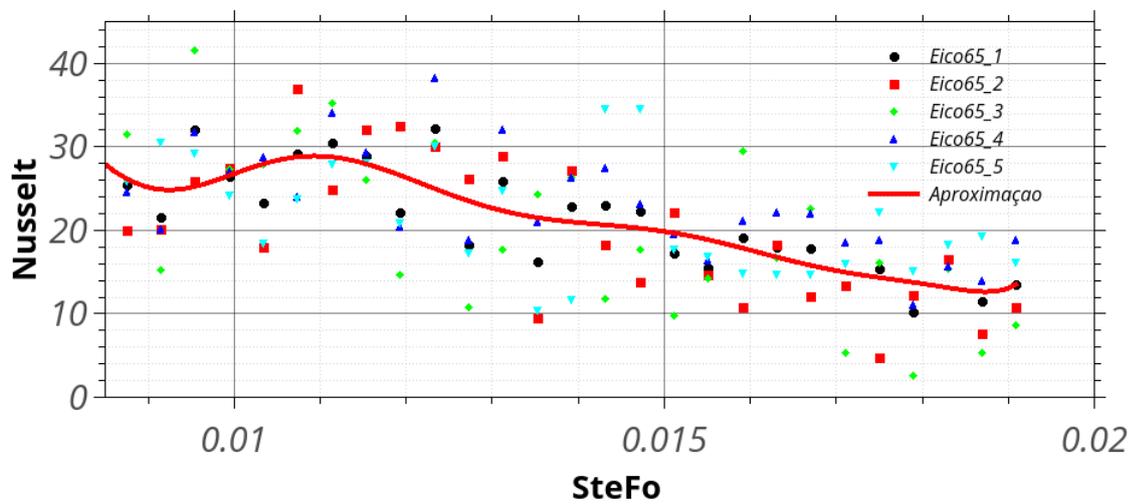


Figura 5.22 – Nusselt por SteFo, superfície a 65°C
 Fonte: Resultados da pesquisa.

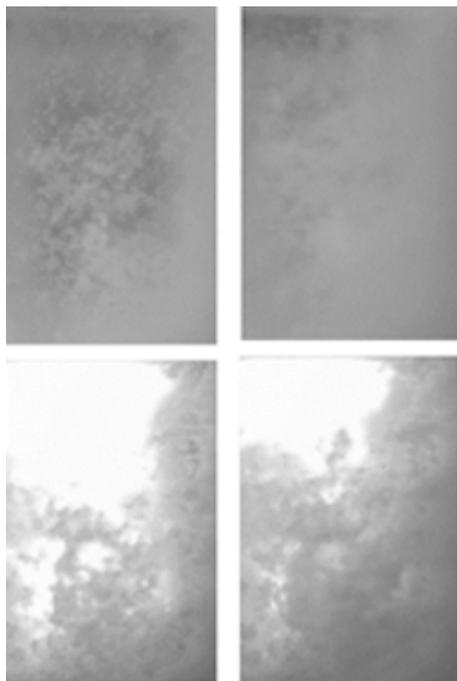


Figura 5.23 – Melhoria de contraste provocado pela iluminação
Fonte: Resultados da pesquisa.

Superfície Resfriada a 16°C

A figura a seguir representa a frente de solidificação obtida quando a superfície de alumínio foi resfriada para 16 °C. Os resultados estão de acordo com os padrões observados por [Campbell e Koster \(1994\)](#), ou seja, a morfologia da frente de solidificação é distinta daquela observada para a frente de fusão. Ao contrário do caso anterior, durante a solidificação, a frente apresenta superfície consideravelmente irregular. Essa variação se deve ao fato de que, em alguns pontos do reservatório, a transição não ocorre exclusivamente em duas dimensões, com ocasionais ocorrências de solidificação heterogênea no eixo Z (Figura 5.1), principalmente nos pontos de contato com a superfície de acrílico (figura 5.24). Ao solidificar em contato com as paredes, o PCM dificulta a leitura do seu estado no volume como um todo, podendo levar à interpretação errônea do fenômeno de solidificação. Para minimizar esse efeito, a intensidade da iluminação contrastante foi intensificada, fazendo com que camadas finas de material sólido fossem interpretadas como líquida. O sistema de iluminação utilizado juntamente com a câmera, para captura das imagens de mudança de fase, foi trocado por um que elevasse o contraste entre material sólido e líquido (figura 5.23). Uma luminária retangular, tipo paffon, formada por 24 LEDs, foi posicionada atrás do reservatório do PCM, no mesmo plano da superfície aquecida/resfriada. Devido à sua forma e quantidade de LEDs, a luz é emitida de forma homogênea, permitindo uma maior diferenciação entre material sólido (opaco) e líquido (translúcido).

O formato da frente indica um início de transferência de calor majoritariamente condutivo (frente não apresenta curvatura) porém com considerável ganho convectivo após



Figura 5.24 – Solidificação no eixo Z
Fonte: Resultados da pesquisa.

os 5 minutos iniciais. Observa-se que a curvatura obtida difere consideravelmente dos resultados observados por [Campbell e Koster \(1994\)](#) e [Gau e Viskanta \(1985\)](#). No caso do estudo com Gálio, observou-se que o processo de solidificação ocorreu de forma majoritariamente condutiva. Apesar de apresentarem viscosidade dinâmica próximas ($1,39 \times 10^{-3}$ e 10^{-3} para Gálio e n-eicosano), os dois materiais apresentam densidade e calor específico bastante distintos, resultando numa difusividade térmica para o Gálio algumas ordens de grandeza acima à observada no n-eicosano. Essa diferença indica maior tendência de surgirem movimentos convectivos no n-eicosano do que no Gálio, corroborando a discrepância entre os frentes de solidificação. A presença de convecção durante o processo de solidificação deve ser, portanto, fator constante na transferência de calor com uma superfície resfriada envolvendo ácidos graxos, que apresentam difusividade térmica próximas à da parafina.

Como o processo acontece em três dimensões, o cálculo do coeficiente de transferência de calor convectivo através de imagens da câmera torna-se impreciso e, portanto, não será utilizado. O aparato experimental demonstrou-se, portanto, suficiente para uma análise qualitativa do processo, porém não quantitativa.

5.5.2 Resultados: Óleo de coco

Uma segunda série de testes foi realizada utilizando óleo de coco virgem. Dentre os candidatos analisados, o óleo de coco foi aquele que apresentou a maior quantidade de características esperadas em um bioPCM para controle térmico predial, como ponto de fusão entre 19°C e 27°C , calor latente de fusão acima de 60kJ/kg , não tóxico, sub-resfriamento controlado e produzido a partir de fontes renováveis presentes no Brasil. No capítulo anterior foram observadas as características termoquímicas apresentadas na tabela [5.3](#), que serão utilizadas na análise do processo de transferência de calor.



Figura 5.25 – Evolução da frente de solidificação
 Fonte: Resultados da pesquisa.

Tabela 5.3 – Propriedades óleo de coco via T-history.

Grandeza	Valor
Temperatura de fusão	$21,4 \pm 0,34$ °C
Calor latente de fusão (H)	$64,32 \pm 5,87$ kJ/kg
Calor específico (líquido)	$2,02 \pm 0,16$ kJ/kgK
Condutividade térmica	$0,178 \pm 0,012$ W/mK

Fonte: Resultados da pesquisa.

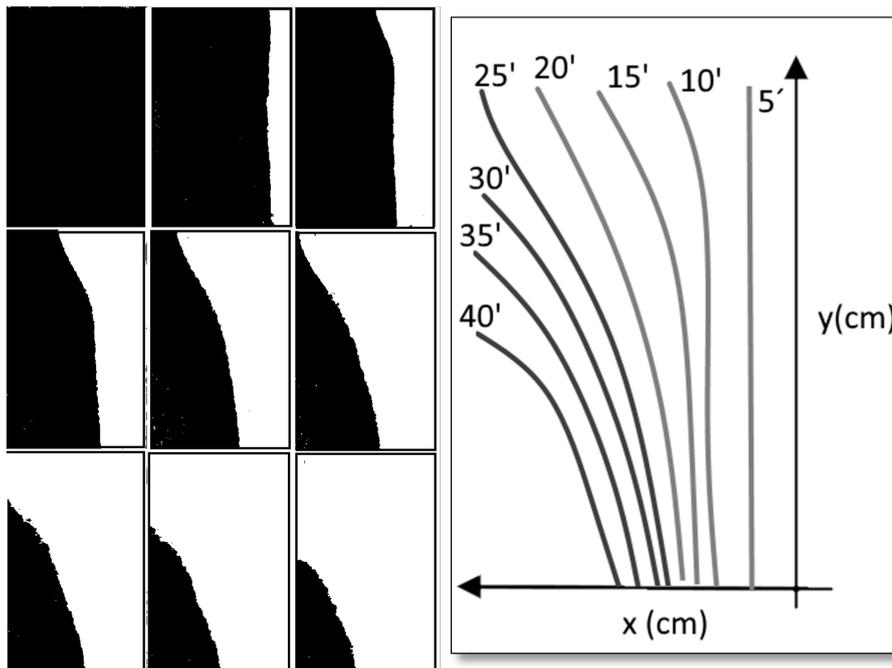


Figura 5.26 – Evolução da frente de solidificação. Passos de 5 minutos.
Fonte: Resultados da pesquisa.

Superfície aquecida a 30°C

O óleo de coco foi inserido no aparato de teste conforme procedimento descrito nas sessões anteriores. A parede de alumínio foi aquecida a $30 \pm 0,38^\circ\text{C}$, ou 30% acima do ponto de fusão do material estudado, assim como no teste com o n-eicosano. A frente de fusão obtida encontra-se representado na figura 5.26. O processo de transferência de calor inicia-se majoritariamente condutivo, indicado pela evolução homogênea no eixo Y. Após 10 minutos, as forças convectivas vencem a resistência imposta pela viscosidade de fluido e convecção natural pode ser observada através do formato côncavo na frente. A partir deste momento o processo de transferência de calor passa a ser majoritariamente convectivo. Aplicando as grandezas calculadas anteriormente, obtêm-se a curva representada pela figura 5.27, referente ao coeficiente de transferência de calor pelo tempo.

A análise acima indica um coeficiente de transferência de calor oscilante em torno de $50 \text{ W/m}^2\text{K}$, porém com um rápido crescimento após 15 minutos, exatamente quando o processo de convecção se torna visível. É nesse momento que forças de fluabilidade superam às de viscosidade, criando uma corrente circular dentro do reservatório de PCM e formando a superfície côncava observada. Nesse período, o coeficiente de transferência térmica ascende até que, aos 25 minutos, a frente encontra a parede oposta à aquecida, quando a área da interface sólido/líquido atinge seu valor máximo e passa a diminuir, o que somado à elevação de temperatura do material passa a reduzir a taxa de transferência de calor e, conseqüentemente, o seu coeficiente. A figura 5.28 representa a mesma análise através de grandezas adimensionais.

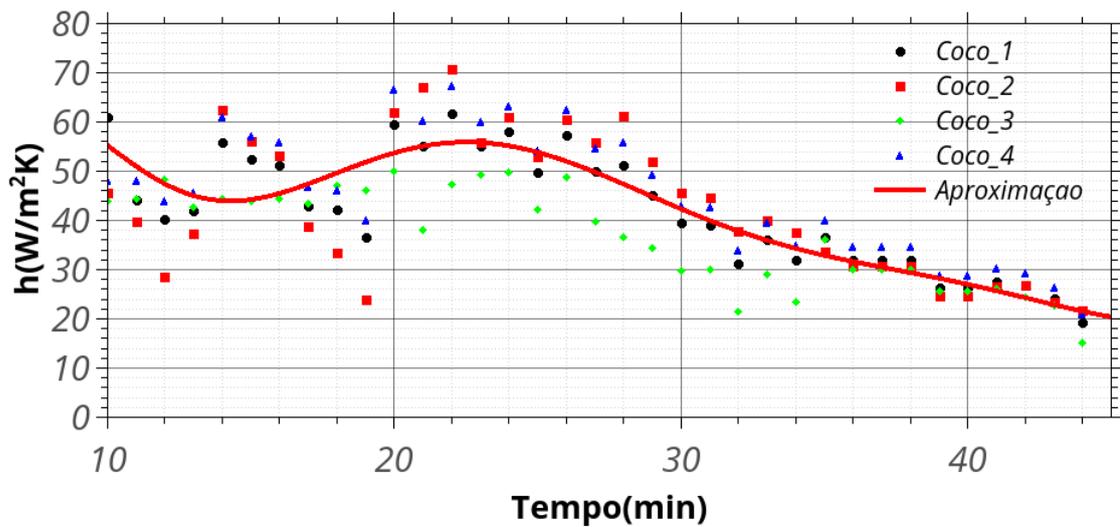


Figura 5.27 – h vs temperatura
 Fonte: Resultados da pesquisa.

