



ESTUDO DA CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO DA PARAFINA COMO MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE

S. M. BARON¹, A. B. COSTA¹, C. E. PANTOJA¹ e M. M. SECKLER¹

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ttsbaron@gmail.com

RESUMO – Materiais de mudança de fase têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades de armazenar calor e assim, de aumentar a eficiência de sistemas térmicos. O material escolhido para estudo foi a parafina em função de seu baixo custo, disponibilidade e razoável calor de mudança de fase, apesar de possuir baixa condução térmica. A cristalização desse material de mudança de fase foi observada em equipamento “dedo frio” imerso em banho de parafina em três temperaturas (10°C, 20°C e 30°C), para fusão a 59°C. Foram medidas as espessuras de camadas cristalizadas em diferentes intervalos de tempo. Foi construído um modelo matemático que se ajustou bem aos dados experimentais e permitiu obter a resistência térmica e a taxa de transporte de calor em função do tempo.

1. INTRODUÇÃO

Materiais de mudança de fase, do inglês *phase change materials* (PCM), armazenam e liberam energia em forma de calor latente durante transições de estados físicos (LI; LI, 2015). Esses materiais têm sido amplamente estudados por aumentar a eficiência em processos térmicos, como apontado por Floros e Narine (2016). Alguns exemplos de aplicação para os PCM, de acordo com Sharma et al. (2009), são sistemas de aquecimento solar de água, fornos solares, construção civil, tecidos inteligentes, entre outros.

Há vários tipos de PCM em diferentes classes químicas, tais como sais inorgânicos, ácidos carboxílicos, ésteres e parafinas. As parafinas são os materiais mais utilizados para esta finalidade dado que são baratas, abundantes, atóxicas aos seres humanos, possuem boa estabilidade química e térmica e um razoável calor de mudança de fase (100 a 250 kJ/kg). Entretanto, possuem algumas desvantagens, tais como baixa condutividade térmica e são inflamáveis (AGARWAL; SARVIYA, 2017; STAMATIOU et al., 2017).

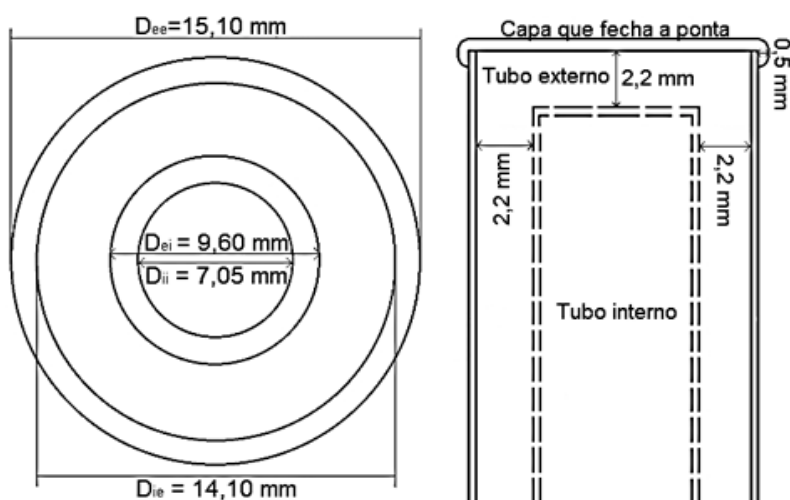
O objetivo dessa pesquisa foi estudar o comportamento físico de parafina como PCM durante sua cristalização observando fenômenos físicos como transferência de calor e mudança de fase, com base em modelagem matemática e experimentos em escala laboratorial em “dedo frio”.

