

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Química

**Modelo matemático para previsão do comportamento térmico e da
cristalização de parafinas como materiais de mudança de fase**



Disciplina PQI 3502

Ivan Maltagliati Brangeli

João Pedro Rodrigues e Moraes

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

IVAN MALTAGLIATI BRANGELI
JOÃO PEDRO RODRIGUES E MORAES

Modelo matemático para previsão do comportamento térmico e da cristalização
de parafinas como materiais de mudança de fase

Dissertação de Trabalho de Conclusão
de Curso apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins
Seckler

São Paulo, 2020

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

Catálogo-na-publicação

Brangeli, Ivan Maltagliati; Rodrigues e Moraes, João Pedro

Modelo matemático para previsão do comportamento térmico e da cristalização de parafinas como materiais de mudança de fase / I. M. Brangeli, J.P. Rodrigues e Moraes – São Paulo, 2019.

100 p.

Trabalho de Conclusão de Curso – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Parafinas 2. Materiais de mudança de fase 3. Modelo Matemático I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Resumo

BRANGELI, Ivan Maltagliati; RODRIGUES E MORAES, João Pedro. Modelo matemático para previsão do comportamento térmico e da cristalização de parafinas como materiais de mudança de fase. 2020. 100 p. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Materiais de mudança de fase têm sido amplamente estudados devido à sua função de armazenar calor latente. Um dos mais conhecidos dentro desta categoria é a parafina, um material de mudança de fase comumente utilizado. Algo ainda não estudado com relação às parafinas é como a cristalização influencia na condutividade do material. Assim, este composto foi escolhido para ser usado na pesquisa em função de seu baixo custo, disponibilidade e razoável calor de mudança de fase, mesmo possuindo uma baixa condutividade térmica. A cristalização desse material de mudança de fase é realizada em equipamentos “dedo frio” imersos em banho de parafina fundida em diferentes temperaturas. São tomadas medidas das espessuras das camadas cristalizadas em vários intervalos de tempo. A intenção da dissertação foi de estudar a cinética desses experimentos, construindo um modelo matemático que se ajustasse bem aos dados experimentais e, com isso, observar a variação da condutividade térmica com a cinética de cristalização do material. A partir do modelo, então, se estudaria as condições de operação deste fenômeno, além de se estabelecer uma tentativa de cálculo da condutividade térmica da parafina cristalizada em diferentes situações. Assim, um modelo matemático foi desenvolvido para prever a evolução temporal da espessura da camada cristalina de MMF em configuração de dedo frio. Para 4 pares de temperaturas do fluido de resfriamento e do MMF fundido, foram medidas 3 condutividades térmicas diferentes, uma vez que se utilizaram 3 maneiras diferentes de se calcular o coeficiente convectivo. Além disso, 3 áreas diferentes da espessura cristalina foram medidas. Comparando-se as simulações com o MMF fundido a 60°C e a 55°C, aumentos consideráveis foram observados nas condutividades. Além disso, a depender da correlação escolhida para cálculo do coeficiente convectivo

na parafina fundida, diferenças consideráveis também ocorreram, e uma análise a respeito destes fenômenos é apresentada.

Palavras-chave: Parafinas. Materiais de mudança de fase. Condutividade. Calor Latente.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagramas de fases de sistemas de equilíbrio de fases binárias, segundo (Campbell, D., and M. M. Qayyum. 2015).....	22
Figura 2 - Diagramas de fase conceitual de sistemas binários.....	34
Figura 3 - Formação do perfil de temperatura em cilindros de diferentes proporções, segundo (KANG, Gyeong-Uk; CHUNG, Bum-Jin; KIM, Hyoung-Jin, 2014).....	39
Figura 4 - Correlações conhecidas para cilindros verticais finos	41
Figura 5 - Relação entre as correlações para cilindros finos ¹⁰	42
Figura 6 - Aparelhagem experimental do procedimento de "dedo frio" ¹⁸	43
Figura 7 - Sistema de cristalização simplificado	45
Figura 8 - Figura transversal do sistema em estudo.....	47
Figura 9 - Fluxograma do modelo matemático ¹⁸	55
Figura 10 - Evolução da taxa de calor da superfície de cristalização até o fluído de resfriamento	56
Figura 11 - Evolução da taxa de calor da parafina fundida até a superfície de cristalização	57
Figura 12 - Evolução da quantidade de parafina fundida cristalizada ao longo do tempo	57
Figura 13 - Evolução das resistências à troca térmica ao longo do tempo	58
Figura 14 - Evolução da taxa total de calor transferido no experimento ao longo do tempo.....	58
Figura 15 - Evolução da espessura da camada cristalina ao redor do dedo frio ao longo do tempo	59
Figura 16 - Comparação dos dados calculados pelo modelo com os experimentais.....	60
Figura 17 - Crescimento da camada de MMF cristalizado em torno do dedo frio ¹⁸	62
Figura 18 - Indicação das áreas estudadas no MMF cristalizado ¹⁸	63
Figura 19 - Evolução da camada cristalina para as 3 áreas estudadas através do MATLAB.....	63

Figura 20 - Evolução da camada cristalina para as 3 áreas com dados experimentais e calculados pelo programa	64
Figura 21 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-60 °C para a primeira correlação	67
Figura 22 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-60 °C para a segunda correlação.....	68
Figura 23 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-60 °C para a terceira correlação	69
Figura 24 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-60 °C para a primeira correlação	70
Figura 25 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-60 °C para a segunda correlação.....	71
Figura 26 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-60 °C para a terceira correlação	72
Figura 27 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-55 °C para a primeira correlação	73
Figura 28 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-55 °C para a segunda correlação.....	74
Figura 29 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-55 °C para a terceira correlação	75
Figura 30 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-55 °C para a primeira correlação	76
Figura 31 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-55 °C para a segunda correlação.....	77
Figura 32 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-55 °C para a terceira correlação	78
Figura 33 - Condutividades Térmicas encontradas para a Parafina solidificada	80

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades térmicas da parafina. ³	30
Tabela 2 - Propriedades térmicas de parafinas com cadeias mais longas.	32
Tabela 3 - Dados construtivos do aparato dedo frio	52
Tabela 4 - Valores de operação do fluído de resfriamento	52
Tabela 5 - Características físicas do fluído frio.....	52
Tabela 6 – Características físicas MMF.....	53
Tabela 7 – Resultados coletados para o experimento 10°C – 55°C	64
Tabela 8 - Temperaturas de bulk (ou de película) utilizadas no programa em MATLAB	65
Tabela 9 - Condutividades Térmicas encontradas em cada caso	81
Tabela 10 - Variação dos números de Rayleigh e Prandtl para a área 1.....	82
Tabela 11 - Variação dos números de Rayleigh e Prandtl para a área 2.....	83
Tabela 12 - Variação dos números de Rayleigh e Prandtl para a área 3.....	83

Lista de Abreviaturas e Siglas

MMF – Material de mudança de fase.

MMFs – Materiais de mudança de fase.

PCM – *Phase change material*.

PCMs – *Phase change materials*.

Lista de Símbolos

C_p – Calor específico.

$C_{p_{MMF_l}}$ – Calor específico do MMF líquido

D_m – Diâmetro medido.

D_e – Diâmetro do dedo frio limpo.

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

g – Aceleração da gravidade terrestre.

h_b – Coeficiente de convecção natural da parafina líquida.

h_c – Coeficiente de convecção forçada do fluido de resfriamento.

k_c – Condutividade térmica do fluido de resfriamento.

k_d – Condutividade térmica da parede do dedo frio.

k_{MMF} – Condutividade térmica do MMF sólido.

k_{MMF_l} – Condutividade térmica do MMF líquido.

L – Comprimento do dedo frio em que há cristalização.

m_s – massa de MMF cristalizada.

M – Massa molar.

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

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

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

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

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

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

r_1 – Resistência à condução da parede do dedo frio.

r_2 – Resistência à convecção do fluido de resfriamento.

r_3 – Resistência à condução do MMF.

r_4 – Resistência à convecção natural da parafina fundida.

r_i – Raio interno do tubo externo do dedo frio.

r_e – Raio externo do tubo externo do dedo frio.

r_{sl} – Raio da camada parafínica sólida.

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

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

T_b – Temperatura do seio da parafina líquida.

T_c – Temperatura do seio do fluido de resfriamento.

T_e – Temperatura da superfície externa do dedo frio.

T_f – Temperatura média da camada limite

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

T_m – Temperatura de mudança de fase ou cristalização.

T_{sl} – Temperatura da superfície de cristalização.

v_r – Velocidade no sentido radial de um cilindro.

v_θ – Velocidade no sentido angular de um cilindro.

v_z – Velocidade no eixo no comprimento do cilindro.

V – Volume.

β – Coeficiente de expansão térmica da parafina líquida.

ΔH – Entalpia de cristalização.

ΔT – Intervalo de temperatura.

Δt – Intervalo de tempo.

ρ – Densidade.

ρ_{MMF_l} – Densidade do MMF líquido

ϕ – Geração volumétrica de energia.

μ_{MMF} – Viscosidade do MMF líquido.

Sumário

1. Introdução	19
2. Revisão Bibliográfica.....	21
2.1 Conceitos de Equilíbrio	21
2.2 Cristalização de Fundidos.....	24
2.2.1 Nucleação.....	25
2.2.2 Crescimento cristalino	25
2.3 Características dos PCMs	25
2.3.1 Propriedades Cinéticas	26
2.3.2 Aspectos econômicos e ambientais	26
2.3.3 Propriedades Termofísicas	27
2.4 Parafinas.....	27
2.4.1 Definição	27
2.4.2 Propriedades Térmicas	28
2.4.3 Viscosidade e Densidade	30
2.4.4 Outras Propriedades de interesse	30
2.4.5 Morfologia	32
2.5 Outros PCMs	33
2.6 Correlações para o número de Nusselt para o fenômeno estudado	34
2.6.1 Escoamento interno sobre um único cilindro de seção circular	37
2.6.2 Convecção natural no exterior de cilindros verticais	38
3. Materiais e Métodos	42
4. Modelagem Matemática	45
4.1 Racional Matemático Adotado	45
4.2 Parâmetros escolhidos para o modelo	51
4.3 Aplicação do modelo matemático	55
4.4 Adaptações realizadas	61

4.4.1 Novas correlações para o número de Nusselt.....	61
4.4.2 Introdução de diferentes áreas da superfície cristalina no modelo	62
4.4.3 Gradiente de temperaturas de bulk (ou de película)	65
5. Resultados e Discussão	66
5.1 Experimento com fluido a 10°C e MMF fundido a 60°C	67
5.1.1 Primeiro Caso	67
5.1.2 Segundo Caso.....	68
5.1.3 Terceiro Caso.....	69
5.2 Experimento com fluido a 20°C e MMF fundido a 60°C	70
5.2.1 Primeiro Caso	70
5.2.2 Segundo Caso.....	71
5.2.3 Terceiro Caso.....	72
5.3 Experimento com fluido a 20°C e MMF fundido a 55°C	73
5.3.1 Primeiro Caso	73
5.3.2 Segundo Caso.....	74
5.3.3 Terceiro Caso.....	75
5.4 Experimento com fluido a 10°C e MMF fundido a 55°C	76
5.4.1 Primeiro Caso	76
5.4.2 Segundo Caso.....	77
5.4.3 Terceiro Caso.....	78
5.5 Discussão dos Resultados	79
6. Conclusão.....	85
7. Referências.....	87
Anexo A – Modelo Matemático.....	90

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. Inicialmente, estas substâncias trocam calor sensível com o meio que estão inseridas até que a temperatura atinja a temperatura de mudança de fase, quando passam a trocar calor latente a temperaturas quase constantes. Esses materiais têm sido amplamente estudados por aumentar a eficiência em processos térmicos. 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. Cada tipo de PCM possui vantagens e desvantagens em relação aos outros. Algumas características desejáveis são: alta entalpia de mudança de fase; boa condutividade térmica; estabilidade química; estabilidade térmica; baixo custo; abundância e serem atóxicos ao meio ambiente e ao ser humano (ORÓ et al., 2012).