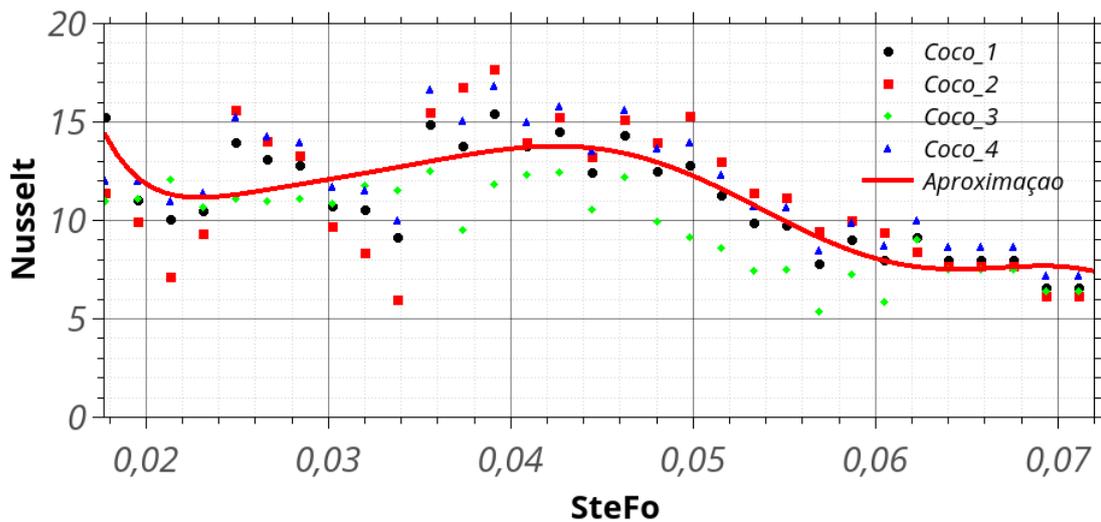


Figura 5.28 – Nusselt vs SteFo
 Fonte: Resultados da pesquisa.

O processo é muito similar ao observado com o n-eicosano, porém a temperaturas consideravelmente menores, indicando mais uma vez aplicabilidade do material em sistemas TES. Após a série de experimentos, as propriedades do óleo foram novamente testadas, não apresentando alteração.

Superfície resfriada a $16^{\circ}C$

Para análise do processo de solidificação, a placa peltier foi inicialmente acionada no modo aquecimento, configurada para atingir e manter a temperatura da placa metálica a $26 \pm 0,34^{\circ}C$ por uma hora. Dessa forma atinge-se uma homogeneidade de temperatura do PCM. Uma vez atingidas as condições iniciais, a polaridade de alimentação da placa foi

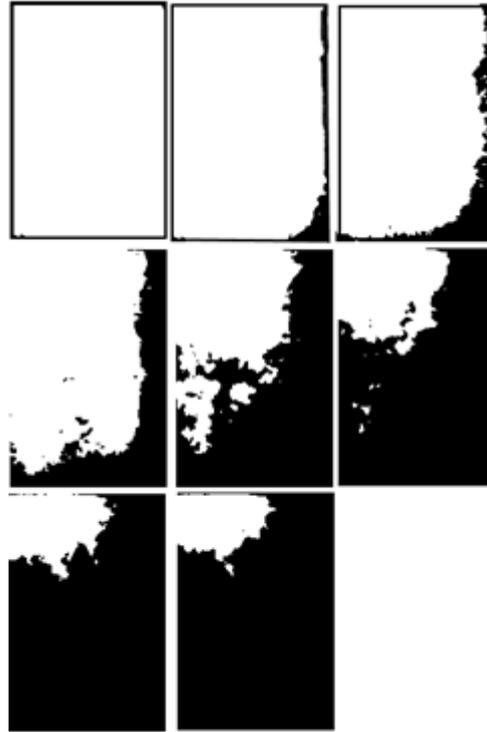


Figura 5.29 – Frente de solidificação - óleo de coco, passos de 5 minutos.
Fonte: Resultados da pesquisa.

invertida, provocando o resfriamento da superfície da placa metálica até a temperatura de $18 \pm 0,34^\circ\text{C}$, valor logo abaixo da temperatura de sub-resfriamento do material. O sistema de controle de temperatura permitiu uma oscilação de $\pm 0,25^\circ\text{C}$ em torno do valor desejado, de forma a evitar efeito cíclico.

Uma vez atingida a estabilidade, um novo *setpoint* foi definido, dessa vez a $16 \pm 0,34^\circ\text{C}$. Em contraste com o resultado obtido com o n-eicosano, não houve formação de pontos de solidificação na superfície do acrílico, facilitando a captação gráfica do processo. Tal fato sugere que, para análise do processo de solidificação, o controle de temperatura ambiente torna-se essencial. Recomenda-se, assim, que a temperatura do ambiente encontre-se próxima, porém acima, da temperatura de solidificação do material estudado.

A figura 5.29 representa o processo de solidificação observado. Como esperado, a transferência de calor, de forma majoritariamente condutiva, representada por uma evolução da frente paralela à superfície resfriada, se mantém por um curto período de tempo (aproximadamente 15 minutos). Após esse período, é notável a crescente curvatura da frente, indicando influência de convecção natural no processo até a sua conclusão. De forma mais acentuada do que observado com o n-eicosano, porém coerente com as expectativas anteriormente apresentadas.

6 Simulação Prática: Carregamento e descarregamento energético em condições de uso.

6.1 Introdução

Nos capítulos iniciais foram apresentadas metodologias de armazenamento energético e condicionamento de ambientes que se beneficiam do uso de bioPCMs. Dentre estas diversas técnicas destaca-se a chamada *night cooling*, ou resfriamento noturno, onde a amplitude térmica natural de um determinado local é utilizada como meio para reduzir a demanda por condicionamento predial. Como visto no capítulo 3, ao combinar essa técnica com bioPCMs, é possível utilizar os vales de temperatura para promover a solidificação do PCM. Em seguida, o condicionamento do ambiente ocorreria ao circular o ar, agora quente, através do mesmo sistema de troca de calor, promovendo a fusão do material de mudança de fase. Como será mostrado a seguir, diversos autores apontam a importância de se analisar o comportamento do material de armazenamento energético em condições de uso, de forma a melhor compreender sua capacidade de lidar com variações de demanda ou disponibilidade energética, assim como seu impacto no ambiente condicionado. [Arkar, Vidrih e Medved \(2007\)](#) analisaram o comportamento de um sistema de armazenamento de calor latente, que utiliza resfriamento noturno, integrado a um sistema de refrigeração. Comparando a temperatura do ar na entrada e saída do sistema, assim como o estado do PCM durante o período de teste, os pesquisadores foram capazes de demonstrar sua capacidade de acompanhar variações de demanda sem recorrer a fontes externas e, conseqüentemente, reduzir o consumo energético. [Medrano et al. \(2009\)](#) avaliaram um conjunto de trocadores de calor voltados para aplicações residenciais. Os pesquisadores buscavam, através da investigação, identificar quais trocadores eram mais apropriados para aplicações de controle de demanda, ou seja, capazes de responder prontamente a variações abruptas de consumo. Para isso, criaram uma estrutura capaz de avaliar a variação de temperatura do ar ao longo do trocador de calor, dentro do PCM, assim como induzir temperaturas de carregamento e descarregamento conforme necessário. No caso, os pesquisadores foram capazes de produzir um perfil referente ao impacto da seleção do PCM ou temperatura de controle sobre os resultados, relatando aqueles com maior capacidade de lidar com mudanças súbitas de demanda por resfriamento. [Peiró et al. \(2015\)](#) analisaram a diferença de performance entre sistemas que utilizavam um único trocador de calor e outro onde múltiplos trocadores, similares ao original, eram combinados em cascata. Segundo os autores, a vantagem referente à utilização de sistemas em cadeia, observada numericamente, não se replicava na prática por conta de simplificações realizadas na simulação. Por exemplo, simplificação do processo de mudança de fase, que

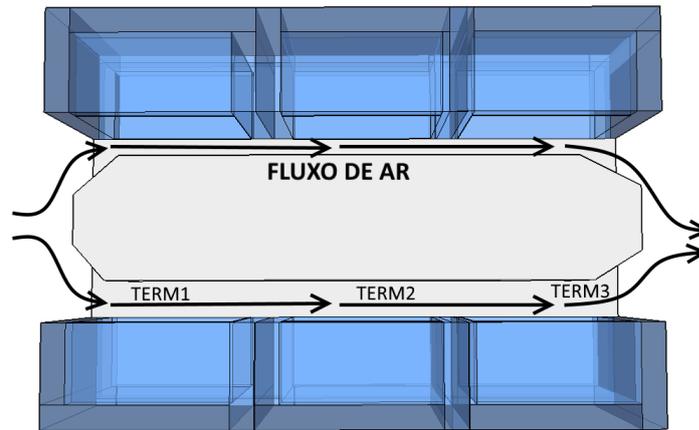


Figura 6.1 – Corte horizontal do túnel de ar criado. Paredes laterais formadas por seis estruturas de armazenamento de bioPCM.

era simulada como um processo a temperatura constante, resultava em projeções super otimistas. Na prática, a mudança de fase ocorria ao longo de uma faixa de temperatura. Através do sistema montado, os pesquisadores acompanharam a variação de temperatura do ar sendo condicionado ao longo da rede de trocadores de calor, assim como variações de temperatura e estado dos PCMs. Resultados foram capazes de demonstrar o impacto da configuração em rede sobre a eficiência na troca e armazenamento de calor, resultando em um sistema mais efetivo.

Neste capítulo, o comportamento de um sistema simples de armazenamento térmico criado a partir das concavidades analisadas anteriormente serão submetidas a condições de carregamento e descarregamento obtidas em situações de resfriamento noturno. Em outras palavras, o comportamento do material de mudança de fase será avaliado quando submetido a condições similares às de uso e comparado ao estudo apresentado no capítulo anterior.

6.2 Aparato experimental

A análise experimental simula condições de carregamento e descarregamento energético de um bioPCM contido em estrutura retangular onde a troca de calor acontece em uma das paredes, que é aquecida ou resfriada por meio de um fluxo contínuo de ar. Optou-se por uma configuração na forma de túnel onde as paredes laterais seriam formadas pelas superfícies metálicas do reservatório previamente analisado, como ilustrado na figura 6.1.