2. METODOLOGIA

2.1. Aparato Experimental

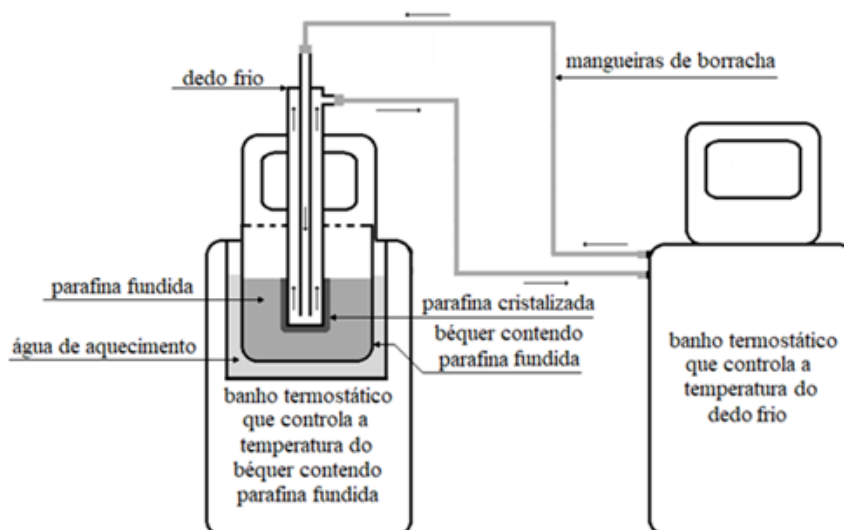
A Parafina utilizada para o estudo foi a parafina 120/125-6, fabricada pela empresa Santa Cruz, escala comercial, ponto de fusão de $49,75^{\circ}\text{C}$, coloração marrom, lote 0717 204, teor de óleos de 1,92%. O “dedo frio” foi produzido em oficina de modo artesanal a partir de tubulação de cobre para gás e tem um comprimento total de 22 cm. Uma descrição mais detalhada pode ser observada a partir da Figura 1, onde D_{ee} e D_{ie} são os diâmetros das partes interna e externa do tubo externo e D_{ei} e D_{ii} os diâmetros das partes interna e externa do tubo interno.

Figura 1 – Detalhes e medidas do “dedo frio”.



Os banhos termostáticos utilizados para controle de temperatura para o béquer contendo o PCM foram o Lauda RE 620 Eco Gold e, posteriormente, Julabo 200F Corio CD. Já para o controle de temperatura do “dedo frio” utilizou-se o banho termostático Lauda RE 620 Eco Silver. Para medição da camada cristalina de parafina, foi utilizado o paquímetro digital Digimess, com precisão de até 0,01 mm. O esquema dos aparatos para experimentos está apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema do aparato utilizado para crescimento cristalino em “dedo frio”.



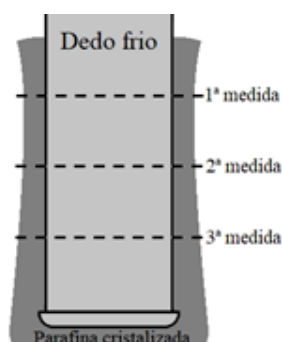
2.2. Procedimento Experimental

Parafina sólida foi adicionada a um béquer de 600 mL até que, quando fundida a 70°C no banho termostático, atingisse a marca de 400 mL e seu histórico térmico fosse retirado. Após 10 minutos, a temperatura foi reajustada para 59°C e mantida.

Conectou-se o “dedo frio” ao outro banho termostático de forma que para cada experimento uma temperatura foi utilizada (10°C, 20°C e 30°C). O “dedo frio” era mergulhado na parafina fundida durante um determinado intervalo de tempo para que esta se cristalizasse ao seu redor e assim, pudesse ser medida a sua espessura com o auxílio do paquímetro. Como a camada de parafina se distorce conforme os intervalos de tempo ficam maiores, para cada intervalo de tempo foram feitas três medidas da espessura em diferentes alturas, como demonstrado na Figura 3, e em seguida, uma média destas. Por fim, a parafina cristalizada era fundida novamente para o crescimento de outra camada.

O crescimento das camadas foi feito nos seguintes intervalos de tempo: 5, 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 1200, 1800 segundos.

Figura 3 – Forma da camada cristalina e locais de medida.