Entretanto, possuem algumas desvantagens, tais como baixa condutividade térmica e serem inflamáveis (AGARWAL; SARVIYA, 2017; STAMATIOU et al., 2017). Caso a parafina seja mais pura (composta por menor quantidade de diferentes cadeias carbônicas), esta apresentará uma faixa de temperaturas de fusão mais estreita e pode ter outras propriedades interessantes, como maior condutividade térmica.

Muitos pesquisadores, como exemplo (Liu et al., 2019) e (Maleki et al., 2019), utilizaram parafinas como matriz de seus compósitos. Outro exemplo de possível aplicação das parafinas, é utilizá-la como PCM para minimizar efeitos térmicos indesejáveis em processos de adsorção, por exemplo na adsorção de gás natural visando sua armazenagem.

Algo ainda pouco explorado com relação às parafinas é como a cinética de cristalização afeta a condutividade térmica do sólido formado, o que é determinante para a taxa de mudança de fase e para a consequente absorção/liberação de energia térmica.

Este ponto específico é extensivamente estudado no presente estudo, disponibilizando uma análise das mudanças nas condições quando ocorre sua cristalização, e como isso afeta sua condutividade e a maneira que a mesma deve ser estudada.

O objetivo dessa pesquisa é estudar o comportamento físico de parafina como PCM durante sua cristalização, observando fenômenos físicos como transferência de calor e alterações estruturais durante o processo de mudança de fase. Importantes propriedades físicas serão reunidas tanto por meio de pesquisas na literatura quanto por análise experimental. E, com base nesses estudos, um algoritmo é apresentado para o cálculo de variáveis de projeto em processos de cristalização de camadas, com base em uma solução algébrica.

Palavras Chave: PCM. Parafina. Energia. Calor. Purificação. Estocagem.

2. Revisão Bibliográfica

Nessa seção, será discutida a literatura sobre conceitos de equilíbrio, cristalização; materiais de mudança de fase, com destaque para as parafinas, e sobre o equipamento dedo frio para calcar as decisões e discussões realizadas ao longo do corpo da pesquisa.

2.1 Conceitos de Equilíbrio

Sistemas químicos exibem várias características de equilíbrio de fase que podem ser representadas em vários tipos de diagramas de fases. Em PCMs, algumas dessas características são de grande interesse, pois podem mostrar características favoráveis de mudança de fase, aplicadas ao armazenamento. Para complementar os estudos de equilíbrio de fase geral, este trabalho coloca o foco especificamente no contexto de design do PCM.

Os sistemas de materiais podem consistir em vários componentes. O mais simples sistema é composto de um único componente puro, onde uma mudança de fase ocorre a uma temperatura específica. A mistura mais simples é um sistema binário, e, portanto, é o ponto de partida de um estudo multicomponente. Um número de sistemas binários possui características de equilíbrio de fase desejáveis adequadas para PCM e são brevemente apresentados aqui no contexto do PCM, como pano de fundo para a análise e discussão. As figuras abaixo ilustram nove tipos de sistemas de equilíbrio de fases com alterações de fase desejáveis por PCM. Todos esses são completamente miscíveis no estado líquido e são sistemas condensados considerado sob pressão constante e ignorando a fase de vapor (Campbell, D., and M. M. Qayyum. 2015).

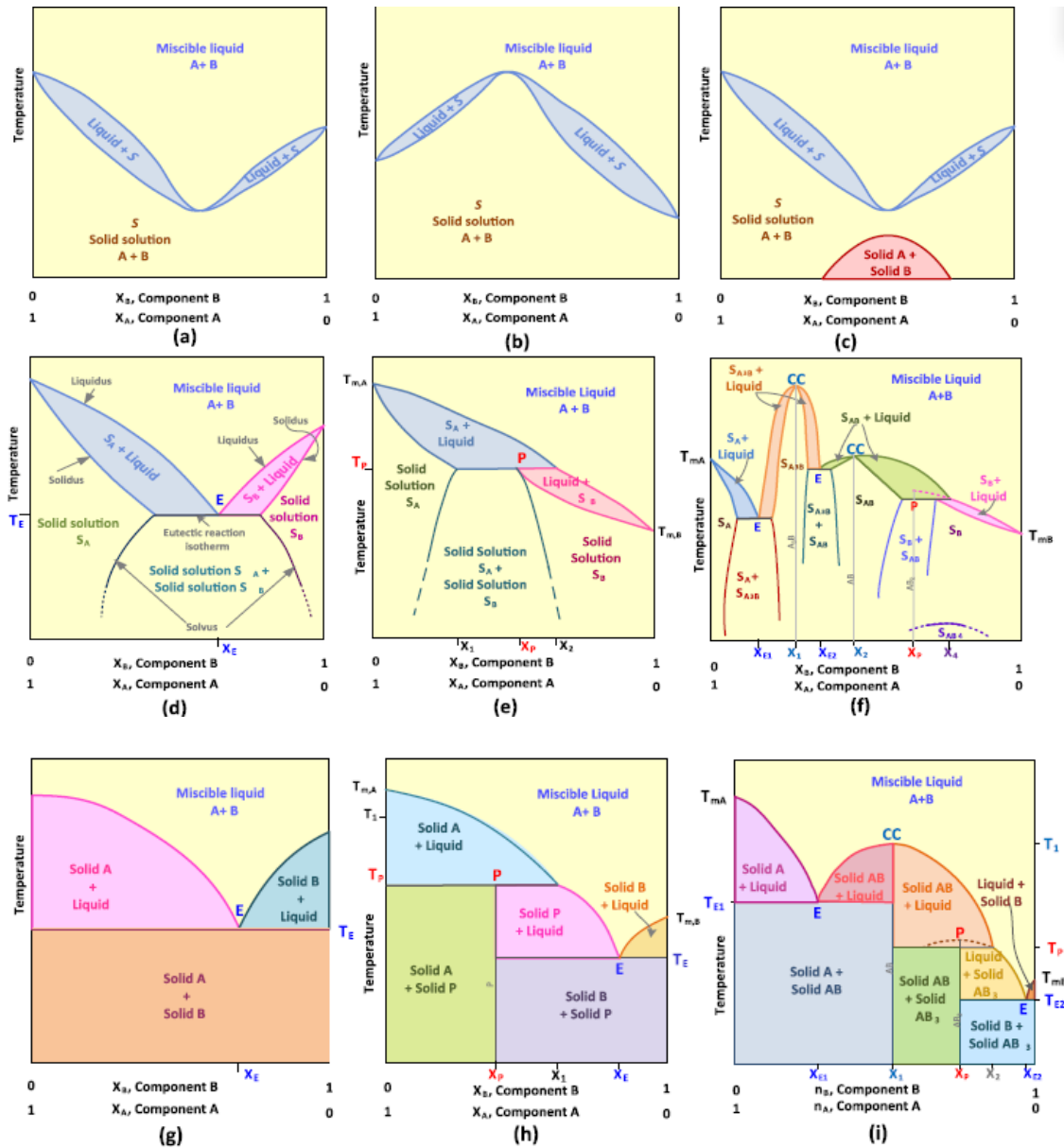


Figura 1 - Diagramas de fases de sistemas de equilíbrio de fases binárias, segundo (Campbell, D., and M. M. Qayyum. 2015)

Os gráficos acima se associam a diferentes fases de vários sistemas de equilíbrio, como segue:

- a) derretimento mínimo congruente isomórfico;
- b) derretimento congruente isomórfico máximo derretimento;
- c) derretimento mínimo congruente parcialmente isomorfo;
- d) eutético parcialmente isomorfo;

- e) peritético parcialmente isomorfo;
- f) derretimento congruente parcialmente isomorfo com formação de compostos (também com composições eutéticas e peritéticas);
- g) eutética não isomórfica;
- h) peritética não isomórfica;
- i) fusão congruente não isomórfica formação de compostos (também com composições eutéticas e peritéticas).

Os pontos ideais para PCM nos sistemas da figura 1 podem ser resumidos como: as soluções e compostos sólidos de fusão congruentes (indicado por "CC") nos sistemas (a), (b), (c), (f) e (i); e eutética (indicado por "E") em (d), (f), (g), (h) e (i). A peritética, não tão ideal, (indicado com 'P') são encontrados em (e), (f), (h) e (i).

De acordo com (Gentili, Denise O., Carlos N. Khalil, e Elizabete F. Lucas. 2015). distinção entre eles é crucial para entender seu respectivo comportamento de mudança de fase. Um eutético pode realmente se separar se uma das duas fases sólidas entra em equilíbrio com o líquido super-refrigerante.

Portanto, como um todo, determinar a miscibilidade no estado sólido é um passo primário para julgar o potencial das misturas de componentes para serem misturas desejáveis para PCM.

Em relação ao "equilíbrio", para um sistema fechado a temperatura e pressão constante, a energia livre de Gibbs do sistema G é mínima em equilíbrio. O equilíbrio de um sistema pode ser estável ou instável. No equilíbrio estável, o objeto está no seu menor estado de energia.

Esse entendimento é crucial na implementação de um PCM específico em um sistema de armazenamento real, onde haverá certos requisitos sobre a taxa de aquecimento e arrefecimento. Portanto, não é suficiente focar apenas na transferência de calor, mas o sistema deve ser projetado com as características do material levadas em consideração.

2.2 Cristalização de Fundidos

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

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

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

Lewis et al. (2015) indica que não há base teórica que distingue a cristalização de soluções e de fundidos, mas as diferentes técnicas industriais utilizadas para a cristalização de fundidos tem historicamente justificado esta distinção. Ulrich e Glade³ propuseram uma distinção possível entre a cristalização de soluções e de fundidos quando a transferência de massa domina a mudança de fase líquido-sólido, é definida como “cristalização de solução”; quando a transferência de calor domina a mudança de fase líquido-sólido, é definida como “cristalização de fundido”.

Processos de cristalização de fundidos são predominantemente utilizados para separar e purificar substâncias. Possuem a vantagem de não serem necessárias substâncias adicionais como solventes.

2.2.1 Nucleação

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

2.2.2 Crescimento cristalino

O crescimento cristalino em fundidos se dá em quatro etapas, basicamente. Primeiro ocorre o transporte da substância a ser cristalizada do volume líquido para a proximidade do cristal, em seguida ocorre a integração superficial na estrutura cristalina. A terceira etapa é o transporte de material não cristalizante (impureza) das proximidades do cristal para o volume líquido e, por fim, o transporte ou dissipação do calor resultante do processo de cristalização (MYERSON, 2002).

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

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

2.3 Características dos PCMs

Os materiais de mudança de fase, como explicitado por Sharma et al. (2009), são os materiais que armazenam energia térmica na forma de calor

latente. Os próximos itens tratarão apenas de PCMs com transição sólido-líquido.

As principais características de um bom MMF sólido-líquido, são apresentadas a seguir. Vale lembrar que, atualmente, nenhum material encontrado na literatura confere todas características desejáveis de um bom PCM e as pesquisas têm como objetivo se aproximar do ideal.

2.3.1 Propriedades Cinéticas

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

2.3.2 Aspectos econômicos e ambientais

Assim como qualquer outro material, as propriedades químicas influenciam na segurança e na durabilidade do PCM. Para que não sejam substituídos frequentemente, os ciclos de mudança de fase devem ser completamente reversíveis e não deve haver degradação do MMF após vários ciclos de fusões e cristalizações. O MMF não deve ser corrosivo em relação aos materiais de construção ou encapsulação. Além disso, também não deve ser tóxico, inflamável ou explosivo para que o sistema seja mais seguro operacionalmente.