Para reduzir trocas de calor com as demais superfícies da estrutura, optou-se por utilizar poliestireno compacto. Três termopares foram inseridos ao longo túnel e conec-

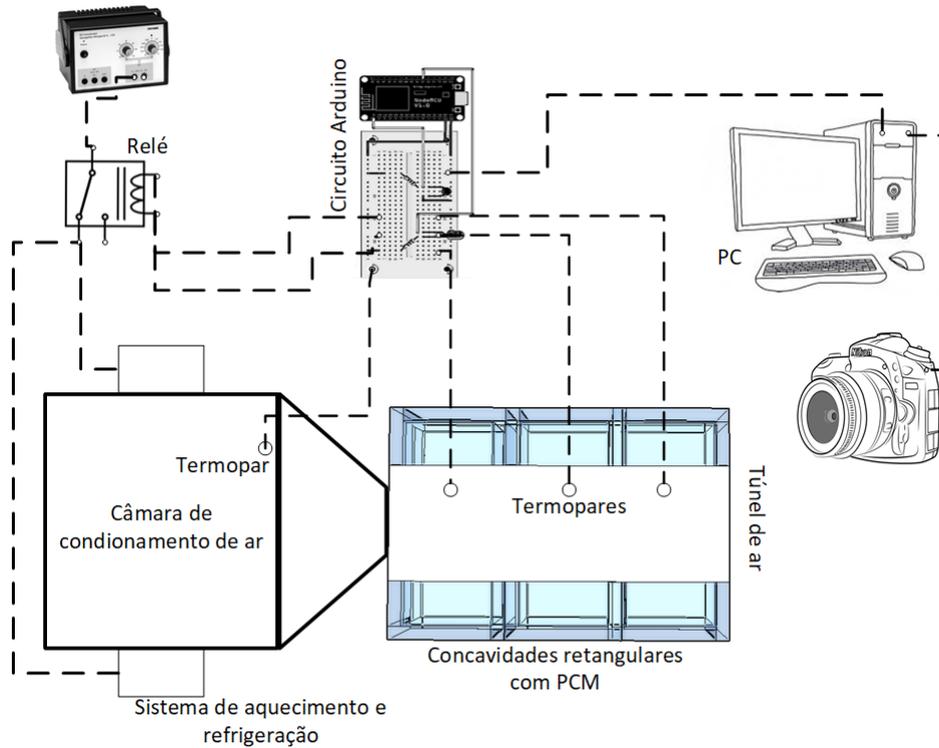


Figura 6.2 – Esquemático do aparato experimental criado.

tados ao sistema de captação e registro de temperatura descrito no capítulo anterior, gerando um histórico de temperatura contra o tempo nos três pontos apresentados na figura 6.1 (ponto Term1, ponto Term2, ponto Term3).

A figura 6.2 ilustra o sistema montado. O ar que circula pelo túnel é pré-condicionado em uma câmara de aquecimento ou refrigeração. Trata-se de uma caixa de poliestireno onde duas placas peltier promovem o aquecimento ou refrigeração do seu interior. Para controle da temperatura interna foi montado um sistema eletrônico formado pelo termopar inserido no interior da câmara, um relé, um controlador arduíno e alguns circuitos integrados para conversão de dados analógicos em digitais. O algoritmo de controle desenvolvido lê e registra a temperatura acusada pelo termopar inserido na câmara, acionando ou não o relé de controle de acordo com a temperatura a ser atingida e mantida, como ilustrado na figura 5.11. Caso a temperatura encontre-se fora da faixa desejada, o relé fecha o circuito de alimentação, energizando as placas peltier, que passam a aquecer ou refrigerar o ambiente, dependendo da polaridade da conexão. Uma vez atingida a temperatura, o circuito é reaberto. Um sistema de ventilação instalado dentro da câmara força o ar condicionado para o interior e através do túnel.

Para visualizar o estado físico do bioPCM nos reservatórios acrílicos durante a fusão, montou-se uma câmera digital sobre o túnel de ar, permitindo uma visão do plano horizontal. Utilizando a plataforma MATLAB, a cada minuto a imagem registrada pela câmera é capturada e armazenada em um computador. Dessa forma, ao final do processo

de fusão é possível se observar o histórico de evolução do fronte. No caso da solidificação, a câmera foi posicionada lateralmente, visualizando o processo a partir do plano vertical, paralelo à parede aquecida. Essa mudança foi realizada devido à natureza do processo de solidificação que, por ocorrer de forma mais heterogênea, impossibilitou a clara visualização do processo quando a câmera encontrava-se na posição anterior.

6.3 Calibração do equipamento e análise de incertezas

Antes de se iniciar a experimentação propriamente dita, foram identificadas as fontes de incerteza relacionadas à medição de temperaturas. As imagens capturadas pela câmera servirão apenas para inspeção visual, não sendo utilizadas para cálculos posteriores. Resta, assim, a incerteza associada a cada termopar e calculada de acordo com descrição apresentada na sessão 4.4. O termopar 3 foi utilizado apenas para definir condição inicial da câmara de aquecimento/resfriamento, como será apresentado a seguir. Essa escolha visa reduzir as incertezas associadas ao experimento.

6.4 Procedimento experimental e análise de resultados

A preparação do sistema a ser analisado inicia-se com a inserção do bioPCM nos reservatórios retangulares. O bioPCM é primeiramente aquecido em banho maria até que se encontre completamente liquefeito. Nesse momento, camadas de bioPCM são lentamente depositadas nos reservatórios, aguardando a solidificação antes de se inserir mais material, evitando assim a formação de bolhas de ar. Uma vez que o vão encontra-se preenchido, os reservatórios são fechados com placas metálicas que acabam por compor uma das superfícies. As seis estruturas de acrílico são em tão posicionadas nas laterais do túnel, formando internamente suas paredes e lacrando o sistema.

As condições iniciais e de operação do sistema são definidas tomando como base os meses de agosto e setembro, meses com maiores picos de temperatura em Brasília, cidade de clima tropical de savana. A figura 6.3 representa dias típicos em ambos os meses e demonstra um contraste considerável entre temperaturas ambiente noturnas e diurnas, com amplitude na ordem de 14°C.

6.4.1 Processo de descarregamento energético - Fusão do PCM

Como apresentado anteriormente, optou-se por promover a solidificação do bioPCM a 18°C e sua fusão a 30°C. O ar condicionado na câmara resfriada é forçado, através de um sistema de ventilação, para o túnel, que encontra-se inicialmente com sua saída lacrada. Inicialmente, a temperatura do ar em ambos ambientes é condicionada a aproximadamente 18 °C. Uma vez atingida a condição inicial, o PCM é então aquecido

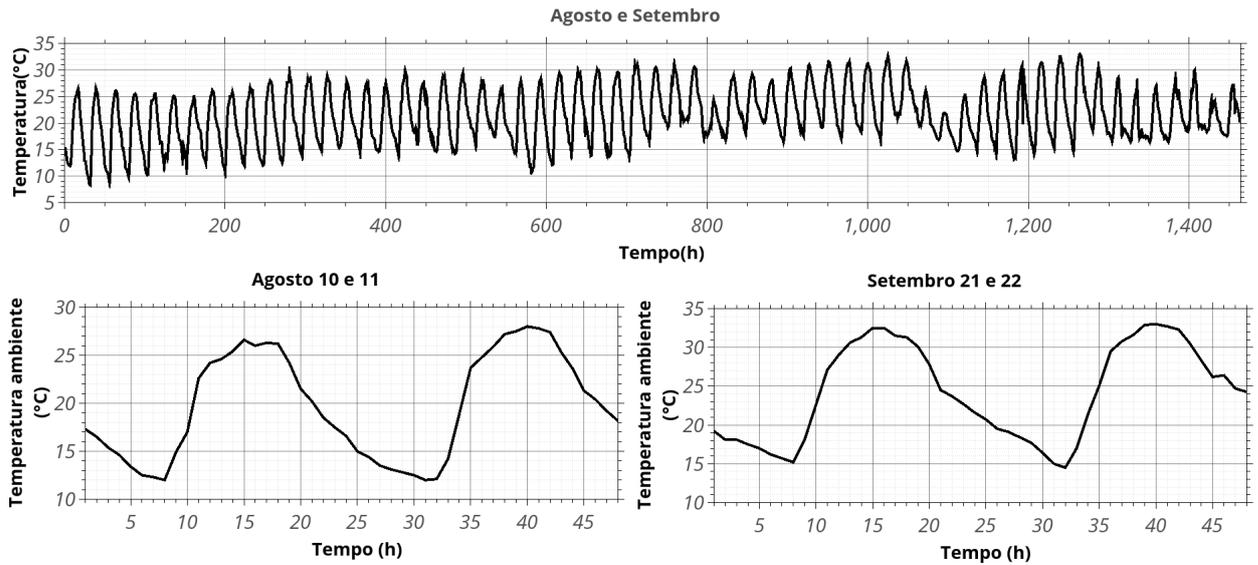


Figura 6.3 – Variação de temperatura em Brasília, meses agosto e setembro

a 30 °C e mais uma vez forçado através do túnel, agora com sua saída aberta. Antes de iniciar o processo utilizando os reservatórios de óleo de coco, foi realizada uma rodada de testes referência, onde o sistema de armazenamento foi trocado por placas de poliestileno (figura ??).

Nessa primeira análise, o histórico de temperatura gerado (figura 6.4) demonstra um aquecimento constante nos três pontos de medição (Term1, Term2 e Term3, de acordo com figura 6.1) até se atingir temperatura limite, seguido de uma redução e posterior estabilização em torno de 29,3 °C. A pequena diferença de temperatura entre Term3, Term2 e Term1 deve-se às trocas de calor com as paredes do túnel e eventuais vazamentos de ar ao longo do percurso. Sendo minimizadas com o passar do tempo.

Uma vez obtido o comportamento base, sem o armazenamento térmico, o procedimento é repetido com os reservatórios. Mais uma vez o ar é condicionado a aproximadamente 18 °C, com a saída do túnel lacrada, até que o PCM encontre-se totalmente solidificado. Após a solidificação do PCM, a polaridade das placas é invertida e o ar da câmara aquecido até 30 °C, com a saída do túnel agora aberta. Em paralelo, a câmara digital registra o estado de três dos seis reservatórios, buscando identificar sinais de mudança de fase.

O formato das curvas de temperatura obtidos quando os reservatórios são adicionados difere bastante do observado na ausência de reservatórios. A figura 6.5 representa a dispersão da temperatura medida ao longo do túnel em três simulações de descarregamento do sistema de armazenamento, ou seja, onde o fluxo de ar provoca a fusão do bioPCM. Em todos os casos observou-se que, enquanto o termopar 1, próximo à entrada do túnel, registra uma elevação constante de temperatura, seguida de estabilização em torno de 30°C, similar ao observado na análise anterior, os demais termopares registra-

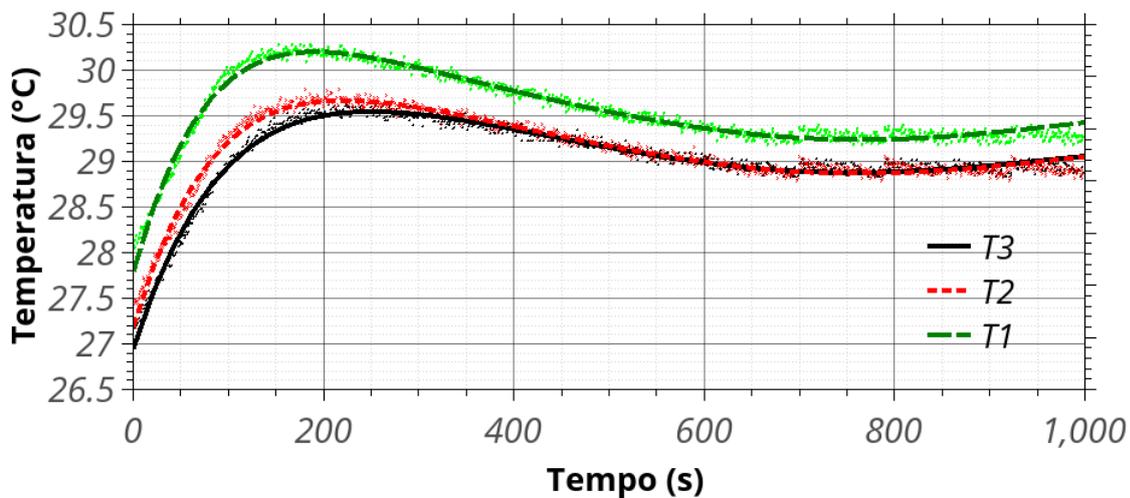


Figura 6.4 – Aquecimento do túnel sem armazenamento.

ram uma elevação inicial da temperatura seguida de uma mudança de direção, indicando um leve resfriamento para posteriormente retomar o aquecimento. Além disso, apesar de apresentarem comportamentos similares, a curva Term3 parece estar levemente defasada da Term2, com as mudanças de direção acontecendo sempre com um pequeno atraso.

Comparando os resultados da análise base com o obtido ao se utilizar o sistema de armazenamento, observa-se um claro deslocamento do momento em que o pico de temperatura na saída do túnel é atingido. Enquanto que no caso sem o sistema de armazenamento energético leva-se aproximadamente 1000s para que as temperaturas registradas oscilem em torno de 29,5 °C, no caso com óleo de coco, mesmo após 5000s, as temperaturas em Term3, saída do túnel, mantêm-se em torno de 1°C abaixo da registrada em Term1.