2.3. Modelagem

Foi desenvolvido um modelo matemático para calcular a transferência de calor durante a cristalização de um PCM ao redor do “dedo frio”. Este é composto de dois cilindros concêntricos infinitos, cujo interior mantém a temperatura da superfície através de circulação de fluido frio. As condições de contorno adotadas foram: temperatura de cristalização da parafina (T_m) na superfície de mudança de fase (r_{sl}), temperatura do fluido frio (T_c) e temperatura da parafina fundida distante da camada cristalina (T_b), sendo as duas últimas variáveis ajustadas de acordo com o experimento.

Este modelo calcula a convecção forçada do fluido frio para a parede do “dedo frio”, a condução do “dedo frio” para a parafina, a condução da camada de parafina cristalizada, a convecção natural da parafina cristalizada para a fundida, a espessura da camada de parafina cristalizada e a taxa de calor da superfície de cristalização até o fluido frio, tudo em função do tempo. O modelo ajusta as propriedades (viscosidade, densidade, calor específico e condutividade) do PCM fundido por meio de um polinômio de acordo com 4 temperaturas.

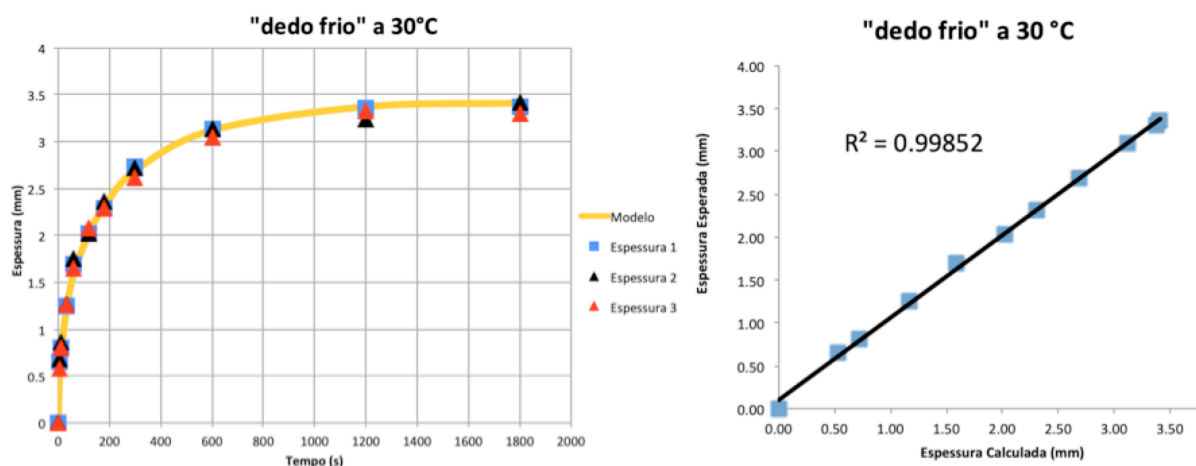
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os seguintes parâmetros utilizados no modelo são provenientes da literatura, sendo a condutividade térmica do cobre 401 W/m.K, as propriedades do fluido de resfriamento (água a 25°C), de acordo com Maloney (2008), condutividade térmica da parafina 0,240 W/m.K, densidade da parafina sólida 900 kg/m³ e calor específico da parafina 2,89 kJ/kg.K de Incropera et al. (2007). Experimentalmente foram obtidos os valores de temperatura de cristalização da parafina (48,26 °C) e de calor latente total de mudança de fase da parafina (154 J/g) por meio de calorimetria diferencial de varredura e a viscosidade nas temperaturas de 55°C (0,00531 Pa.s), 60°C (0,00471 Pa.s), 65 °C (0,00423 Pa.s) e 70 °C (0,00379 Pa.s), por meio de viscosímetro.