E, no quesito econômico, quanto mais abundante e disponível, mais viável será o PCM.

2.3.3 Propriedades Termofísicas

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

2.4 Parafinas

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

2.4.1 Definição

Os materiais orgânicos são ainda descritos como parafina e não parafinas, as parafinas estão com seu diagrama de fases exemplificado pelo item (a) da Figura 2. Os materiais orgânicos incluem meios de fusão congruentes, geralmente com nucleação, o que significa que eles cristalizam com pouco ou nenhum super-resfriamento e geralmente não corrosivo.

As parafinas consistem de misturas de hidrocarbonetos alifáticos caracterizados por serem, em sua maioria, alcanos de cadeias carbônicas lineares, de fórmula geral $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (GOIA; BOCCALERI, 2016) ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (GULFAM; ZHANG; MENG, 2019) contendo também cadeias ramificadas (isoparafinas), naftenos, (cicloparafinas) e compostos aromáticos.

Outros componentes que podem ser encontrados em pequenas quantidades são asfaltenos e resinas, que incluem heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) e metais pesados (VIEIRA, 2008). O termo “n-alcanos” ou “alcanos lineares” é mais bem utilizado para os materiais de alta pureza (TURNER, 1971).

A cera de parafina consiste em uma mistura principalmente de n-alcanos de cadeia linear ($\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)\text{--CH}_3$). A cristalização do (CH_2) – (cadeia) libera uma grande quantidade de calor latente. Tanto o derretimento ponto e calor latente de fusão aumentam com o comprimento da cadeia específica de cada parafina.

2.4.2 Propriedades Térmicas

A parafina é qualificada pelo calor dos materiais de armazenamento por fusão devido à sua disponibilidade em uma ampla faixa de temperatura. Devido ao custo, no entanto, apenas parafinas de grau técnico podem ser usadas como PCMs em sistemas de armazenamento de calor latente.

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

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

Palou et al. (2014) afirmam que isoparafinas em alto teor tendem a segregar da mistura parafínica, causando uma textura oleosa na sua superfície afetando negativamente algumas de suas propriedades como o ponto de fusão, odor e cor. A qualidade e o potencial uso da parafina depende da quantidade de isoparafinas.

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

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

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

Para essas propriedades das parafinas, o uso de sistema as parafinas geralmente têm um ciclo de congelamento e derretimento muito longo. A tabela 1 mostra as propriedades térmicas de algumas parafinas de grau técnico, que são, essencialmente, misturas de parafina. O ponto de fusão do alcano aumenta com o número crescente de átomos de carbono (tamanho da cadeia).

Paraffin ^a	Freezing point/ range (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Group ^b
6106	42–44	189	I
P116 ^c	45–48	210	I
5838	48–50	189	I
6035	58–60	189	I
6403	62–64	189	I
6499	66–68	189	I

Tabela 1 - Propriedades térmicas da parafina.³

2.4.3 Viscosidade e Densidade

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

2.4.4 Outras Propriedades de interesse

Além de algumas características favoráveis das parafinas, como fusão congruente e boas propriedades de nucleação. Elas mostram algumas propriedades indesejáveis como: (i) baixa condutividade térmica, (ii) não ter compatibilidade com o recipiente de plástico e (iii) moderadamente inflamável. Todos esses efeitos indesejáveis podem ser parcialmente ou totalmente eliminados modificando ligeiramente a cera e o armazenamento.

De acordo com PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, em relação à compatibilidade com materiais utilizados para sua encapsulação, as parafinas são MMFs compatíveis com recipientes metálicos por não causarem sua corrosão, porém apresentam problemas com recipientes plásticos, pois as

afinidades e similaridades químicas entre os materiais podem levar a infiltrações e amolecimento de alguns polímeros (reações ou interações indesejadas), especialmente em poliolefinas.

As parafinas possuem baixos valores de sub-resfriamento, não ocorrem segregações de fase após diversos ciclos térmicos, são inflamáveis e estáveis quimicamente (STAMATIOU et al., 2017). A exceção com relação à estabilidade acontece em temperaturas altas onde pode ocorrer oxidação pelo oxigênio atmosférico e encapsulação adequada é requerida (CHANDEL; AGARWAL, 2017). A oxidação das parafinas líquidas com oxigênio atmosférico (sem catálise) em outras substâncias como ácidos carboxílicos, começa em temperaturas entre 120 a 160 °C (VARLAMOV; IL'INA, 1965). Após 1000 a 2000 ciclos térmicos, as parafinas, tanto puras quanto de escala comercial, mantém suas propriedades estáveis e boa confiabilidade térmica (PIELICHOWSKA; PIELICHOWSKI, 2014).

Além disso, possuem baixa pressão de vapor tanto líquidas quanto sólidas (SHARMA et al., 2009). Kenar (2014) reporta que as parafinas possuem boas propriedades químicas e térmicas, com baixo sub-resfriamento, quando são compostas por uma distribuição estreita de alcanos com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas.

Analisando economicamente, parafinas comerciais e de escala técnica são viáveis, baratas, disponíveis e largamente utilizadas como materiais de mudança de fase (AGARWAL; SARVIYA, 2017; STAMATIOU et al., 2017) pois são produzidas em larga escala por serem subprodutos do refino de petróleo (ZHANG et al., 2018).

Algumas parafinas selecionadas são mostradas na tabela 2, juntamente com seu ponto de fusão, calor latente de fusão e grupos. PCMs são categorizados como: (i) grupo I, mais promissor; ii) grupo II, promissor; e (iii) grupo III, menos promissor (Campbell, D., and M. M. Qayyum. 2015).

No. of carbon atoms	Melting point (°C)	Latent heat of fusion (kJ/kg)	Group ^a
14	5.5	228	I
15	10	205	II
16	16.7	237.1	I
17	21.7	213	II
18	28.0	244	I
19	32.0	222	II
20	36.7	246	I
21	40.2	200	II
22	44.0	249	II
23	47.5	232	II
24	50.6	255	II
25	49.4	238	II
26	56.3	256	II
27	58.8	236	II
28	61.6	253	II
29	63.4	240	II
30	65.4	251	II
31	68.0	242	II
32	69.5	170	II
33	73.9	268	II
34	75.9	269	II

Tabela 2 - Propriedades térmicas de parafinas com cadeias mais longas.

2.4.5 Morfologia

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

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

Quando um material pode cristalizar em diferentes polimorfos, a natureza química das espécies permanece idêntica, porém algumas propriedades físicas do mesmo podem ser diferentes, como a densidade, a capacidade calorífica, e condutividade (MYERSON, 2002).

2.5 Outros PCMs

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

Existem várias classes de materiais de mudança de fase. As ceras de parafina são o PCM mais comum para o gerenciamento térmico de eletrônicos porque possuem um alto calor de fusão por unidade de peso, possuem uma grande seleção de pontos de fusão, fornecem um ciclo confiável, são não corrosivos e são quimicamente inertes.

Sais hidratados são outra categoria. Esses PCM têm um alto calor de fusão por unidade de peso e volume, uma condutividade térmica relativamente alta para não metais e mostram pequenas alterações de volume entre as fases sólida e líquida. São corrosivos e a confiabilidade a longo prazo (milhares de ciclos) é incerta. A aplicação mais comum é para aplicações de armazenamento térmico muito grandes (por exemplo, aquecimento solar), onde custos muito mais baixos são muito atraentes.

Existem outros materiais PCM, como orgânicos não parafínicos e materiais de mudança de fase de líquido para gás. PCMs metálicos são geralmente usados em altas temperaturas, onde não há cera de parafina adequada.

Abaixo, as três principais características de equilíbrio da fase para considerar. Os candidatos a PCM são descritos. A informação também é complementada com alguns exemplos reais, ao longo da fase conceitual

diagramas de seis misturas binárias, elaborados com base na literatura, compilados na figura 2 (Campbell, D., and M. M. Qayyum. 2015)

Os sistemas representados são:

- a) Parafinas;
- b) Pentadecano-Heptadecano;
- c) Hidrato de sal;
- d) Ácido graxo poliálcool sistema, ácido láurico-1-tetradecanol;
- e) Ácidos 'gordos', esteárico-láurico;
- f) Hidrato de sal, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

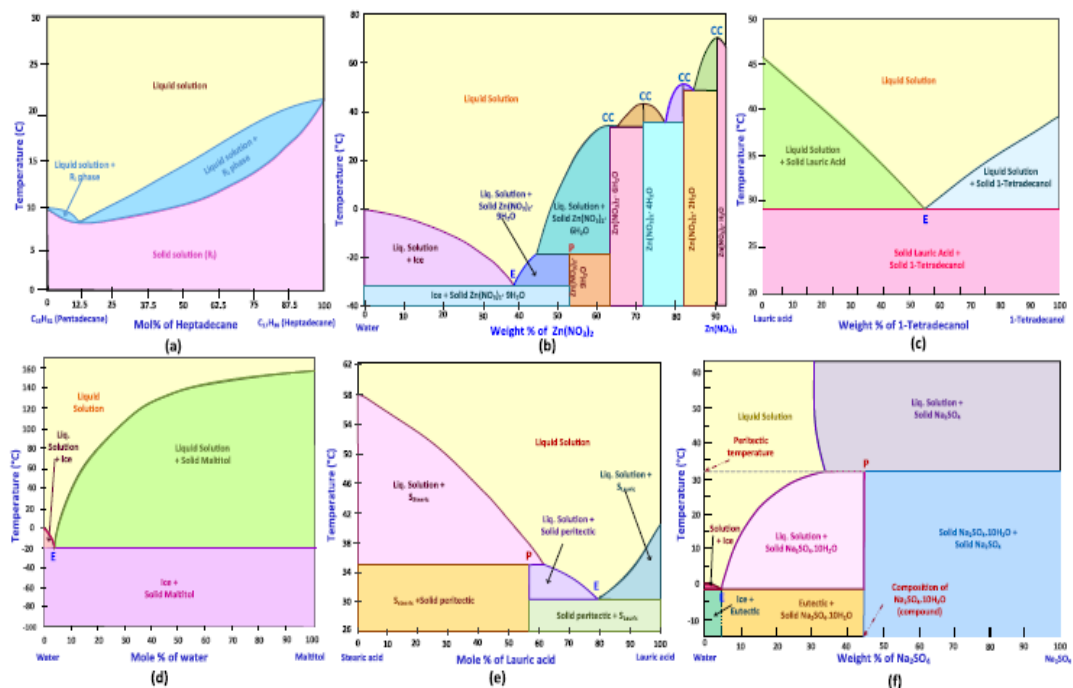


Figura 2 - Diagramas de fase conceitual de sistemas binários.

2.6 Correlações para o número de Nusselt para o fenômeno estudado

Fenômenos de troca térmica por convecção podem ser explicados e calculados através de parâmetros adimensionais que, por sua vez, são funções de propriedades físicas do problema em questão.

Primeiramente, faz-se necessário entender como se dá uma troca térmica por convecção, e isto pode ser explicado pela Lei de Resfriamento de Newton.

Esta lei considera como proporcionais o fluxo de calor na superfície do sólido e a diferença entre as temperaturas da superfície e do fluido em um ponto afastado deste sólido.

Desta forma, tem-se:

$$\frac{q_{conv}}{A} = h \cdot \Delta T \quad (1)$$

Onde:

- q_{conv} representa a taxa de calor na superfície do sólido;
- A representa a área na qual o calor está sendo trocado;
- ΔT representa a diferença entre as temperaturas da superfície e do fluido em um ponto afastado do sólido;
- h representa o coeficiente de convecção (de unidade $[W/(K.m^2)]$).