Melhor compreensão do fenômeno observado é obtido ao contrastar os resultados no túnel de ar contra aqueles referentes à análise de transferência de calor (capítulo 5) e caracterização calorimétrica (capítulo 4). A comparação irá separar o processo em três momento principais.

O primeiro momento, figura 6.6, refere-se ao início do processo, quando há uma elevação de temperatura em Term2 e Term3 acompanhando Term1. Durante esse período, observa-se que o processo de mudança de fase ocorre no primeiro reservatório, manifestando-se também no segundo e nada perceptível no terceiro. Como observado no capítulo anterior, inicialmente a troca de calor ocorre majoritariamente por condução, com taxa de transferência oscilando ao redor de um valor constante enquanto o frente se move de forma paralela à superfície aquecida. Dessa forma, apesar de se observar uma redução de temperatura do ar ao longo do túnel, o processo de aquecimento permanece constante.

No momento representado pela figura 6.7, observa-se uma alteração na direção de

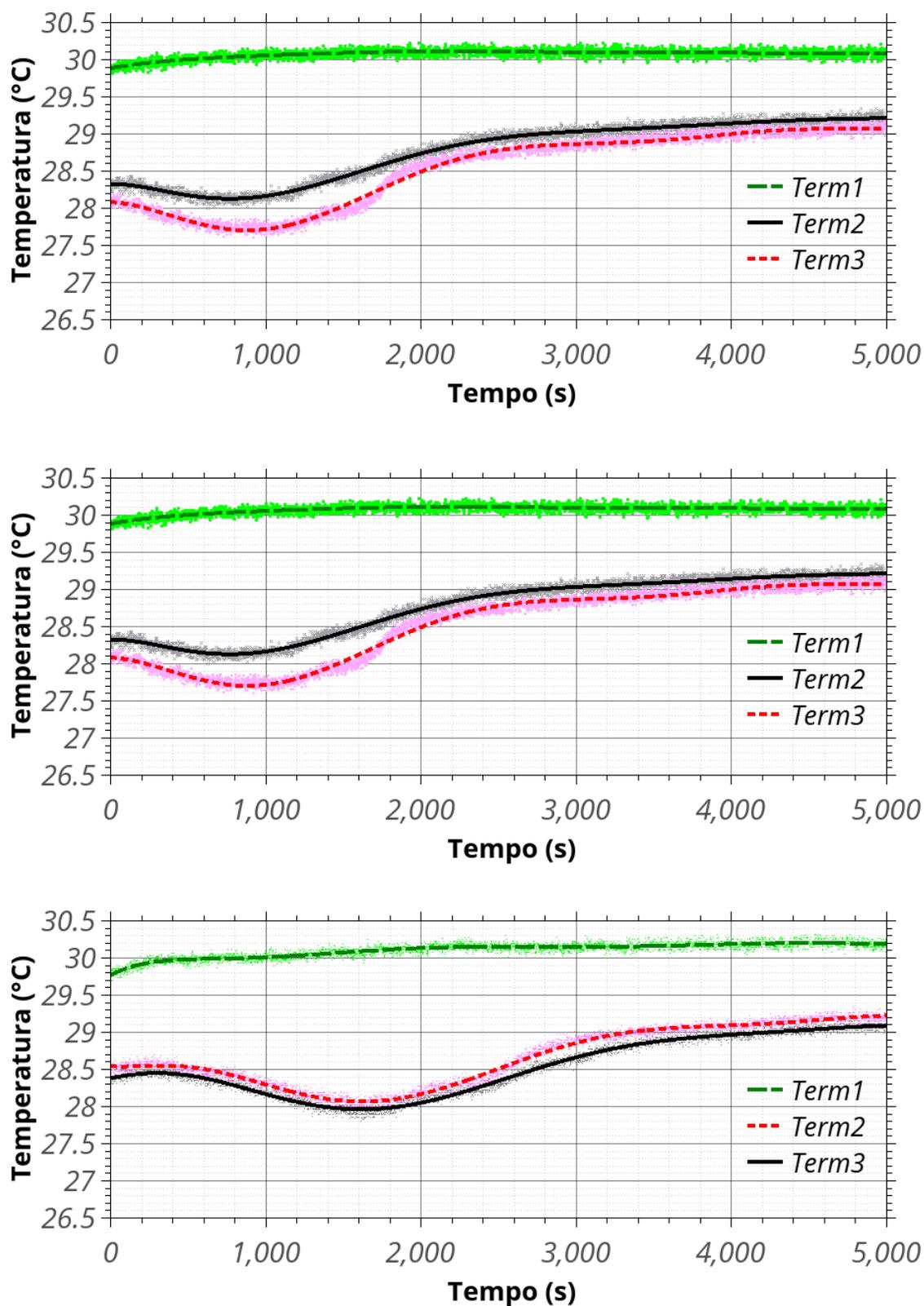


Figura 6.5 – Histórico de temperatura - descarregamento

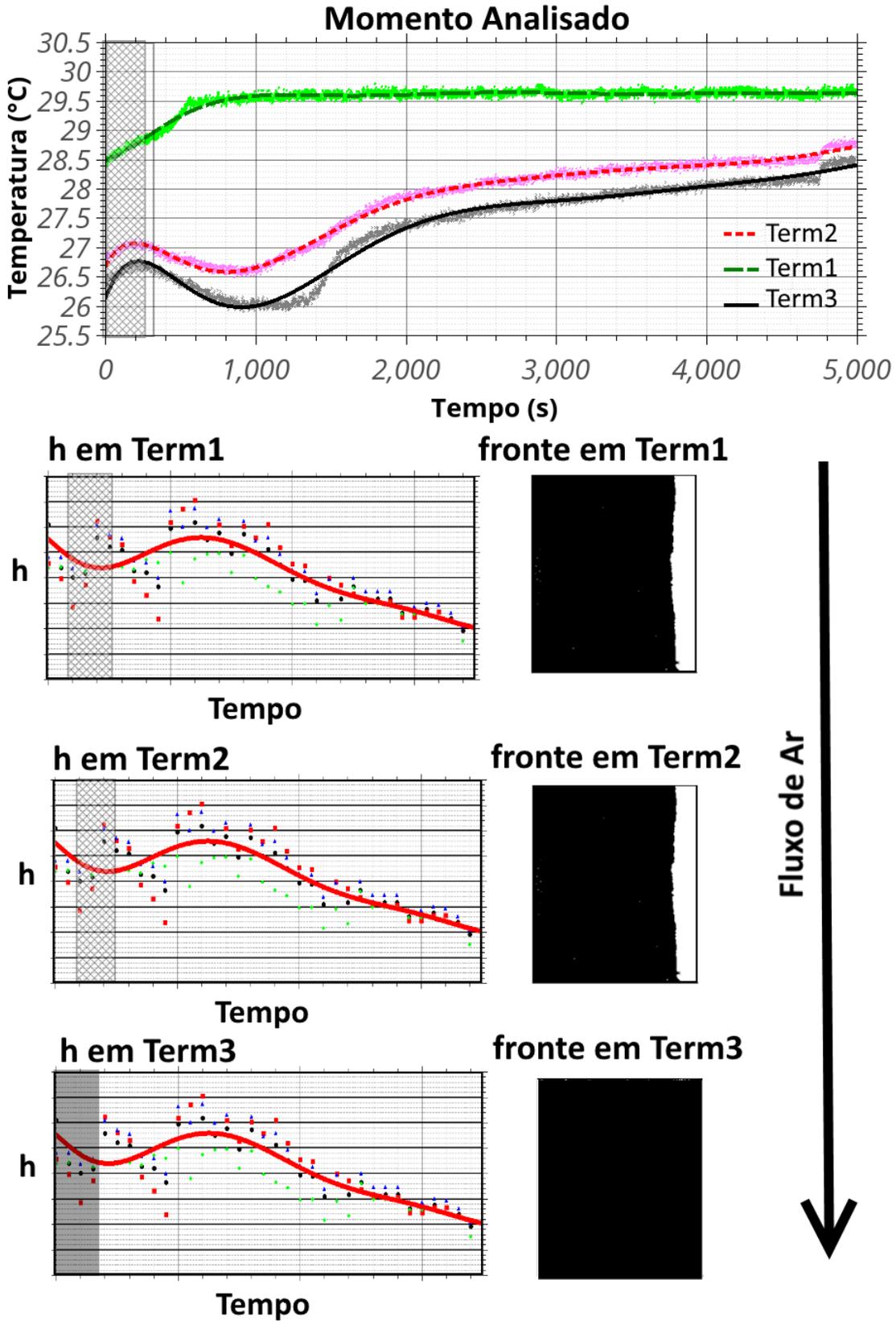


Figura 6.6 – Análise de perfil de temperatura contra transferência de calor. Combinando dados do túnel de calor com análise de transferência.

Term2 e Term3, resultando em um processo de resfriamento enquanto Term1 se mantém estável na temperatura alvo. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que os dois primeiros reservatórios apresentam processo de mudança de fase já avançado. Nesses casos, o coeficiente de transferência de calor deixa de reduzir e passa a se elevar ao longo do tempo. Comportamento mantido até que o frente de fusão se aproxime da superfície oposta ao trocador de calor. A elevação abrupta do coeficiente de transferência de calor convectivo e, conseqüentemente, da transferência de calor nos reservatórios 1 e 2, resulta na redução de temperatura observada nos reservatórios 2 e 3. Esse processo é mantido até que os frentes dos reservatórios 1 e 2 atinjam a parede oposta.

O último momento, figura 6.8, representa a nova mudança de direção de Term2 e Term3. Esse processo ocorre quando o frente de mudança de fase dos reservatórios 1 e 2 atingem a parede oposta. Nesse momento, a interface entre material sólido e líquido passa a reduzir, o que, combinado à elevação das temperaturas internas, leva a uma redução do coeficiente de transferência de calor, como apresentado no capítulo anterior. Ainda se observa diferença de temperatura entre Term3 e Term2, porém com elevação de temperatura nos dois pontos. O processo se mantém até que todo o bioPCM seja fundido e a temperatura ao longo do túnel se estabilize próximo a 30°C.

A figura 6.9 ilustra como cada reservatório apresenta uma velocidade de evolução da frente de fusão distinta.

6.4.2 Processo de armazenamento energético - Solidificação do PCM

Para finalizar o ciclo de carregamento e descarregamento do sistema energético, deve-se retornar o bioPCM à condição inicial, ou seja, ao estado sólido. Como dito anteriormente, de forma a simular o processo em condições climáticas próximas às encontradas em regiões de clima tropical de savana, será utilizado ar na entrada do túnel em dois patamares, 20,5 °C e 17°C. Busca-se, através dessa movimentação, avaliar se temperaturas acima do ponto de sub-resfriamento são capazes de provocar alguma mudança de fase no material.

Durante as análises, o bioPCM e o túnel sairão do estado observado anteriormente, ou seja, temperaturas próximas a 30°C, com bioPCM completamente fundido (figura 6.10), até que se atinja completa solidificação.