Foi possível observar que as médias da espessura de parafina cristalizada obtidas a partir das medições feitas nos experimentos para as três temperaturas se aproximaram com uma precisão de 99% da espessura esperada. Os gráficos das Figuras 4A, 4B e 4C mostram essa comparação e o crescimento da espessura de parafina cristalizada em função do tempo.

Ao fim de 30 minutos, o crescimento se torna praticamente nulo, como mostrado nas Figuras 4A, 4B e 4C, devido à alta resistência térmica da parafina, como é possível observar na Figura 5B onde a curva de resistência que mais aumenta é a do PCM sólido. Além disso, como a simetria do “dedo frio” é cilíndrica, a área de contato entre o líquido e a parafina cristalina aumenta e, portanto, a resistência à convecção diminui. O aumento na resistência da condução do PCM sólido supera a diminuição da resistência à convecção, e por isso a taxa de calor cai com o aumento da espessura de parafina cristalizada, como é possível observar na Figura 5A. Para temperaturas menores no “dedo frio”, a condutividade térmica parece aumentar uma vez que a espessura aumenta mais rapidamente.

Figura 4 – Comparação entre experimentos e modelo com dedo frio nas temperaturas de: (A) 30°C; (B) 20°C e (C) 10°C



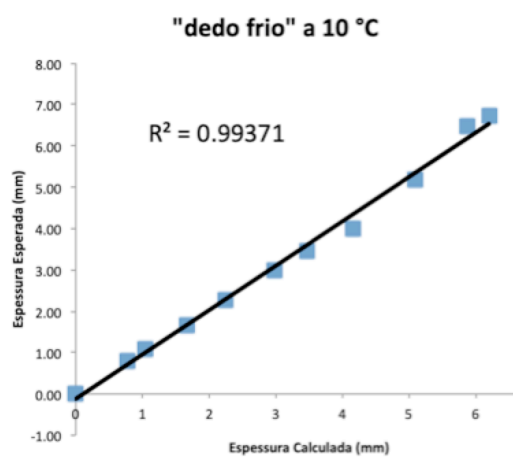
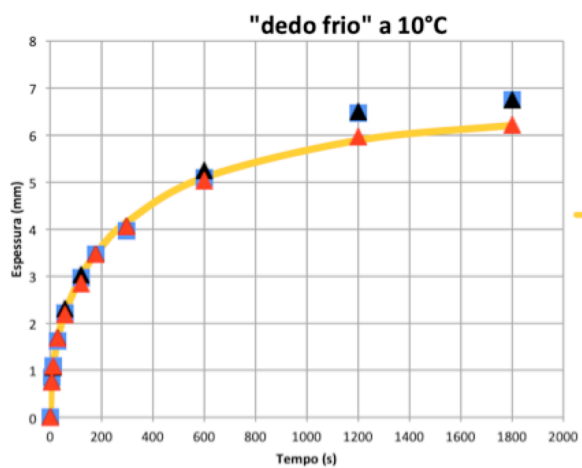
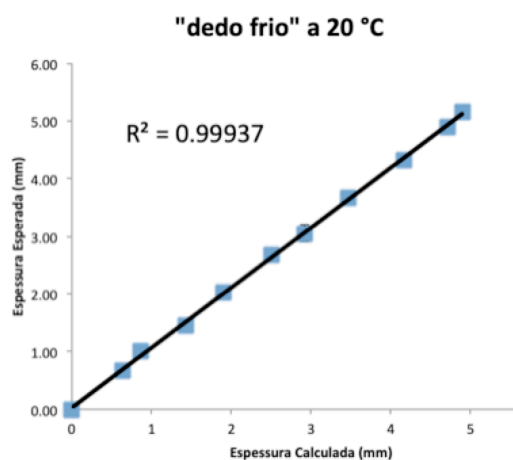
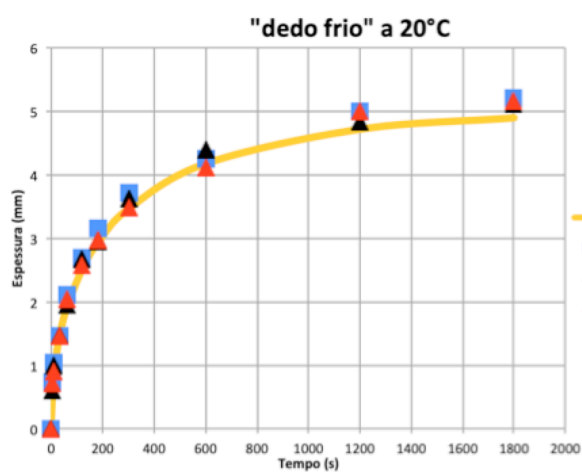
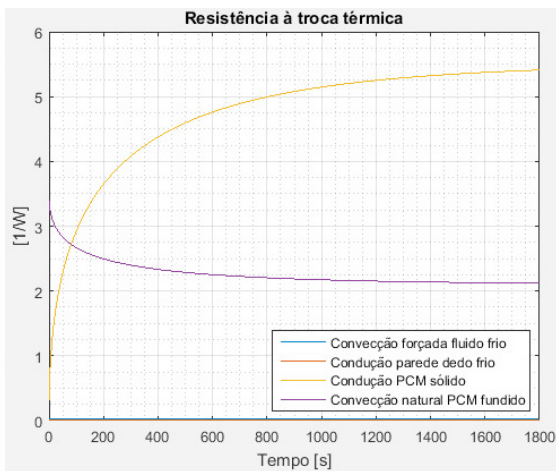
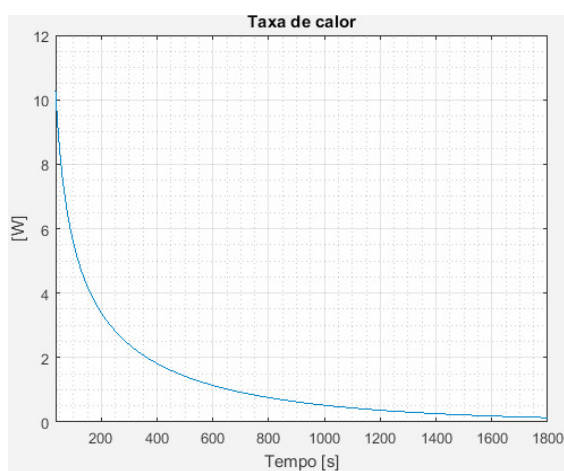