O coeficiente de convecção h , portanto, representa a proporcionalidade entre o fluxo de calor e o ΔT já mencionados. Esse coeficiente pode ser determinado experimentalmente, e sofre variações de acordo com diversos fatores, entre eles pode-se citar a natureza do fluido em questão, a velocidade de escoamento e a geometria da superfície.

Em casos de fácil determinação experimental deste coeficiente convectivo, pode-se rapidamente recorrer a Lei de Resfriamento formulada por Newton. Contudo, nem sempre este é o caso. Usualmente, deve-se recorrer a correlações empíricas de modo a se estimar fielmente o coeficiente em questão.

É neste ponto que coeficientes adimensionais, tal como o número de Nusselt, tornam-se de fundamental importância.

Por definição, este parâmetro é calculado da seguinte forma:

$$Nu = \frac{h.L}{k} \quad (1)$$

Onde k é um parâmetro físico do material que está sofrendo a convecção e L é simplesmente a medida que determina o comprimento para o qual o coeficiente é válido. Esta equação também pode ser utilizada para outras geometrias. Nestes casos, por exemplo, a medida de comprimento pode ser modificada para o diâmetro da superfície.

Assim, percebe-se que este parâmetro nada mais é do que uma relação entre as resistências por condução e por convecção na interface fluído sólido.

Já pode-se observar que por meio do número de Nusselt (Nu) pode-se obter o coeficiente de convecção (h), e vice-versa. Porém, ainda assim, tornam-se necessárias outras correlações determinadas empiricamente de modo a se obter valores para este parâmetro adimensional.

A grande questão é que este número pode variar muito a depender das condições selecionadas para o experimento, e selecionar a correlação correta para seu cálculo é um grande desafio, que implica em mudanças drásticas nos resultados observados.

Para o experimento em questão, é fundamental estudar as correlações existentes para escoamento interno em cilindros e para convecção sem escoamento em cilindros verticais, devido às características do experimento realizado, melhor descrito na seção 3 do relatório.

As demais transferências de calor ao longo do experimento se dão por meio de condução térmica, e não é necessário o uso de correlações em seu cálculo (contudo, o valor da condutividade térmica de seus componentes, como a parafina cristalizada, influencia diretamente no resultado final).

Alguns outros parâmetros importantes de serem conhecidos antes de se apresentarem as correlações são o número de Reynolds, de Prandtl e de Rayleigh, descritos, respectivamente, a seguir:

$$Re = \frac{D.v.\rho}{\mu}; \quad (2)$$

$$Pr = \frac{\mu.C_p}{k}; \quad (3)$$

$$Ral = \frac{L^3.g.\beta.\|T_c-T_B\|.d_{pl}^2.C_{pl}}{v_{pl}.k_{pl}}. \quad (4)$$

Estes também serão utilizados nos cálculos, e cada um deles representa uma relação diferente entre parâmetros físicos e químicos do problema em estudo.

Por meio das correlações empíricas, em função dos números de Reynold, Rayleigh e Prandtl, pode-se obter o número de Nusselt, que por sua vez permite descobrir o coeficiente convectivo, necessário para o completo entendimento da troca térmica em questão.

Todos os dados abaixo têm como fonte o livro (Incropera, Frank P., David P. Dewitt, and Theodore L. Bergman. Fundamentos de Transferência de Calor E de Massa. Grupo Gen-LTC, 2000).

2.6.1 Escoamento interno sobre um único cilindro de seção circular

Somente para esta situação específica de escoamento, uma série de equações já são fornecidas, devendo ser selecionadas de acordo com as demais condições de processo.

A primeira, foi formulada por Hausen, e pode ser utilizada em situações de temperatura da parede ser constante, escoamento laminar, entrada térmica ou entrada combinada (com número de Prandtl > 5).

$$Nu = 3,66 + \frac{0,0668 \left(\frac{D}{L}\right) Re.Pr}{1 + 0,04[(D/L)RePr]^{\frac{2}{3}}} \quad (5)$$

Em seguida, existem duas correlações formuladas por Sieder e Tate. A primeira é válida para temperatura de parede constante e escoamento laminar, com entrada combinada. Deve respeitar os limites de $0,6 < Pr < 5$ e $0,0044 < \frac{\mu}{\mu_s} < 9,75$.

Já a segunda é válida tanto para temperatura de parede constante quanto fluxo térmico na parede constante, e é aplicada em regimes turbulentos. As faixas de aplicação são $0,7 < Pr < 16700$, $Re > 10000$ e $\frac{L}{D} > 10$.

Seguem abaixo as correlações mencionadas:

$$Nu = 1,86 \cdot \left(\frac{Re.Pr}{\frac{L}{D}}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu}{\mu_s}\right)^{0,14} \quad (6)$$

$$Nu = 0,27 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu}{\mu_s}\right)^{0,14} \quad (7)$$

Por fim, tem-se a correlação de Dittus-Boelter, selecionada para o trabalho em questão, por abordar uma situação de temperatura de parede constante (já que sempre será a temperatura de cristalização do MMF selecionado, escoamento turbulento, para as faixas de $0,7 < Pr < 160$, $Re > 10000$ e $\frac{L}{D} > 10$. Ainda, no caso de a temperatura da parede ser superior a do seio do líquido, deve-se utilizar o fator n igual a 0,4. Caso contrário, n deve ser igual a 0,3.

$$Nu = 0,023.Re^{0,8}.Pr^n \quad (8)$$

2.6.2 Convecção natural no exterior de cilindros verticais

Existe muita literatura acerca de equações utilizadas em casos de convecção natural em placas planas e em cilindros posicionados na horizontal. Contudo, curiosamente, muito pouco se sabe acerca de convecções naturais em cilindros posicionados na vertical.

Parte da explicação advém da enorme diferença encontrada dependendo das propriedades físicas do cilindro estudado. A começar, o fenômeno observado em cilindros grossos ($D \gg L$) é muito diferente daquele observado em cilindros finos ($L \gg D$). A figura 3 exemplifica de maneira simples esta questão.

Como pode ser observado, nos casos de um cilindro consideravelmente grosso, o filme que determina o perfil de temperatura formado é muito pequeno, assim, o comportamento da convecção natural se assemelha muito a aquele observado em placas planas verticais. Pode-se pensar também, que com um valor de diâmetro muito elevado, a superfície vertical dele se assemelha cada vez mais a aquela de uma placa plana, possuindo cada vez menos curvatura.

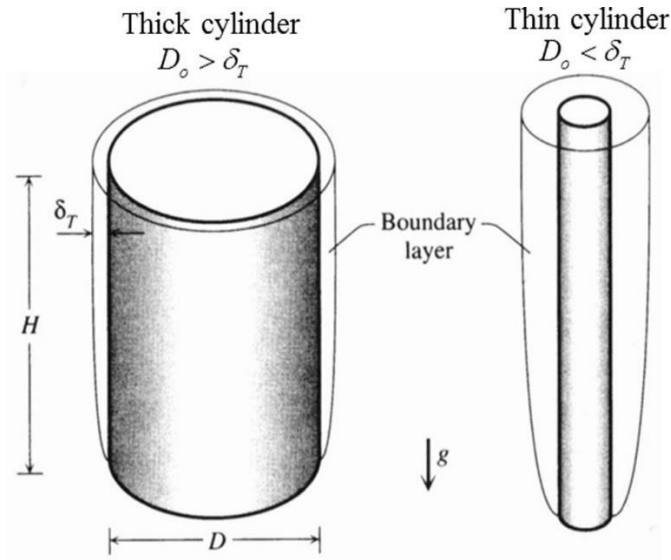


Figura 3 - Formação do perfil de temperatura em cilindros de diferentes proporções, segundo (KANG, Gyeong-Uk; CHUNG, Bum-Jin; KIM, Hyoung-Jin, 2014)

Assim, para os casos de cilindros grossos, as correlações existentes para placas planas apresentam resultados confiáveis.

Estas, costumam apresentar a seguinte forma:

$$Nu_L = C \cdot Ra_L^n \quad (9)$$

Neste caso, C e n irão variar de acordo com a geometria do problema e do tipo de escoamento, podendo, em alguns casos, serem representadas por funções do número de Prandtl.

Por exemplo, no caso de placas planas verticais, as correlações mais comuns são:

$$Nu_L = 0,59 \cdot Ra_L^{0,25} \quad (10)$$

$$Nu_L = 0,1 \cdot Ra_L^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

Sendo a equação (10) para escoamento laminar e (17) para o caso de escoamento turbulento.

Conforme observado por (KANG, Gyeong-Uk; CHUNG, Bum-Jin; KIM, Hyoung-Jin, 2014), estas correlações apresentaram elevada concordância com o resultado esperado em cilindros cujo diâmetro fosse muito superior à espessura do filme.

Além disso, segundo (Incropera, Frank P., David P. Dewitt, and Theodore L. Bergman, 2000), existem equações amplamente aceitas para cilindros longos na posição horizontal que, contudo, somente são válidas para cilindros na posição vertical que obedeçam a seguinte condição:

$$\left(\frac{D}{L}\right) \geq \left(\frac{35}{Gr^{\frac{1}{4}}}\right) \quad (18)$$

Onde:

$$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot L^3 \cdot (T_s - T_{\infty})}{\nu^2} \quad (19)$$

São justamente os cilindros de elevado diâmetro (em relação ao seu comprimento) que obedecem a tal relação. Para estes casos, existem a correlação de Morgan e a de Churchill e Chu, sendo ambas extremamente similares a aqueles já observadas para placas planas.

Isto porque a primeira segue a mesma estrutura $Nu_L = C \cdot Ra_L^n$, mudando apenas os valores das constantes C e n.

Já a segunda é apenas uma derivação da equação apresentada pelos mesmos pesquisadores para o caso da placa plana.

Primeiramente, segue a correlação de Churchill e Chu para placas planas:

$$Nu = \left[0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra^{\frac{1}{6}}}{\left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right)^{\frac{8}{27}}} \right]^2 \quad (20)$$

E a para cilindros horizontais:

$$Nu = \left[0,6 + \frac{0,387 \cdot Ra^{\frac{1}{6}}}{\left(1 + \left(\frac{0,559}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right)^{\frac{8}{27}}} \right]^2 \quad (21)$$

A semelhança é notável, explicando o porquê da segunda equação só ser aceita em caso de cilindros verticais grossos.

Desta forma, faz-se necessário a busca por correlações utilizadas em cilindros verticais finos, de modo a representar melhor o fenômeno experimental aplicado.

Segundo (KANG, Gyeong-Uk; CHUNG, Bum-Jin; KIM, Hyoung-Jin, 2014), as principais correlações para cilindros finos são as seguintes:^{11,12,13,14,15}

Authors	D_o (m)	H/D_o	Ra_H	Correlation	
Griffith and Davis	0.174	0.87–15.2	10^7 – 10^9	$Nu_H = 0.782 Ra_H^{0.357}$	(11)
Eigenson	0.0024–0.058	50–140	10^{10} – 10^{11}	$Nu_H = 0.148 Ra_H^{0.333}$	(12)
Touloukian et al.	0.0697	2.2–13.2	4×10^{10} – 9×10^{11}	$Nu_H = 0.0674 (Ra_H Pr^{0.29})^{1/3}$	(13)
Carne	0.047–0.076	8–127	2×10^6 – 2×10^8	$Nu_H = 0.152 Ra_H^{0.38}$	(14)
Bober	0.02	94.1	5×10^9 – 3×10^{10}	$Nu_H = 0.13 Ra_H^{1/3}$	(15)

Figura 4 - Correlações conhecidas para cilindros verticais finos

Vale ressaltar que todas as equações respeitam condições e situações muito restritas. Isto porque foram resultadas de experimentos específicos, nas condições citadas, pelo autor em questão. Ou seja, é muito difícil de se afirmar que elas têm uma gama de aplicação maior ou exatamente igual à mencionada na tabela.