Durante todo o processo, observa-se que a redução de temperatura de entrada é acompanhada diretamente ao longo da estrutura (figura 6.11). Para se obter a solidificação do bioPCM foi necessário reduzir a temperatura na entrada do túnel a 17 °C, destacando a importância de se considerar o sub-resfriamento tanto no momento de definir temperaturas de operação quanto ao selecionar o bioPCM. A análise DSC, como demonstrada na figura 4.7, não apresenta essa informação, podendo induzir a problemas de dimensionamento de

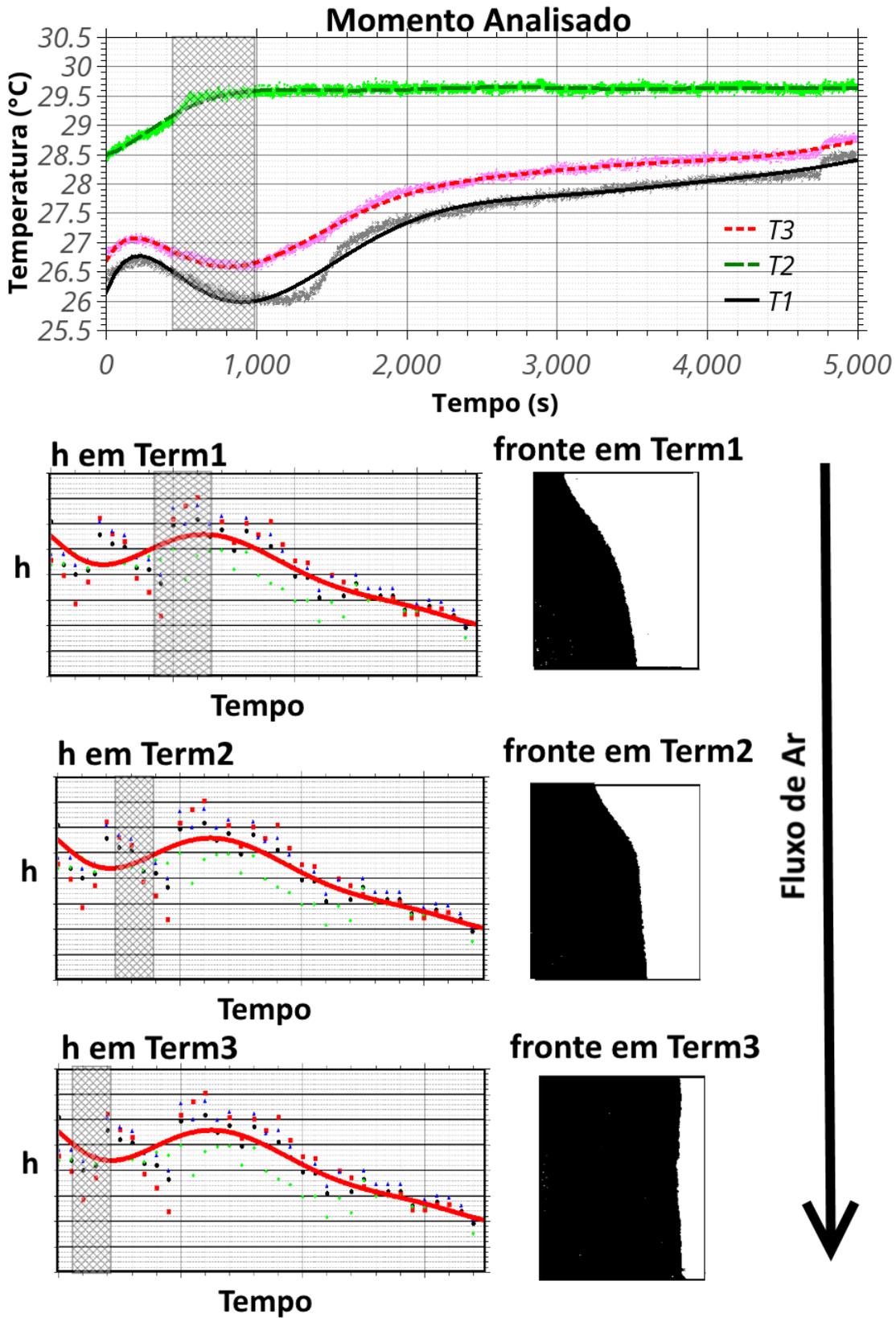


Figura 6.7 – Análise de perfil de temperatura contra transferência de calor. Combinando dados do túnel de calor com análise de transferência

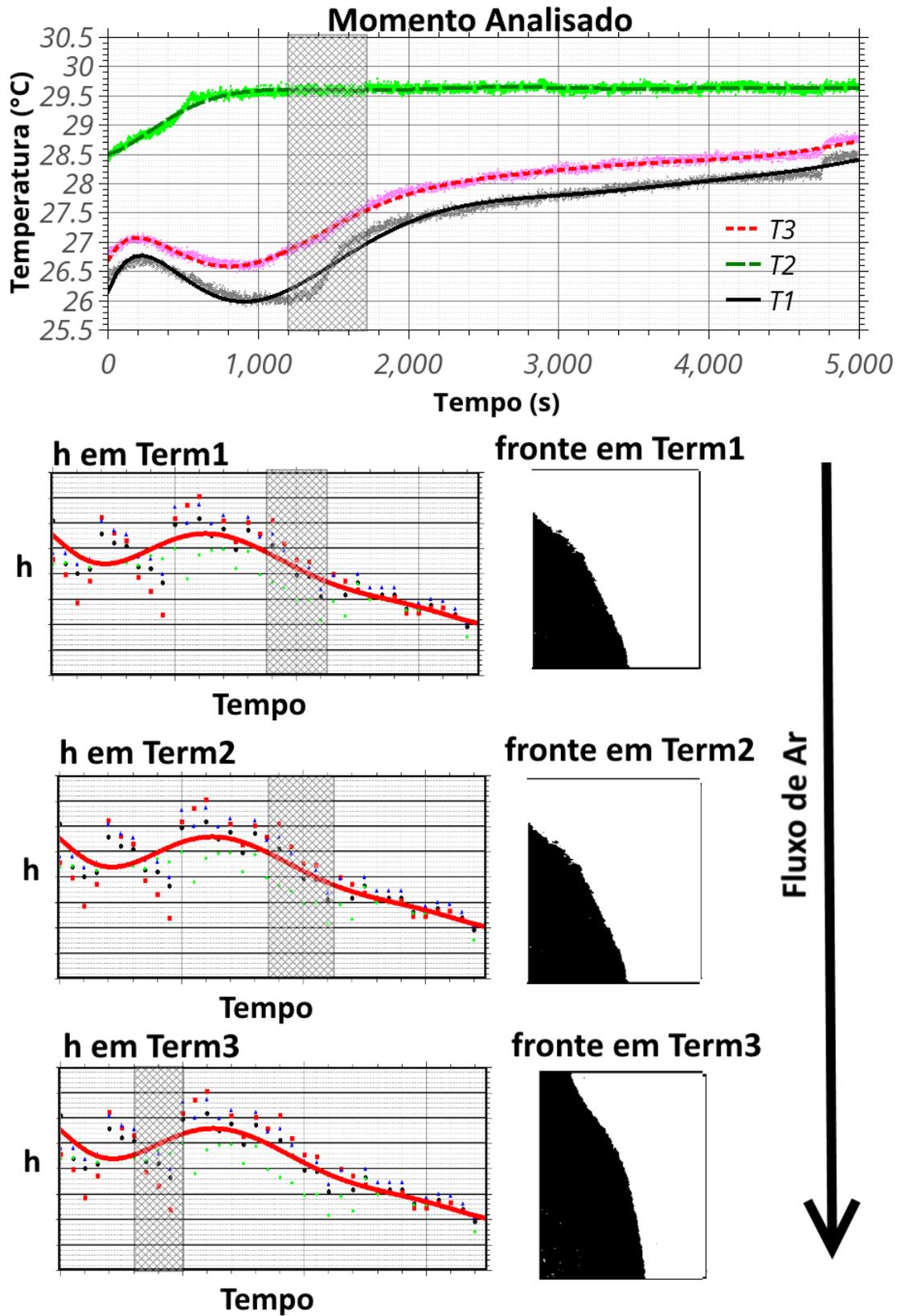


Figura 6.8 – Análise de perfil de temperatura contra transferência de calor. Combinando dados do túnel de calor com análise de transferência



Figura 6.9 – Visão lateral dos reservatórios. Frentes em estágios distintos.



Figura 6.10 – Processo de carregamento. Term1 estabilizado a 21 °C.

sistema (por exemplo, optar por bioPCM cujo processo apresenta um sub-resfriamento acentuado, abaixo de temperaturas normalmente encontradas na região).

Observa-se ainda que, enquanto os primeiros dois reservatórios apresentaram solidificação completa após aproximadamente duas horas de experimento, o terceiro possuía baixa manifestação de material sólido (figura 6.12). Fenômeno que se repetiu em todos os testes nas mesmas condições. Combinando essa informação com os resultados das análises anteriores, subintende-se que a proximidade da temperatura registrada naquele ponto, $18,24 \pm 0,38$ °C, da temperatura de subcooling do material, $18,56 \pm 0,34$ °C, teve impacto considerável na velocidade de armazenamento, como ilustrado na figura 6.12, captada após 8500s de teste.

Ao se repetir o experimento reduzindo a temperatura em term 3 a $17,9 \pm 0,38$ °C (figura 6.13), obteve-se um resultado consideravelmente distinto, com os três compartimentos solidificados após 8400s, como demonstra a figura 6.14.

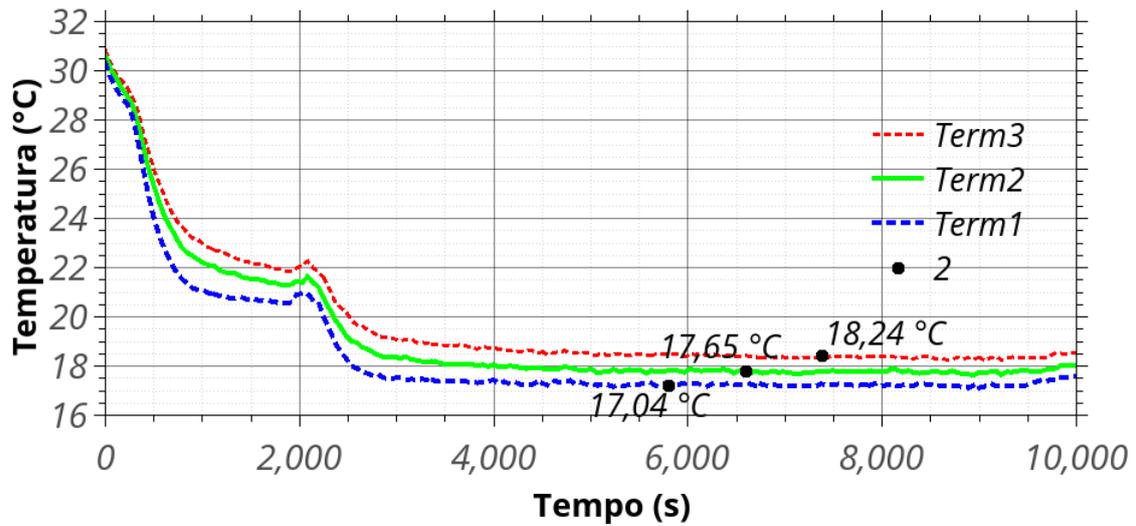


Figura 6.11 – Processo de carregamento. Term 3 foi mantido a $18,56 \pm 0,38 \text{ }^{\circ}\text{C}$

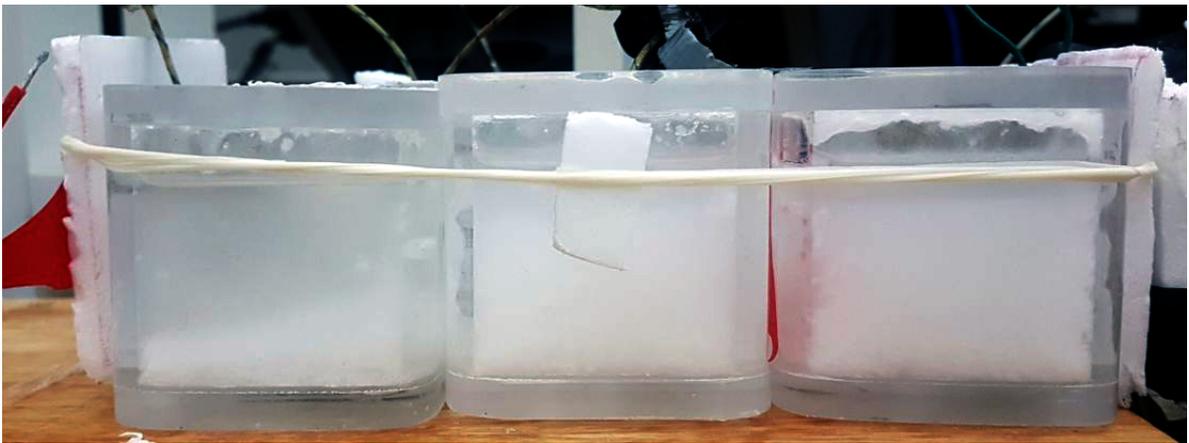


Figura 6.12 – Imagem lateral dos reservatórios após 8500s. Term 3 foi mantido a $18,56 \pm 0,38 \text{ }^{\circ}\text{C}$