Figura 5 – Curvas geradas pelo modelo matemático para “dedo frio” a 20°C: (A) Taxa de Calor; (B) Resistência à troca térmica



4. CONCLUSÃO

O modelo se ajustou bem aos resultados experimentais de temperaturas maiores no “dedo frio” enquanto que, para temperaturas mais baixas, foi menos preciso provavelmente em decorrência do aumento na condutividade térmica do material. Além disso, foi possível observar que os PCM funcionam melhor em condições mais drásticas, o que é uma consideração importante a ser feita para melhor projetar seu uso.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio do RCGI – Research Centre for Gas Innovation, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4), Shell Brasil e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. REFERÊNCIAS

- LI, X.; LI, Y. Applications of organic phase change materials embedded in adsorbents for controlling heat produced by charging and discharging natural gas. *Adsorption*, v. 21, n. 5, p. 383–389, 2015.
- FLOROS, M. C.; NARINE, S. S. Latent heat storage using renewable saturated diesters as phase change materials. *Energy*, v. 115, p. 924–930, 2016.
- 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.
- AGARWAL, A.; SARVIYA, R. M. Characterization of Commercial Grade Paraffin wax as Latent Heat Storage material for Solar dryers. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 2, p. 779–789, 2017.
- STAMATIOU, A. et al. Investigation of unbranched, saturated, carboxylic esters as phase change materials. *Renewable Energy*, v. 108, p. 401–409, 1 ago. 2017.
- MALONEY, J. O. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2008.
- INCROPERA, F. P. et al. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.