Além destas, (E.J. Le Fevre, A.J. Ede, 1956) formularam uma equação na qual a relação entre o diâmetro do cilindro e seu tamanho esta presente, o que abordaria de maneira fiel o principal problema mencionado na busca por correlações confiáveis. A equação é a presente a seguir:

$$Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ra.L.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0.25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right] \quad (16)$$

Ainda na pesquisa formulada por (KANG, Gyeong-Uk; CHUNG, Bum-Jin; KIM, Hyoung-Jin, 2014), é apresentada uma relação entre as correlações e os resultados observados, exposta na figura 4.

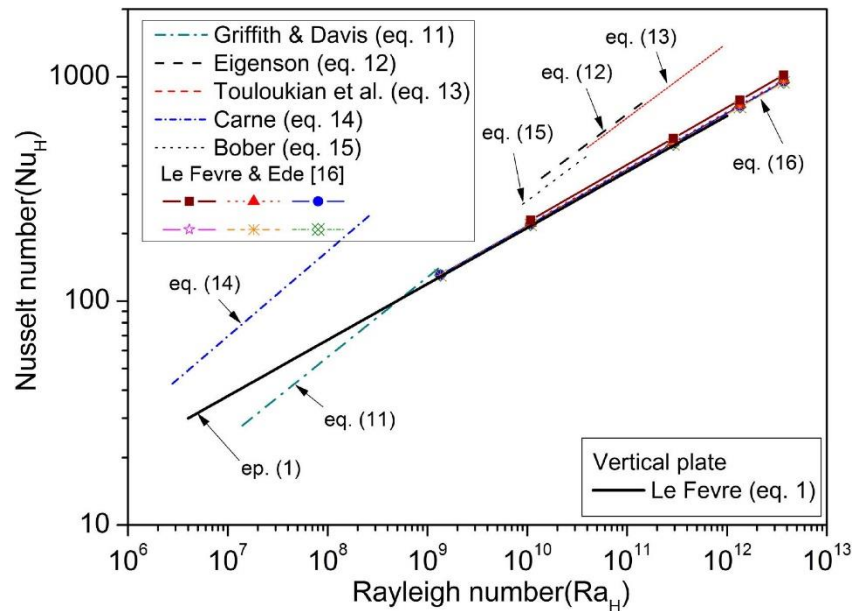


Figura 5 - Relação entre as correlações para cilindros finos¹⁰

Na figura, podemos observar que algumas correlações ainda se aproximam muito das equações utilizadas para placas planas.

Assim, se demonstra interessante realizar o teste experimental com equações próximas e distantes das correlações usadas em placas planas, de modo a observar a grande diferença existente entre elas, além de se determinar qual apresenta a maior proximidade com a realidade.

Nesta pesquisa, especificamente, foram selecionadas as equações 10, 13 e 16. A equação 10 foi escolhida por ser representativa para placas planas na vertical, assim, pode-se ter um parâmetro do comportamento do fenômeno quando comparado à uma placa plana, verificando o distanciamento (ou aproximação) do resultado real. Já a equação 13 foi justamente escolhida pela diferença de resultado que ela apresenta daqueles observados para correlações de placas planas verticais (conforme pode ser observado na figura 5). Por fim, escolheu-se também a equação 16 por ser a única que apresenta uma relação entre comprimento e diâmetro em sua formulação, permitindo utilizar esta variável nos cálculos.

3. Materiais e Métodos

Toda a etapa de experimentos em laboratório foi feita anteriormente a esta pesquisa, com os resultados servindo apenas de base e apoio para o modelo

matemático^{17,18}. Como, por exemplo, o estabelecimento de parâmetros cinéticos e físicos para a correta modelagem do processo para a parafina. Ou a comparação dos resultados do modelo com os observados experimentalmente. Os experimentos foram feitos por (BARON, SM, et al, 2018) e (COSTA, AB, 2019).

Deste modo, o experimento a seguir descrito não representa o trabalho realizado pelos alunos responsáveis pela formulação do presente artigo, mas é de fundamental importância para o entendimento de como o processo é realizado.

O experimento desenvolvido para estudo da cristalização da parafina chama-se “dedo frio”, e baseia-se na lenta cristalização da parafina fundida sob a inserção de um metal a temperatura suficientemente baixa para realizar o procedimento. A temperatura do metal é mantida por meio da passagem de água fria proveniente de outro banho termostático.

Devem-se realizar medidas constantes das temperaturas do fluido de resfriamento (água, no caso, circulando no interior do equipamento de “dedo frio”), da parafina em processo de cristalização.

Em um primeiro momento, funde-se a parafina em um béquer de volume desejável. Então, adiciona-se o “dedo frio”, em torno do qual a parafina será fundida.

Os seguintes esquemas facilitam o entendimento do processo em estudo:

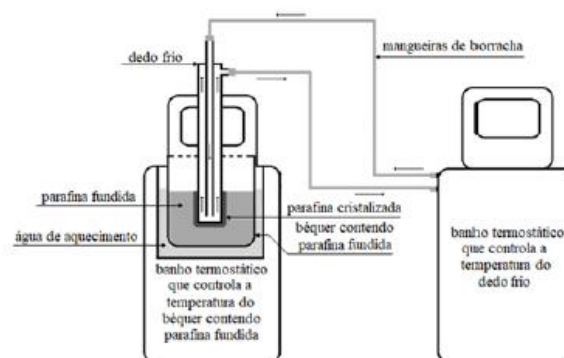


Figura 6 - Aparelhagem experimental do procedimento de "dedo frio"¹⁸

No esquema, podemos observar o controle térmico por meio dos dois banhos termostáticos, permitindo o controle do processo do seu início ao fim.

Ressalta-se a importância de realizar as constantes medições em diferentes alturas do “dedo frio”, dado que a camada de parafina pode se distorcer com o aumento dos intervalos de tempo do experimento. Assim, realizam-se medidas em diferentes setores do “dedo frio” para, com uma média destes valores, conseguir uma aproximação verossímil do processo como um todo.

Assim, com as medidas das temperaturas e de evolução da camada de dedo frio, torna-se possível comparar os resultados obtidos via experimento com aqueles fornecidos pelo programa criado.

4. Modelagem Matemática

A modelagem foi inicialmente elaborada pelo Dr. Carlos Eduardo Pantoja, sob auxílio dos professores Dr. José Luiz Paiva e Dr. Marcelo Martins Seckler.

Posteriormente, recebeu ampliações feitas pelo mestre Adriano Bonangelo Costa, e, finalmente, sofreu as adaptações realizadas pelos autores do presente trabalho.

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos, foram comparadas as respostas do modelo com resultados experimentais coletados anteriormente em experimentos de cristalização de parafina em dedo frio, realizadas em outras pesquisas sob orientação do professor Dr. Marcelo Martins Seckler, e compartilhadas com os autores desta pesquisa.

4.1 Racional Matemático Adotado

De uma forma simples, pode-se imaginar o sistema composto pela parafina líquida e cristalizada, o dedo frio e a água fria da seguinte forma:

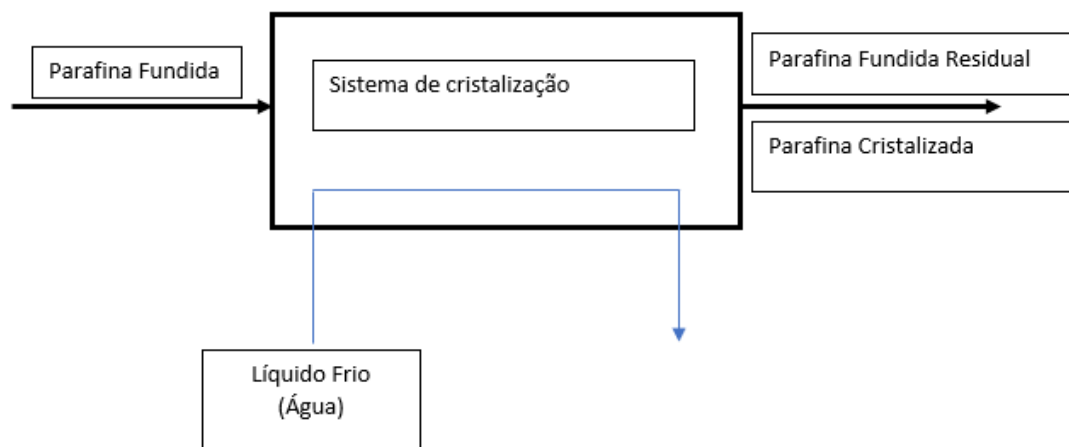


Figura 7 - Sistema de cristalização simplificado

Como demonstrado, parte da parafina fundida, em contato com o dedo frio (resfriado pela passagem de água fria), sofre o processo de solidificação, formando uma camada de parafina cristalizada em torno do dedo frio, resultando, progressivamente, em uma diminuição na quantidade de parafina fundida residual.

Esta imagem somente justifica os balanços de massa e energia a serem desenvolvidos para a modelagem.

Os balanços de massa e energia subsequentes do sistema são os dispostos a seguir:

Balanço de Massa:

$$M_{pf} = M_{pf,r} + M_{pc} \quad (1)$$

Onde:

- M_{pf} = massa de parafina fundida inicial;
- $M_{pf,r}$ = massa de parafina fundida residual ao experimento;
- M_{pc} = massa de parafina cristalizada.

Balanço de Energia:

$$Q_{l,f} \rho_{l,f} C_{p_{l,f}} (T_n - T_{n-1}) = M_{pf,r} C_{p_{f,r}} \frac{dT_{pf,r}}{dt} + \lambda \frac{dM_{pc}}{dt} \quad (2)$$

Onde:

- $Q_{l,f}$ representa a vazão de líquido frio;
- $\rho_{l,f}$ representa a densidade do líquido frio;
- $C_{p_{l,f}}$ representa o calor específico do líquido frio;
- T_n e T_{n-1} representam as temperaturas medidas em intervalos de tempo subsequentes;
- λ representa o calor latente de fusão da parafina.

A partir destes balanços iniciais, devem ser incluídas as particularidades do sistema estudado. Como por exemplo, a estrutura de cilindro do aparato de dedo frio desenvolvido.

A figura 2 disposta abaixo representa mais fielmente uma parte do sistema a ser estudado, a seção transversal do dedo frio submerso em MMF fundido. O modelo proposto trata o dedo frio como um cilindro de altura finita, mergulhado em parafina (MMF) fundida de volume infinito, conforme descrito por (COSTA, 2019).

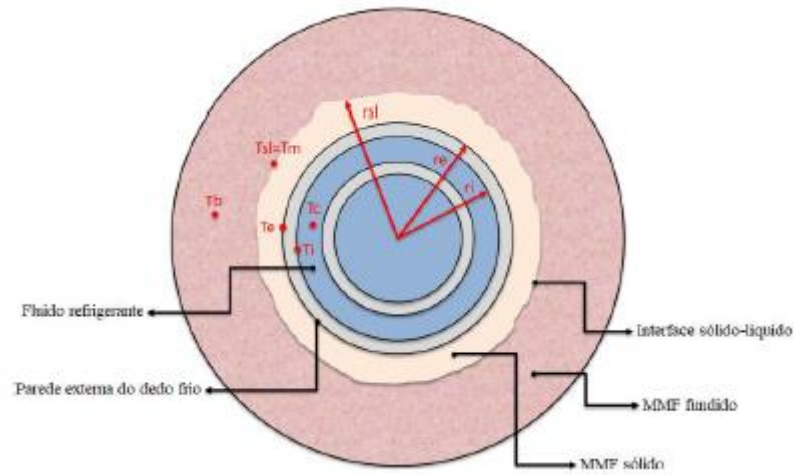


Figura 8 - Figura transversal do sistema em estudo

Tratando-se de uma estrutura circular, podemos reescrever o termo da equação (1) M_{pc} como:

$$M_{pc}(t) = \pi \rho [(R(t)^2) - R_0^2] L \quad (3)$$

Onde:

- ρ representa a densidade do material;
- $R(t)$ representa o raio da camada de parafina ao longo do tempo, sendo, assim, R_0 a medida inicial do raio;
- L é o comprimento equivalente do tubo.