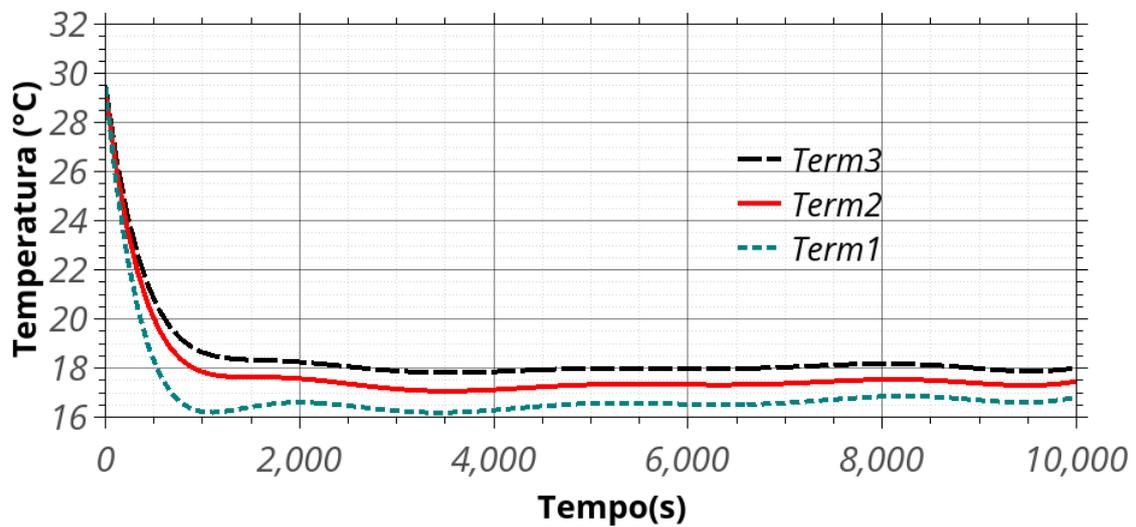


Figura 6.13 – Processo de carregamento. Term3 estável em $17,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 6.14 – Imagem lateral dos reservatórios após 8400s. Term 3 foi mantido a $17,9 \pm 0,38$ °C

6.5 Conclusão

O experimento desenvolvido foi capaz demonstrar o efeito das características calorimétricas do bioPCM encontradas no capítulo 4 quando o mesmo é submetido às condições de transferência de calor analisadas no capítulo 5. Ao inserir o material em um sistema simples de armazenamento e descarregamento energético, com fluxo de ar simulando condições típicas de sistemas que utilizem resfriamento noturno em cidades de clima tropical de savana, foi possível observar detalhes funcionais não explicitados nos testes anteriores.

Primeiramente, destaca-se que o sistema de troca de calor, apesar de simples, foi capaz de promover o deslocamento do pico de temperatura observado na condição base, atrasando em pelo menos uma hora e meia a condição de temperatura original. O experimento destacou ainda que, apesar do sistema atuar como um banco energético, atenção especial deve ser dada à temperatura de sub-resfriamento do material escolhido, nas condições de uso. Ao manter a temperatura de entrada do ar acima do valor de sub-resfriamento, porém abaixo do valor considerado como início da fusão, não houve manifestação visível de mudança de fase. Uma vez que a temperatura de entrada foi alterada para valores próximos de 18 °C, o processo de solidificação iniciou-se. Ainda assim, o último reservatório teve o processo consideravelmente mais lento que os demais, causado pela proximidade da temperatura de entrada da temperatura de sub-resfriamento e a estratificação de temperatura ao longo do túnel.

7 Conclusão

A proposta de dividir o processo de análise de um bioPCM em três estágios mostrou-se coerente com características observadas nesse tipo de material. A análise T-history identificou as propriedades calorimétricas dos bioPCMs estudados, mesmo aqueles com alta heterogeneidade em sua composição, como o óleo de caroço de pequi. O fato do processo ocorrer ao longo de uma faixa de temperatura, e não em um valor constante, foi capturado e claramente observado. Apesar de simples, o sistema de captura de temperatura utilizando um sistema Arduíno como base foi capaz de garantir incertezas na ordem de 5% para medição de temperatura de mudança de fase, 7% para o calor latente, 6% para calor específico e 6% para condutividade. Adicionalmente, observou-se que a utilização da curva Entalpia contra Temperatura demonstrou-se mais apropriada para identificar os pontos críticos desse processo do que o uso da Temperatura contra Tempo. Dentre os materiais estudados, o óleo de coco apresentou propriedades mais próximas daquelas esperadas em um PCM, sendo assim escolhido como material para os próximos estágios. Apesar disso, potencial de armazenamento foi também identificado em materiais como banha de porco e óleo de caroço de pequi. Ambos abundantes como subproduto da indústria alimentícia. Há a necessidade, porém, de se encontrar maneiras de elevar a capacidade térmica desses materiais, possivelmente através de combinações com ácidos graxos.

A análise de transferência de calor permitiu a compreensão do comportamento do óleo de coco quando atuando como meio de armazenamento térmico em uma superfície retangular aquecida em uma das faces. Os resultados identificaram a variação da transferência de calor à medida que o frente de fusão avançava pelo material solidificado. Naquele momento, destacou-se o fato de o processo iniciar-se a taxas constantes, ou até mesmo crescentes, seguida de brusca redução da transferência de energia. Fato explicado pela alteração do formato do frente e aquecimento no material armazenado. Esse comportamento é de vital importância ao se considerar a aplicação desse tipo de configuração em sistemas de condicionamento de ambientes. Picos de demanda podem ser supridos nos momentos iniciais de operação, porém o sistema acaba por perder capacidade de resposta à medida que o bioPCM funde. A análise do processo de solidificação demonstrou-se mais limitada, em parte por se tratar de um processo em três dimensões e, consequentemente, não apropriado para análise quantitativa utilizando o aparato montado. Ainda assim, observou-se que ao manter a superfície resfriada a temperaturas abaixo de 16°C, o processo de solidificação ocorre e de forma majoritariamente convectiva.

Apesar de os dois estágios anteriores terem contribuído de forma significativa para compreensão do papel dos materiais estudados como meios de armazenamento térmico, o estágio final, a simulação prática de condição de armazenamento, demonstrou-se essencial.

O experimento desenvolvido foi capaz demonstrar o efeito das características calorimétricas do bioPCM encontradas na análise T-history quando o mesmo é aplicado a uma estrutura retangular aquecida em uma das faces. Apenas nesse momento fica evidente o impacto da temperatura de sub-resfriamento no processo de armazenamento térmico. Apesar de a temperatura de entrada do ar, simulando condições climáticas de agosto ou setembro em Brasília, encontrar-se abaixo do ponto de sub-resfriamento do óleo de coco, a variação natural da temperatura do ar ao longo do túnel, de aproximadamente 1°C, resultou em dificuldade de solidificação do bioPCM contido no último reservatório. Destaca-se, assim, a importância de se alterar a forma como características termofísicas de bioPCMs são apresentadas. No lugar de se apresentar simplesmente dados de temperatura de fusão e calor latente, como é feito com PCMs mais tradicionais, deve-se destacar o comportamento do material durante o processo, incluindo a faixa de temperatura de mudança de fase e amplitude do processo de sub-resfriamento. O processo de descarregamento energético, onde ar quente passando pelo túnel provoca a fusão do bioPCM, foi também analisado. Aqui destaca-se o fato de que enquanto o frente de fusão não encontra a superfície oposta, a capacidade de condicionamento do ar é considerável, inclusive promovendo deslocamento do pico de demanda quando comparado ao sistema sem TES. Uma vez que o bioPCM na maioria dos reservatórios atinge o ponto que, na análise de transferência de calor, indica redução do coeficiente de transferência térmica, as temperaturas do ar na entrada e saída tendem a se aproximar. Fica evidente, assim, a capacidade do sistema de armazenamento montado de promover deslocamento de picos de demanda, assim como promover condicionamento de ambiente utilizando a técnica de resfriamento noturno.

A pesquisa apresentada destaca-se, portanto, por:

- Apresentar aparato e metodologia experimental para aplicação da técnica T-history para caracterizar termicamente candidatos a bioPCMs.
- Apresentar aparato e metodologia experimental para análise de transferência de calor de um bioPCM contido em reservatório retangular aquecido em uma das faces
- Apresentar aparato e metodologia experimental que busca submeter o bioPCM a condições similares a de uso
- Identificar a relação entre os três processos acima e as informações necessárias para se identificar o potencial de um bioPCM como material de armazenamento térmico. Se analisadas individualmente, as informações geradas em cada estágio poderiam levar a problemas de projeto e dimensionamento de sistemas TES.
- Identificar possíveis candidatos a bioPCMs, com destaque ao óleo de coco.

Destaca-se, ainda, possibilidades de pesquisas futuras decorrente das análises obtidas, dentre elas:

- Implementação de simulação computacional do sistema de armazenamento térmico, permitindo testar o comportamento do bioPCM em sistemas de volumes distintos e em localidades variadas.
- Análise de novos materiais e desenvolvimento de híbridos provenientes da combinação de óleos e ácidos graxos. Durante a pesquisa, tentou-se produzir bioPCM proveniente do óleo de mamona. Durante o processo, diversas técnicas foram testadas, como hidrogenação e esterificação do ácido ricinoleico. O resultado, porém, resultava em um polímero que vitrificava na faixa de temperatura estudada, entre 18 e 27°C.
- Desenvolvimento e análise do processo de transferência de calor em novos reservatórios, como tubos ou esferas, configurações comumente encontradas em sistemas de encapsulamento.
- Análise T-history de materiais como gesso, cimento ou concreto aditivados com bioPCM.

Referências

- ABHAT, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*, v. 30, n. 4, p. 313–332, 1983. Citado 4 vezes nas páginas 11, 14, 23 e 28.
- AHMAD, M. et al. Thermal testing and numerical simulation of a prototype cell using light wallboards coupling vacuum isolation panels and phase change material. *Energy and Buildings*, v. 38, n. 6, p. 673–681, 2006. Citado na página 17.
- ALKAM, M. K.; AL-NIMR, M. A.; HAMDAN, M. O. Enhancing heat transfer in parallel-plate channels by using porous inserts. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 44, n. 5, p. 931–938, 2001. ISSN 00179310. Citado na página 13.
- ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 179, p. 350–377, 2016. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097>>. Citado na página 5.
- ARCE, P. et al. Overview of thermal energy storage (TES) potential energy savings and climate change mitigation in Spain and Europe. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 88, n. 8, p. 2764–2774, 2011. Citado na página 1.
- ARKAR, C.; VIDRIH, B.; MEDVED, S. Efficiency of free cooling using latent heat storage integrated into the ventilation system of a low energy building. *International Journal of Refrigeration*, v. 30, n. 1, p. 134–143, 2007. ISSN 01407007. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 87.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 15575: Desempenho de edificações habitacionais*. Rio de Janeiro, 2013. 15 p. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 31.
- AYDİN, A. A.; AYDİN, A. High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 96, p. 93–100, 2012. Citado na página 26.
- BARZIN, R. et al. Application of PCM energy storage in combination with night ventilation for space cooling. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 158, p. 412–421, 2015. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.088>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- BEARE-ROGERS, J.; DIEFFENBACHER, a.; HOLM, J. Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 4, p. 685–744, 2001. ISSN 0033-4545. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 46.
- BIÇER, A.; SARI, A. New kinds of energy-storing building composite PCMs for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, v. 69, p. 148–156, 2013. ISSN 01968904. Citado na página 30.
- BIÇER, A.; SARI, A.; LAFÇI, O. Thermal energy storage properties of Xylitol Penta Myristate and Xylitol Penta Laurate as novel solid-liquid phase change materials.

- Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 37, n. 24, p. 2702–2709, 2015. ISSN 15567230. Citado na página 26.
- BRENT, A. D.; VOLLER, V. R.; REID, K. J. Enthalpy-porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: Application to the melting of a pure metal. *Numerical Heat Transfer*, v. 13, n. 3, p. 297–318, 1988. ISSN 01495720. Citado na página 63.
- CABEZA, L. F. (Ed.). *Advances in thermal energy storage systems: methods and applications*. Woodhead publishing, 2014. 597 p. ISBN 9781782420880. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978178242088050002X>>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 16.
- CABEZA, L. F. et al. CO2 mitigation accounting for Thermal Energy Storage (TES) case studies. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 155, p. 365–377, 2015. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.121>>. Citado na página 1.
- CAMPBELL, T. A.; KOSTER, J. N. Visualization of liquid-solid interface morphologies in gallium subject to natural convection. *Journal of Crystal Growth*, v. 140, n. 3-4, p. 414–425, 1994. ISSN 00220248. Citado 5 vezes nas páginas 62, 63, 77, 81 e 82.
- CARLO, J. C. *Processamento de arquivos climáticos para simulação do desempenho energético de edificações*. [S.l.], 2005. 228 p. Disponível em: <http://www.labeee.ufsc.br/sites/default/files/arquivos{_}climaticos/RT200504>. Citado na página 33.
- CHEN, C. et al. A new kind of phase change material (PCM) for energy-storing wallboard. *Energy and Buildings*, v. 40, n. 5, p. 882–890, 2008. ISSN 03787788. Citado 5 vezes nas páginas 6, 7, 17, 18 e 48.
- CHERALATHAN, M.; VELRAJ, R.; RENGANARAYANAN, S. Effect of porosity and the inlet heat transfer fluid temperature variation on the performance of cool thermal energy storage system. *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung*, v. 43, n. 8, p. 833–842, 2007. ISSN 09477411. Citado na página 13.
- COUTURE, T.; GAGNON, Y. An analysis of feed-in tariff remuneration models: Implications for renewable energy investment. *Energy Policy*, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 955–965, 2010. ISSN 03014215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2009.10.047>>. Citado na página 31.
- CUNHA, J. P.; EAMES, P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials - A review. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 177, p. 227–238, 2016. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.097>>. Citado na página 1.
- DINÇER, I. .; ROSEN, M. *Thermal energy storage, Systems and Applications*. second. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 599 p. Citado na página 14.
- DOHLMAN, E. N.; SCHNEPF, R. D.; BOLLING, H. C. Soybean Production Costs and Export Competitiveness in the United States, Brazil, and Argentina. *US Department of Agriculture*, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 51.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balanço Energético Nacional*. Rio de Janeiro, 2017. Citado na página 3.

ENERGÉTICA, CENTRO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO DE EFICIÊNCIA. *Etiquetagem em edificações*: Procel. [S.l.], 2012. Citado na página 7.

ESTHER, B. P.; KUMAR, K. S. A survey on residential Demand Side Management architecture, approaches, optimization models and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 59, p. 342–351, 2016. ISSN 18790690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.282>>. Citado na página 1.

ETTOUNEY, H.; EL-DESSOUKY, H.; AL-ALI, A. Heat Transfer During Phase Change of Paraffin Wax Stored in Spherical Shells. *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 127, n. 3, p. 357, 2005. ISSN 01996231. Disponível em: <<http://solarenergyengineering.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1457341>>. Citado na página 63.

FAUZI, H. et al. Sodium laurate enhancements the thermal properties and thermal conductivity of eutectic fatty acid as phase change material (PCM). *Solar Energy*, Elsevier Ltd, v. 102, p. 333–337, 2014. ISSN 0038092X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.07.001>>. Citado na página 28.

FOSSATI, M. et al. Building energy efficiency: An overview of the Brazilian residential labeling scheme. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 65, p. 1216–1231, nov 2016. ISSN 13640321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.048><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116302805>>. Citado na página 31.

GARCIA, C.; MILANEZ, L. F. Numerical Study of Melting of Tin Within a Rectangular Cavity Including Convective Effects. *Proceedings of COBEM*, n. 1985, 2011. Citado na página 63.

GAU, C.; VISKANTA, R. Melting and solidification of a metal system in a rectangular cavity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 27, n. 1, p. 113–123, 1984. ISSN 00179310. Citado na página 61.

GAU, C.; VISKANTA, R. Effect of natural convection on solidification from above and melting from below of a pure metal. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 28, n. 3, p. 573–587, 1985. ISSN 00179310. Citado 3 vezes nas páginas 61, 62 e 82.

GELLER, H. et al. Policies for increasing energy efficiency: Thirty years of experience in OECD countries. *Energy Policy*, v. 34, n. 5, p. 556–573, 2006. ISSN 03014215. Citado na página 31.

GMELIN, E.; SARGE, S. Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*, v. 347, n. 1-2, p. 9–13, 2000. ISSN 00406031. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603199004244>>. Citado na página 38.

GRACIA, A. et al. Life Cycle Assessment of the inclusion of phase change materials (PCM) in experimental buildings. *Energy and Buildings*, v. 42, n. 9, p. 1517–1523, 2010. ISSN 03787788. Citado na página 27.

GUIMARÃES, M. G. *Produção de combustível líquido a partir de resíduo industrial: Caroco de Pequi*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília - UnB, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 51.

- HAWES, D. W. Latent heat storage in building materials. *Energy and Buildings*, 20 (1993) 77-86, v. 20, p. 77–86, 1993. ISSN 03787788. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 30.
- HE, B.; MARTIN, V.; SETTERWALL, F. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials. *Energy*, v. 29, n. 11, p. 1785–1884, 2004. Citado na página 38.
- INOUE, T. et al. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid). *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 132, n. 2, p. 225–234, 2004. ISSN 00093084. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 27.
- ITEN, M.; LIU, S.; SHUKLA, A. A review on the air-PCM-TES application for free cooling and heating in the buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 61, p. 175–186, 2016. ISSN 18790690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.007>>. Citado na página 23.
- IWARO, J.; MWASHA, A. A review of building energy regulation and policy for energy conservation in developing countries. *Energy Policy*, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 7744–7755, 2010. ISSN 03014215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2010.08.027>>. Citado na página 31.
- JOULIN, A. et al. Experimental and numerical investigation of a phase change material: Thermal-energy storage and release. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 88, n. 7, p. 2454–2462, 2011. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.036>>. Citado na página 63.
- JU, Y.; CHEN, Z.; ZHOU, Y. *Experimental study of melting heat transfer in an enclosure with three discrete protruding heat sources*. 1998. 171–186 p. Citado na página 63.
- KALAISELVAM, S.; PARAMESHWARAN, R. *Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability*. Academic Press, 2014. 83–126 p. ISBN 9780124172913. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124172913000050>>. Citado na página 5.
- KAMKARI, B.; SHOKOUHMAND, H. Experimental investigation of phase change material melting in rectangular enclosures with horizontal partial fins. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier Ltd, v. 78, p. 839–851, 2014. ISSN 00179310. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.056>>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 76.
- KAMKARI, B.; SHOKOUHMAND, H.; BRUNO, F. Experimental investigation of the effect of inclination angle on convection-driven melting of phase change material in a rectangular enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier Ltd, v. 72, p. 186–200, 2014. ISSN 00179310. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.014>>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 76.
- KARAIPEKLI, A.; SARI, A. Capric acid and palmitic acid eutectic mixture applied in building wallboard for latent heat thermal energy storage. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 66, n. 6, p. 470–476, 2007. ISSN 00224456. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 30 e 51.

- KARAIPEKLI, A.; SARI, A.; KAYGUSUZ, K. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications. *Renewable Energy*, v. 32, n. 13, p. 2201–2210, 2007. ISSN 09601481. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 28.
- KARAPETYAN, G. Y.; DNEPROVSK, V. G. *Research of opportunity to use mism structures for cooling of light-emitting diodes*. 1. ed. [S.l.]: Nova Science Publishers, 2013. Citado na página 68.
- KAURANEN, P.; PEIPPO, K.; LUND, P. D. An organic PCM storage system with adjustable melting temperature. *Solar Energy*, v. 46, n. 5, p. 275–278, 1991. ISSN 0038092X. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- KELLY, N.; TUOHY, P. Simulation based performance assessment of phase change enhanced thermal buffering for domestic heat pump load shifting. p. 2683–2690, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 19.
- KENISARIN, M.; MAHKAMOV, K. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1913–1965, 2007. ISSN 13640321. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 23.
- KNOTHE, G.; DUNN, R. O. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 86, n. 9, p. 843–856, 2009. ISSN 0003-021X. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11746-009-1423-2>>. Citado na página 23.
- KONG, X. et al. Numerical study on the thermal performance of building wall and roof incorporating phase change material panel for passive cooling application. *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 81, p. 404–415, 2014. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.06.044>>. Citado na página 30.
- KOSCHENZ, M.; LEHMANN, B. Development of a thermally activated ceiling panel with PCM for application in lightweight and retrofitted buildings. *Energy and Buildings*, v. 36, n. 6, p. 567–578, 2004. ISSN 03787788. Citado 4 vezes nas páginas 18, 20, 21 e 30.
- KOŚNY, J. *Enhanced Building Components: An Application of Phase Change Materials in Building Envelopes and Internal Structures*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2015. 271 p. Citado na página 28.
- KOSNY, J.; SHUKLA, N.; FALLAHI, A. Cost Analysis of Simple Phase Change Material-Enhanced Building Envelopes in Southern U.S. Climates. *U.S. Department of Energy*, n. January, 2013. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy13osti/55553.pdf>>. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 14 e 27.
- KOUSKSOU, T. et al. Melting over a wavy surface in a rectangular cavity heated from below. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 64, p. 212–219, 2014. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.033>>. Citado na página 63.
- KUBOTA, T.; CHYEE, D. T. H.; AHMAD, S. The effects of night ventilation technique on indoor thermal environment for residential buildings in hot-humid climate of Malaysia. *Energy and Buildings*, v. 41, n. 8, p. 829–839, 2009. ISSN 03787788. Citado na página 18.

- KULKARNI, M. G.; SAWANT, S. B. Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 105, n. 5, p. 214–218, 2003. ISSN 14387697. Citado na página 26.
- KUZNIK, F. et al. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 1, p. 379–391, 2011. ISSN 13640321. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 23.
- LIRA, L. Improving the operation of hybrid systems using detailed simulation. 2013. Citado 3 vezes nas páginas 1, 4 e 20.
- MAHESHWARI, P.; KOVALCHUK, I. Chapter 14 - genetic transformation of crops for oil production. In: MCKEON, T. A. et al. (Ed.). *Industrial Oil Crops*. AOCs Press, 2016. p. 379 – 412. ISBN 978-1-893997-98-1. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781893997981000142>>. Citado na página 32.
- MANDILARAS, I. et al. Experimental thermal characterization of a Mediterranean residential building with PCM gypsum board walls. *Building and Environment*, Elsevier Ltd, v. 61, p. 93–103, 2013. ISSN 03601323. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.12.007>>. Citado na página 17.
- MARIN, J. et al. Determination of enthalpy temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature dependent properties. *Measurement Science and Technology*, v. 14, n. 2, p. 184–189, 2003. ISSN 0957-0233. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-0233/14/i=2/a=305?key=crossref.0b7f45414e2a007e6931c99c065a19ff>>. Citado na página 43.
- MARIN, J. M.; LÁZARO, A.; ZALBA, B. New installation at the university of Zaragoza (Spain) of T-History method to measure the thermal properties. In: *8th workshop annex 17, ECES, IEA*. [S.l.: s.n.], 2005. Citado na página 43.
- MARIN, P. et al. Energy savings due to the use of PCM for relocatable lightweight buildings passive heating and cooling in different weather conditions. *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 129, p. 274–283, 2016. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.08.007>>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 35 e 48.
- MEDRANO, M. et al. Experimental evaluation of commercial heat exchangers for use as PCM thermal storage systems. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 86, n. 10, p. 2047–2055, 2009. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.01.014>>. Citado na página 87.
- MEHLING, H.; EBERT, H.; SCHOSSIG, P. Development of standards for materials testing and quality control of PCM. *7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, France*, n. c, p. 1–9, 2006. Citado na página 38.
- MEHLING, L. F. C. H. *Heat and Mass Transfer*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2008. 303 p. Citado 5 vezes nas páginas 11, 12, 28, 49 e 55.