Além disso, podemos escrever uma equação para a conservação de energia em coordenadas cilíndricas para o MMF sólido, conforme disposto abaixo:

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

Onde:

- ρ representa a densidade do MMF;
- C_p representa o calor específico do MMF;

- $\frac{\partial T}{\partial t}$, $\frac{\partial T}{\partial \theta}$, $\frac{\partial T}{\partial z}$ e $\frac{\partial T}{\partial r}$ representam, respectivamente, a variação da temperatura com o tempo, o ângulo em que está o escoamento, a distância na vertical (eixo z) e o raio;
- v_r , v_z e v_θ são as velocidades de escoamento em relação ao raio, a distância na vertical (eixo z) de algum ponto zero convencionado e ao ângulo, respectivamente.

Contudo, esta equação pode ser simplificada. Conforme observado por (COSTA, 2019), dado que a camada sólida se encontra em repouso e não há escoamento, os valores de v_r , v_z e v_θ são iguais a zero. Como hipótese, pode-se desprezar o termo $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2}$, de forma que, pela simetria do dedo frio, não há variação de temperatura em um mesmo ponto de altura com ângulos diferentes.

O termo $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$, para fins de modelagem, também pode ser desprezado, uma vez que a variação de temperatura ao longo do eixo vertical do dedo frio é muito baixa e será contemplada com atribuições de diferentes temperaturas de bulk (temperatura de película) para as diferentes regiões contempladas no modelo.

Por fim, por não haver geração de calor na camada sólida formada pelo MMF, pode-se desprezar o termo $\emptyset$.

Com isto, a equação (4) fica:

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

Sendo o parâmetro α conhecido e equivalente a:

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

Desenvolvendo a equação (5) de variação da temperatura pelo tempo, podemos obter o seguinte:

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

Contudo, o sistema pode ser tratado como pseudoestacionário, o que permite reescrever a equação (7) da seguinte forma:

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

Logo:

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

A partir deste ponto, encontra-se uma EDO (equação diferencial ordinária), que requer uma solução detalhada. Conforme descrito por (COSTA, 2019), por substituição de variáveis, pode-se chegar no seguinte resultado:

$$T(r) = T_e + \frac{(T_e - T_{sl})}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \ln\left(\frac{r}{r_e}\right) \quad (10)$$

O próximo passo requer uma análise da taxa de transporte a ser trocada entre os diferentes elementos do volume de controle estudado.

Segundo (COSTA, 2019), a taxa de transporte de calor na direção radial pelo MMF sólido é descrita conforme a equação (11):

$$\dot{Q} = -k_{MMF} A \frac{dT}{dr} = -k_{MMF} 2\pi L \frac{d}{dr} \left[T_{re} + \frac{(T_e - T_{sl})}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \ln\left(\frac{r}{r_e}\right) \right] \quad (11)$$

Podendo ser simplificada a:

$$\dot{Q} = -k_{MMF} 2\pi L \frac{(T_e - T_{sl})}{\ln\left(\frac{r_e}{r_{sl}}\right)} \quad (12)$$

Além disso, aplicando a equação da conservação de energia na parede do dedo frio, obtém-se:

$$\dot{Q} = -k_d 2\pi L \frac{(T_i - T_e)}{\ln\left(\frac{r_i}{r_e}\right)} \quad (13)$$

Por último, calcula-se a taxa de calor do material fundido até a superfície de cristalização, onde ocorre a convecção:

$$\dot{Q}_B = \frac{(T_b - T_m)}{\frac{1}{h_b 2\pi r_e L}} \quad (14)$$

Nela, o termo $\frac{1}{h_b 2\pi r_e L}$ representa a resistência de convecção do MMF fundido.

Finalmente, calculando-se toda a taxa de transporte de calor desde a superfície de cristalização até o fluído frio:

$$\dot{Q}_{DF} = \frac{(T_m - T_c)}{\frac{1}{h_c 2\pi L r_i} + \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi k_d L} + \frac{\ln\left(\frac{r_{sl}}{r_e}\right)}{2\pi k_{MMF} L}} \quad (15)$$

Os termos no denominador da fração, representam, respectivamente, a resistência à convecção no fluído frio, a resistência à condução na parede do dedo frio e a resistência à condução da camada de MMF.

Com estas equações, torna-se possível modelar o comportamento do MMF sólido e fundido ao longo do tempo em torno do dedo frio.

O principal objetivo do modelo, pelo menos neste momento, é prever com um nível de confiança satisfatório o crescimento da espessura de parafina cristalizada ao longo do tempo, enquanto calcula a taxa de calor trocado no mesmo período.

Para o cálculo da espessura adiciona a cada iteração, precisa-se primeiramente encontrar a massa de parafina cristalizada adicionada, com a seguinte equação:

$$m_s = \frac{(\dot{Q}_{DF} - \dot{Q}_B)\Delta t}{\Delta H} \quad (16)$$

Esta massa de parafina fundida a cada iteração soma-se à quantidade já cristalizada anteriormente, adicionando uma fina camada na espessura já existente de MMF fundido, segundo a equação (21):

$$r_{sl,t+1} = \sqrt{r_{sl,t}^2 + \frac{m_s}{\rho_s \pi L}} \quad (17)$$

Desta forma, pode-se calcular o aumento de espessura na camada cristalizada a cada nova iteração, construindo-se um gráfico de evolução da camada cristalina ao longo do tempo, em termos de massa e espessura.

Embora a interação do MMF fundido com o dedo frio seja a parte mais complexa em termos de modelagem matemática e tratamento das equações, deve-se também se atentar aos fenômenos térmicos ocorrendo dentro do dedo frio, por onde se circula água fria (10-20 °C).

Na parede interna do dedo frio, onde circula o frio refrigerante, pode-se escrever:

$$\dot{Q} = h_c 2\pi r_i L (T_i - T_c) \quad (18)$$

Em todos os casos em que o coeficiente convectivo (h) aparecer nas equações, ele será calculado por meio do número de Nusselt, este, por sua vez, será calculado por meio de correlações a serem especificadas posteriormente. A fórmula para cálculo do h é a seguinte:

$$h = \frac{Nu.k}{d_h} \quad (19)$$

Onde d_h é o diâmetro hidráulico, que deve ser calculado para o escoamento no espaço anular entre os cilindros concêntricos do dedo frio, conforme a equação (24):

$$d_h = d_{externo} - d_{interno} \quad (20)$$

Importante ressaltar que toda a modelagem foi retirada de (COSTA, 2019), percussor e fornecedor do modelo previamente formulado e aprimorado pelos autores do presente trabalho.

A programação foi realizada através do software MATLAB R2015a, assim como todas as simulações. O algoritmo completo pode ser observado no apêndice A.

4.2 Parâmetros escolhidos para o modelo

Com o racional matemático devidamente montado e esquematizado, devem-se atribuir os valores desejados às variáveis, de modo a que o modelo construído reflita o experimento em questão.

Primeiramente, atribui-se valor aos dados construtivos do dedo frio, conforme exemplificado na tabela abaixo:

Descrição	Sigla	Valor
Raio Interno (Tubo Externo)	r_i	7,05 mm
Raio Externo (Tubo Externo)	r_e	7,54 mm
Raio Externo (Tubo Interno)	r_c	4,8 mm
Comprimento	L	76 mm
Condutividade Térmica (Cobre)	k_d	401 W/m.K

Tabela 3 - Dados construtivos do aparato dedo frio

A segunda etapa trata-se de definir os valores em que o fluido de resfriamento irá operar, além de suas características físicas.

São os valores de operação do fluido de resfriamento:

Descrição	Sigla	Valor
Vazão	V_c	0,00089 m ³ /s
Temperatura	T_c	273,15 – 283,15 K

Tabela 4 - Valores de operação do fluido de resfriamento

E as características físicas do fluido (água) são as indicadas na tabela abaixo:

Descrição	Sigla	Valor
Densidade	d_c	1000 kg/m ³
Calor Específico	C_{pc}	4184 J/kg.K
Condutividade Térmica	k_c	0,6 W/m.K
Viscosidade	μ_c	0,001 Pa.s

Tabela 5 - Características físicas do fluido frio

Os valores citados até agora são todos de fácil acesso e não tem muita divergência entre suas fontes. Para o MMF utilizado, contudo, uma pesquisa mais cuidadosa foi necessária, uma vez que se tratava de uma mistura de parafinas comerciais, ficando difícil a determinação de alguns parâmetros próprios do material.

Por conta disso, optou-se por calcular experimentalmente aqueles que fossem possíveis. A condutividade térmica da parafina cristalizada, devido à alta

complexidade de medição, foi considerada um parâmetro variável para o modelo, de modo que este pode ser alterado, buscando uma aproximação dos valores encontrados no modelo com aqueles observados nas medições realizadas previamente em laboratório em experimentos de cristalização da parafina em dedo frio^{17,18}.

Os demais foram calculados da seguinte forma:

Descrição	Sigla	Valor	Fonte
Calor Latente de Cristalização	H _m	220500 J/kg	Experimental
Temperatura de Cristalização	T _m	47,97 °C	Experimental
Condutividade Térmica (Sólido)	k _{pcm}	-	Parâmetro do Modelo
Condutividade Térmica (Líquido)	k _{pl}	0,145-0,160	Khyad
Densidade (Líquido)	d _{pl}	770,4 – 780,2 kg/m ³	Experimental
Densidade (Sólido)	d _{ps}	887 kg/m ³	Experimental
Calor Específico (Líquido)	C _{pl}	2040-2080 J/kg.K	2010 Ukrianczyk
Viscosidade (Líquido)	μ _l	0,00385 – 0,00531	Experimental
Coeficiente de Expansão Térmica β		0,000844 1/K	Calculado

Tabela 6 – Características físicas MMF

Importante ressaltar que todos os parâmetros devem ser avaliados na temperatura média da camada limite, calculada como a média entre a temperatura na superfície (ou seja, a temperatura de cristalização) e a temperatura no seio do líquido, a temperatura de bulk.

Com os parâmetros descritos acima, basta realizar os cálculos dos coeficientes de troca térmica, para estabelecermos toda a estrutura inicial de modelagem necessária.

Para o fluido de resfriamento escoando continuamente no interior do dedo frio, adotou-se a correlação abaixo no cálculo do seu número de Nusselt (Nu_c):

$$Nu_c = 0,0023 Re_c^{0,8} Pr_c^{0,3} \quad (24)$$

Esta correlação é válida em escoamentos turbulentos, plenamente desenvolvidos, com número de Prandtl (Pr_c) entre 0,6 e 160, número de Reynolds (Re_c) maior ou igual a 10.000. Além disso, a temperatura da seção transversal do tubo deve ser superior à temperatura na superfície do dedo frio⁵.

As variáveis necessárias para a equação são calculadas da seguinte forma.

Número de Reynolds:

$$Re_c = \frac{d_c v_c d_e}{\mu_c} \quad (25)$$

E número de Prandtl:

$$Pr_c = \frac{c_{pc} \mu_c}{k_c} \quad (26)$$

Assim, torna-se possível o cálculo do coeficiente convectivo na região interna ao dedo frio e sua respectiva resistência, para posterior cálculo de calor trocado.