- MELO, A. P.; SORGATO, M. J.; LAMBERTS, R. Building energy performance assessment: Comparison between ASHRAE standard 90.1 and Brazilian regulation. *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 70, p. 372–383, 2014. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.11.080>>. Citado na página 7.
- MENOUFI, K. et al. Life Cycle Assessment of experimental cubicles including PCM manufactured from natural resources (esters): A theoretical study. *Renewable Energy*, v. 51, p. 398–403, 2013. ISSN 09601481. Citado na página 27.
- MESALHY, O.; LAFDI, K.; ELGAFY, A. Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes. *Carbon*, v. 44, n. 10, p. 2080–2088, 2006. ISSN 00086223. Citado na página 13.
- MME, M. d. M. e. E. *Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro*. [S.l.], 2015. Citado na página 3.
- MORISHITA, C. *Impacto do Regulamento Para Eficiência Energética em Edificações no Consumo de Energia Elétrica do Setor Residencial Brasileiro*. 232 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. Nenhuma citação no texto.
- NADEL, S. Supplementary Information on Energy Efficiency for the National Commission on Energy Policy. v. 20036, n. July, 2004. Citado na página 31.
- NAGANO, K. et al. Study of a floor supply air conditioning system using granular phase change material to augment building mass thermal storage - Heat response in small scale experiments. *Energy and Buildings*, v. 38, n. 5, p. 436–446, 2006. ISSN 03787788. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 30.
- NAUGHTON, F. C. Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 51, n. 3, p. 65–71, 1974. ISSN 0003021X. Citado na página 24.
- NAVARRO, L. et al. PCM incorporation in a concrete core slab as a thermal storage and supply system: Proof of concept. *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 103, p. 70–82, 2015. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378778815300591>>. Citado na página 6.
- NAVARRO, L. et al. Thermal energy storage in building integrated thermal systems: A review. Part 1. active storage systems. *Renewable Energy*, v. 88, p. 526–547, 2016. ISSN 18790682. Citado na página 6.
- NEEPER, D. A. Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage. *Solar Energy*, v. 68, n. 5, p. 393–403, 2000. ISSN 0038092X. Citado na página 23.
- NETO, M. R. et al. Biogas/photovoltaic hybrid power system for decentralized energy supply of rural areas. *Energy Policy*, v. 38, n. 8, p. 4497–4506, 2010. ISSN 03014215. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 30.
- OHJI, T. et al. *Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies II*. [s.n.], 2013. ISBN 9781118751176. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118751176>>. Citado na página 23.

PACIO, J.; WETZEL, T. Corrigendum to assessment of liquid metal technology status and research paths for their use as efficient heat transfer fluids in solar central receiver systems. *Solar Energy*, Elsevier Ltd, v. 144, p. 827, 2017. ISSN 0038092X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.03.025>>. Citado na página 16.

PAKSOY, H. O. Using the Twin Bath. v. 37, n. 3, p. 261–268, 1996. Citado na página 38.

PAKSOY, H. Ö. History of Thermal Energy Storage. In: *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design*. vol. 234. [S.l.]: Springer Verlag, 2007. Citado na página 5.

PEIRÓ, G. et al. Experimental evaluation at pilot plant scale of multiple PCMs (cascaded) vs. single PCM configuration for thermal energy storage. *Renewable Energy*, v. 83, p. 729–736, 2015. ISSN 18790682. Citado na página 87.

POMIANOWSKI, M.; HEISELBERG, P.; JENSEN, R. L. Dynamic heat storage and cooling capacity of a concrete deck with PCM and thermally activated building system. *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 53, p. 96–107, 2012. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.07.007>>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

RATHGEBER, C. et al. Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? *Thermochimica Acta*, Elsevier B.V., v. 596, p. 79–88, 2014. ISSN 00406031. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.022>>. Citado na página 38.

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. 2438–2451, 2008. ISSN 13640321. Citado na página 16.

RUDTSCH, S. Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*, v. 382, n. 1-2, p. 17–25, 2002. ISSN 00406031. Citado na página 38.

SAR, A. et al. Synthesis, thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters with glycerol as novel solidliquid phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 94, n. 10, p. 1711–1715, 2010. ISSN 09270248. Citado na página 26.

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. ISSN 13594311. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 26 e 51.

SARI, A.; ALKAN, C.; ALTINTAŞ, A. Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties of micro-nanoencapsulated fatty acids by polystyrene shell. *Applied Thermal Engineering*, v. 73, n. 1, p. 1158–1166, 2014. ISSN 13594311. Citado na página 30.

SARI, A. et al. Eudragit S (methyl methacrylate methacrylic acid copolymer)/fatty acid blends as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, n. 3, p. 1402–1406, 2006. ISSN 00218995. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 27.

SARI, A. et al. Synthesis and Thermal Energy Storage Properties of Erythritol Tetrastearate and Erythritol Tetrapalmitate. *Chemical Engineering and Technology*, v. 34, n. 1, p. 87–92, 2011. ISSN 09307516. Citado na página 26.

SARI, A.; KARAIPEKLI, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 93, n. 5, p. 571–576, 2009. ISSN 09270248. Citado na página 28.

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. ISSN 13594311. Citado 3 vezes nas páginas 15, 26 e 30.

SEDEH, M. M.; KHODADADI, J. M. Thermal conductivity improvement of phase change materials/graphite foam composites. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 60, p. 117–128, 2013. ISSN 00086223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.004>>. Citado na página 13.

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. ISSN 13640321. Citado na página 28.

SHARMA, A. et al. Numerical heat transfer studies of the fatty acids for different heat exchanger materials on the performance of a latent heat storage system. *Renewable Energy*, v. 30, n. 14, p. 2179–2187, 2005. ISSN 09601481. Citado 3 vezes nas páginas 15, 28 e 29.

SHILEI, L.; NENG, Z.; GUOHUI, F. Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage. *Energy and Buildings*, v. 38, n. 6, p. 708–711, 2006. ISSN 03787788. Citado 3 vezes nas páginas 25, 29 e 51.

SHILEI, L.; NENG, Z.; GUOHUI, F. Impact of phase change wall room on indoor thermal environment in winter. *Energy and Buildings*, v. 38, n. 1, p. 18–24, 2006. ISSN 03787788. Citado na página 29.

SHOKOUHMAND, H.; KAMKARI, B. Experimental investigation on melting heat transfer characteristics of lauric acid in a rectangular thermal storage unit. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Elsevier Inc., v. 50, p. 201–222, 2013. ISSN 08941777. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.06.010>>. Citado 4 vezes nas páginas 64, 65, 76 e 77.

SHUKLA, A.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials. *Renewable Energy*, v. 33, n. 12, p. 2606–2614, 2008. ISSN 09601481. Citado na página 12.

SIVAK, M. Potential energy demand for cooling in the 50 largest metropolitan areas of the world: Implications for developing countries. *Energy Policy*, v. 37, n. 4, p. 1382–1384, 2009. ISSN 03014215. Citado na página 1.

- SOARES, N. et al. Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency. *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 59, p. 82–103, 2013. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.12.042>>. Citado na página 6.
- SOLÉ, A. et al. Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 26, p. 425–436, 2013. ISSN 13640321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.066>>. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 40.
- SOLGI, E.; FAYAZ, R.; KARI, B. M. Cooling load reduction in office buildings of hot-arid climate, combining phase change materials and night purge ventilation. *Renewable Energy*, Elsevier Ltd, v. 85, p. 725–731, 2016. ISSN 18790682. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.028>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 48.
- STEEN, L. et al. Isothermal crystallization behavior of lard at different temperatures studied by dsc and real-time xrd. *Food Research International*, Elsevier Ltd, v. 69, p. 49–56, 2015. ISSN 09639969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.12.009>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 48.
- STRITIH, U. An experimental study of enhanced heat transfer in rectangular PCM thermal storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, n. 12-13, p. 2841–2847, 2004. ISSN 00179310. Citado na página 26.
- SUN, Y. et al. Peak load shifting control using different cold thermal energy storage facilities in commercial buildings: A review. *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, v. 71, p. 101–114, 2013. ISSN 01968904. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.026>>. Citado na página 6.
- SVEHLA, K. *Home Space and Water Heating Aspects of the SSE Shetland NINES Project*. Glasgow, 2013. Citado na página 4.
- TYAGI, V. V.; BUDDHI, D. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 6, p. 1146–1166, 2007. ISSN 13640321. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.
- TYAGI, V. V. et al. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 15, n. 2, p. 1373–1391, 2011. ISSN 13640321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.006>>. Citado na página 23.
- WAITE, M. et al. Global trends in urban electricity demands for cooling and heating. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 127, p. 786–802, 2017. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.095>>. Citado na página 1.
- WANG, L.; MENG, D. Fatty acid eutectic/polymethyl methacrylate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 87, n. 8, p. 2660–2665, 2010. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.010>>. Citado na página 30.
- WEBB, B. W.; VISKANTA, R. Natural-convection-dominated melting heat transfer in an inclined rectangular enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 29, n. 2, p. 183–192, 1986. ISSN 00179310. Citado na página 63.

WI, S. et al. Thermal properties of shape-stabilized phase change materials using fatty acid ester and exfoliated graphite nanoplatelets for saving energy in buildings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 143, p. 168–173, 2015. ISSN 09270248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.040>>. Citado na página 55.

WU, P. et al. A review of benchmarking in carbon labelling schemes for building materials. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 2000, 2014. ISSN 09596526. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.067>>. Citado na página 31.

XU, B. et al. Thermal storage using sand saturated by thermal-conductive fluid and comparison with the use of concrete. *Journal of Energy Storage*, Elsevier Ltd, v. 13, p. 85–95, 2017. ISSN 2352152X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.06.010>>. Citado na página 47.

YAMAHA, M.; MISAKI, S. The evaluation of peak shaving by a thermal storage system using phase-change materials in air distribution systems. *HVAC Research*, Taylor Francis, v. 12, n. sup3, p. 861–869, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 6, 19, 20 e 48.

YAN, C. et al. Retrofitting building fire service water tanks as chilled water storage for power demand limiting. *Building Services Engineering Research and Technology*, v. 38, n. 1, p. 47–63, 2017. ISSN 14770849. Citado na página 4.

YANG, L.; LI, Y. Cooling load reduction by using thermal mass and night ventilation. *Energy and Buildings*, v. 40, n. 11, p. 2052–2058, 2008. ISSN 03787788. Citado na página 6.

YANPING, Y. et al. Theoretic prediction of melting temperature and latent heat for a fatty acid eutectic mixture. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, n. 6, p. 2889–2891, 2011. ISSN 00219568. Citado na página 25.

YE, W. B.; ZHU, D. S.; WANG, N. Numerical simulation on phase-change thermal storage/release in a plate-fin unit. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier Ltd, v. 31, n. 17-18, p. 3871–3884, 2011. ISSN 13594311. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.07.035>>. Citado na página 63.

YINPING, Z.; YI, J.; YI, J. A simple method, the -history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology*, v. 10, n. 3, p. 201–205, 1999. ISSN 0957-0233. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-0233/10/i=3/a=015?key=crossref.56387c918cbd781aaff31bf346d9ee4d>>. Citado na página 38.

YINPING, Z.; YUEHONG, S.; XINSHI, G. Prediction of the melting temperature and the fusion heat of (quasi-) eutectic pcm. *Journal of China University of Science and Technology*, v. 25, n. 4, p. 474–478, 1995. ISSN 0253-2778. Disponível em: <<http://europemc.org/abstract/CBA/281288>>. Citado na página 25.

YUAN, Y. et al. Fatty acids as phase change materials : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 29, p. 482–498, 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.107>>. Citado na página 26.

ZALBA, B. et al. *Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications*. [S.l.: s.n.], 2003. v. 23. 251–283 p. ISSN 13594311. ISBN 3497370274. Citado 3 vezes nas páginas 1, 14 e 16.

ZHANG, N. et al. Preparation and properties of palmitic-stearic acid eutectic mixture/expanded graphite composite as phase change material for energy storage. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 78, p. 950–956, 2014. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.092>>. Citado na página 28.

ZHANG, Q. et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 21, p. 7108, 2012. ISSN 0306-0012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cs35178a>>. Citado na página 16.

ZHOU, D.; ZHAO, C. Y.; TIAN, Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 92, p. 593–605, 2012. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 23.

ZUO, J.; LI, W.; WENG, L. Thermal performance of caprylic acid/1-dodecanol eutectic mixture as phase change material (PCM). *Energy and Buildings*, Elsevier B.V., v. 43, n. 1, p. 207–210, 2011. ISSN 03787788. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.09.008>>. Citado na página 26.