Por fim, o último parâmetro necessário ao modelo é o cálculo do número de Nusselt a ser utilizado no cálculo do coeficiente convectivo na parafina fundida.

Conforme já abordado na seção 2.6.2 do presente relatório, não é fácil selecionar a correlação mais adequada para o experimento em questão, portanto, 3 números de Nusselt foram especialmente estudados para esta região do experimento.

São eles:

$$Nu_c = 0,59 Ra^{0,25} \quad (27)$$

$$Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ra.Pr}{5.(20+21.Pr)} \right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr} \right] \quad (28)$$

$$Nu_c = 0,0674 [Ra.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}} \quad (29)$$

Independentemente do Nusselt selecionado, faz-se necessário outros cálculos preliminares.

O primeiro deles, é o cálculo do Número de Rayleigh (*Ral*):

$$Ral = \frac{L^3 \cdot g \cdot \beta \cdot \|T_c - T_B\| \cdot d_{pl}^2 \cdot C_{pl}}{\nu_{pl} \cdot k_{pl}} \quad (30)$$

Onde:

- *g* representa o valor da gravidade, aproximado em 9,81;
- *β* representa o coeficiente de expansão térmica;
- *T_c* e *T_B* representam, respectivamente, a temperatura de cristalização e do filme (bulk).

4.3 Aplicação do modelo matemático

Com o equacionamento devidamente realizado, o próximo passo é montar o programa da melhor forma possível.

A imagem abaixo exemplifica bem o raciocínio adotado na montagem do fluxograma do modelo.

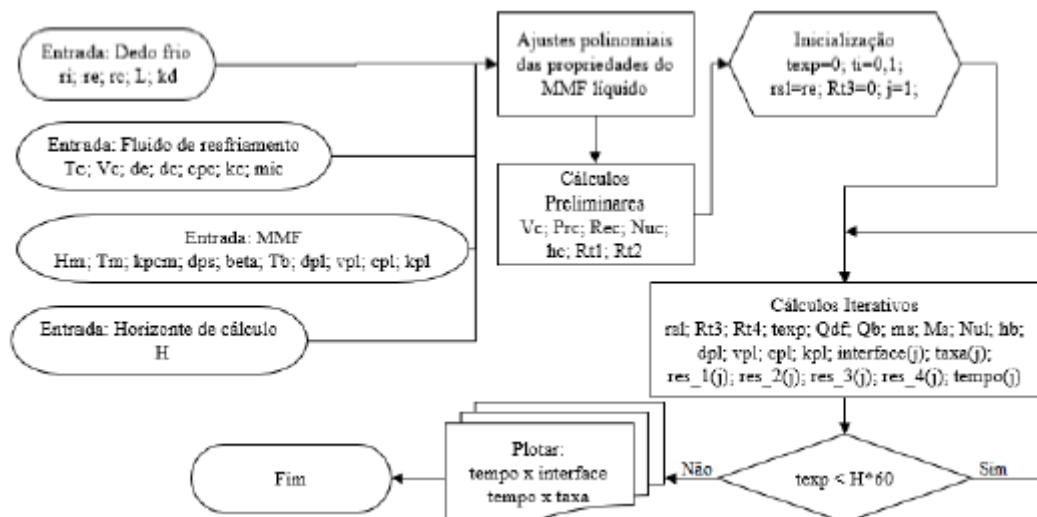


Figura 9 - Fluxograma do modelo matemático¹⁸

Como primeiro passo, o programa recebe os parâmetros selecionados e abordados na seção 3.2 deste relatório.

Em seguida, as propriedades do MMF sofrem ajustes polinomiais de acordo com a temperatura. Cálculos preliminares são realizados, seguindo o equacionamento indicado nas seções 3.1 e 3.2, e, enfim, inicia-se o processo de iteração.

A cada iteração, são calculados o calor trocado entre os componentes do sistema, o aumento de massa cristalizada e o da espessura da camada de parafina solidificada no entorno do dedo frio. Ao fim, gráficos são gerados de modo de a haver uma visualização mais clara do fenômeno estudado.

Seguem exemplos dos gráficos gerados pelo programa:

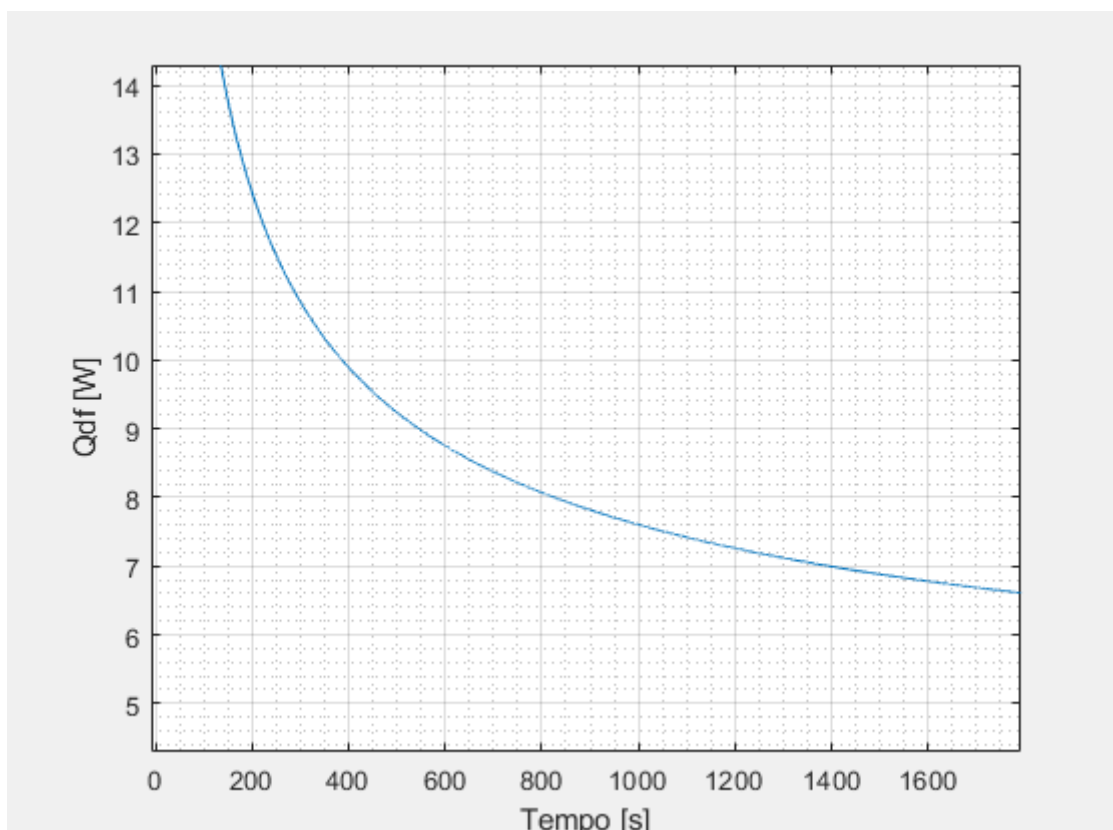


Figura 10 - Evolução da taxa de calor da superfície de cristalização até o fluido de resfriamento

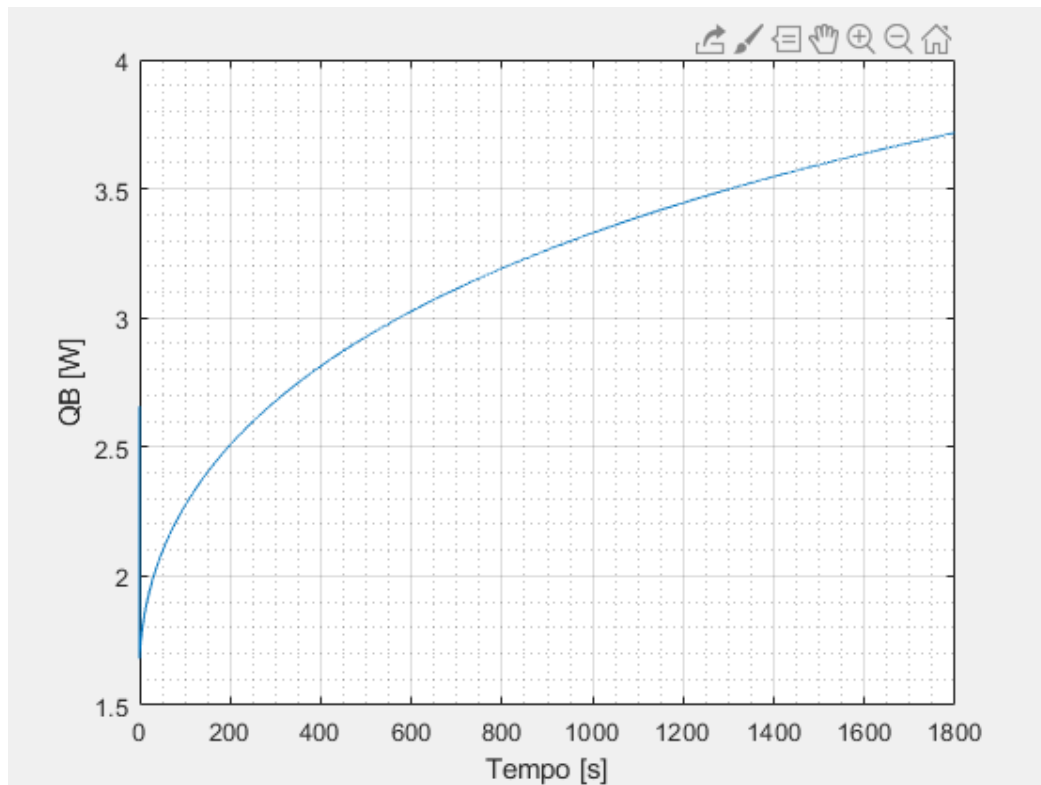


Figura 11 - Evolução da taxa de calor da parafina fundida até a superfície de cristalização

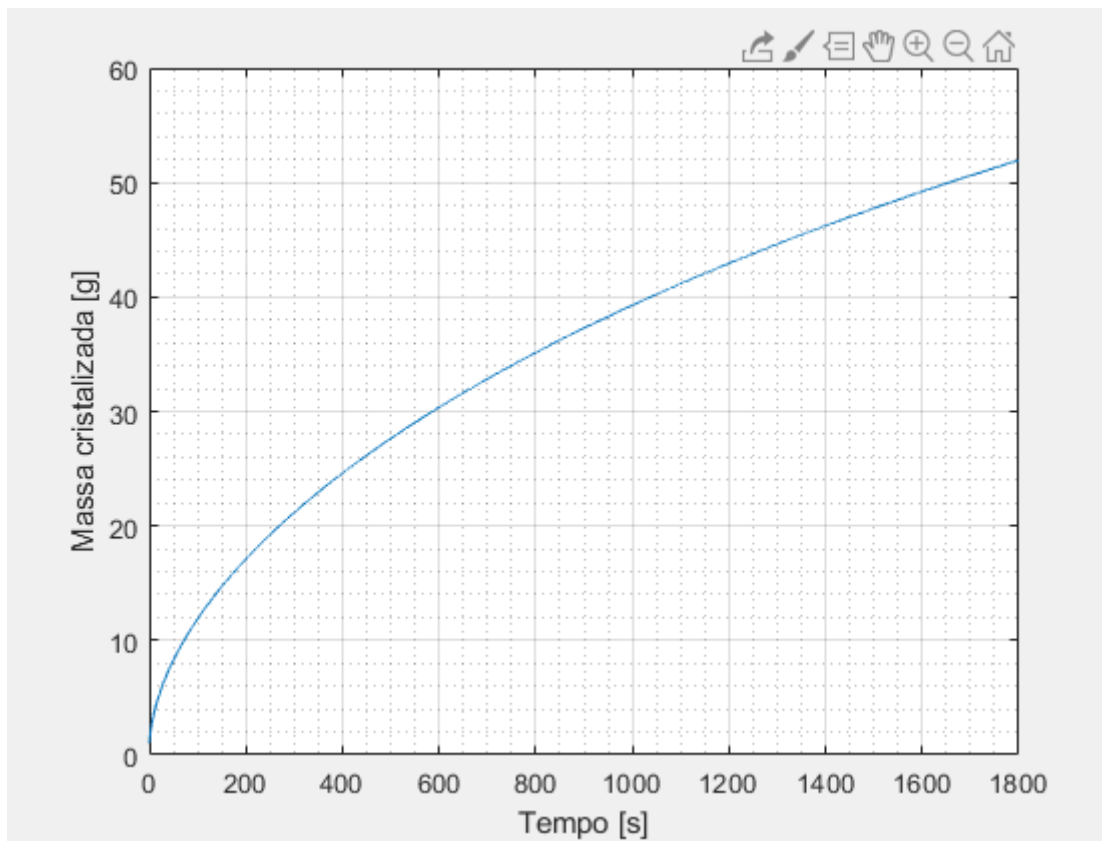


Figura 12 - Evolução da quantidade de parafina fundida cristalizada ao longo do tempo

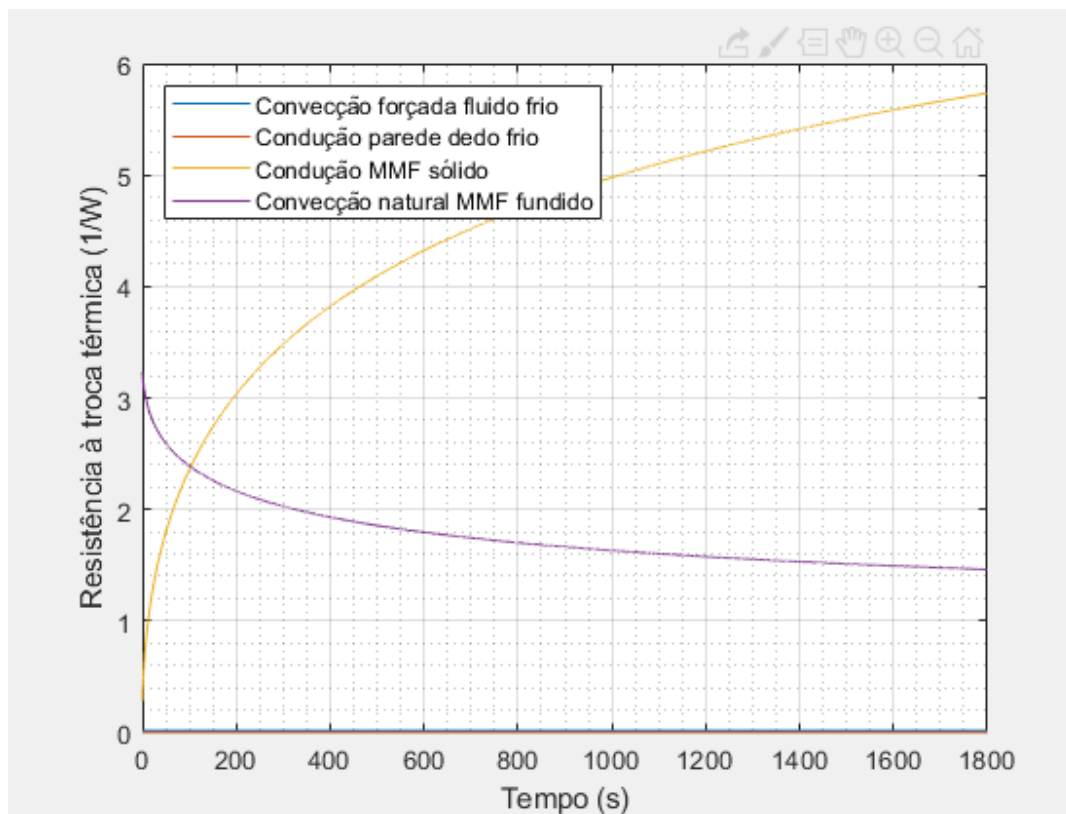


Figura 13 - Evolução das resistências à troca térmica ao longo do tempo

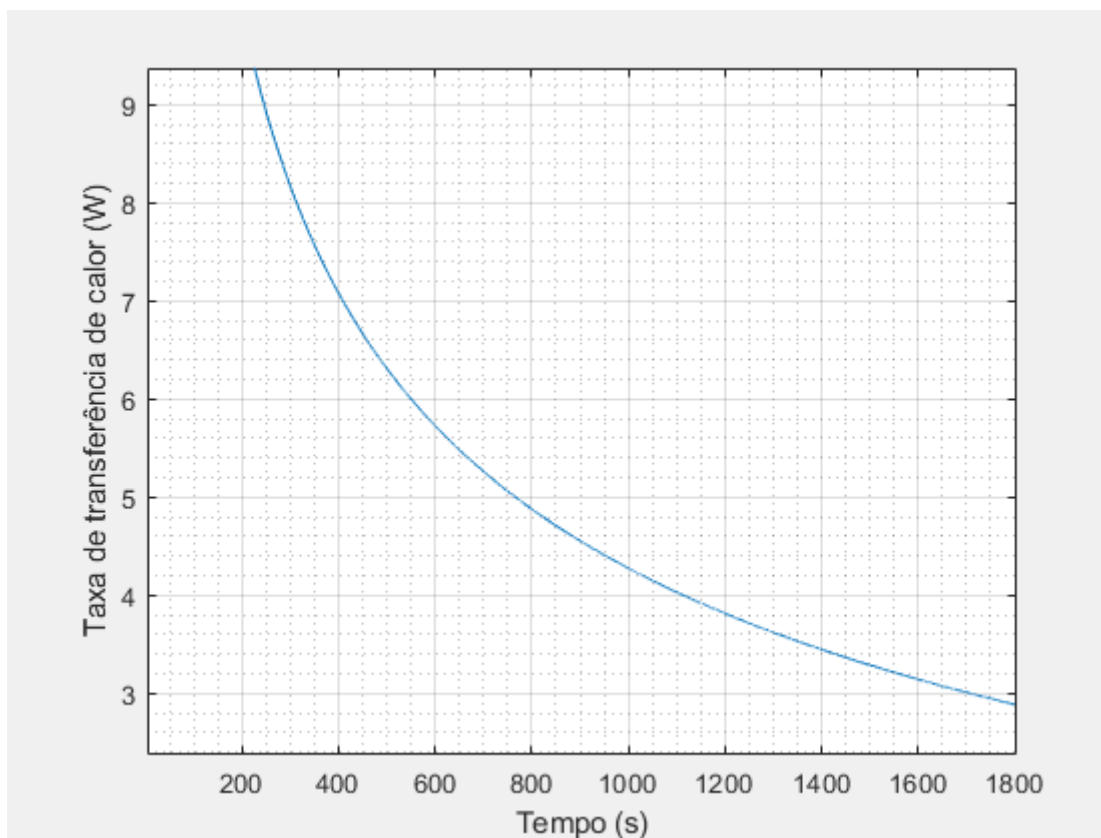


Figura 14 - Evolução da taxa total de calor transferido no experimento ao longo do tempo

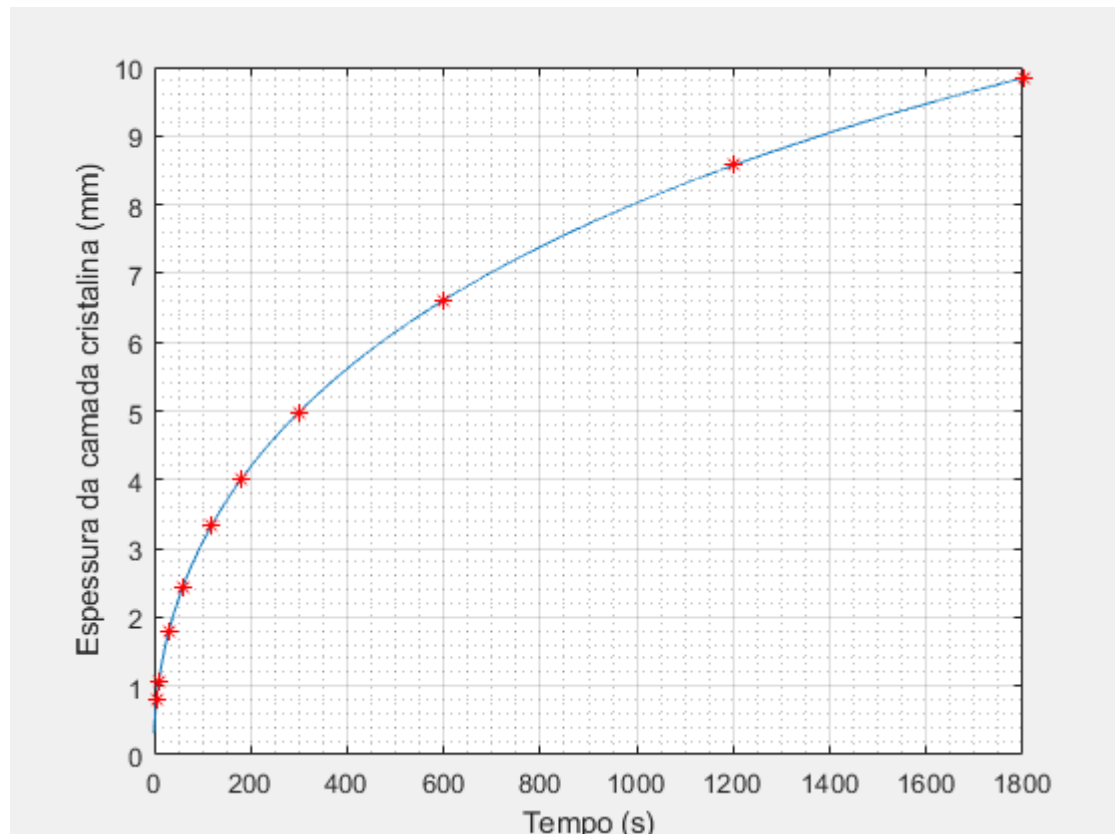


Figura 15 - Evolução da espessura da camada cristalina ao redor do dedo frio ao longo do tempo

Por meio das figuras geradas, importantes conclusões acerca do experimento podem ser tiradas, comprovando algumas hipóteses formuladas previamente ao experimento.

Como por exemplo, por meio da figura 10, é possível observar que o calor trocado da superfície de cristalização até o fluído de resfriamento diminui à medida que a espessura da camada cristalina aumenta. Isto é decorrente de um aumento na resistência térmica na própria camada, como pode ser observado na figura 13, pelo aumento da resistência em “Condução MMF sólido”.

Contudo, uma vez que a temperatura de cristalização se mantém a mesma (propriedade física do MMF) e a temperatura do fundido é forçadamente mantida igual, o gradiente de temperatura entre o fundido e a superfície de cristalização continua o mesmo. Logo, para se manter o equilíbrio termodinâmico no sistema, a taxa de calor trocada entre o fundido e o sólido cristalino evolui ao longo do tempo (conforme figura 11) por conta de uma queda na resistência à convecção térmica no MMF fundido (conforme figura 13).

Além destes pontos citados, o dado mais importante a ser retirado da análise dos gráficos é a evolução da espessura da camada de MMF cristalizado, representada pela figura 15. Alguns pontos arbitrariamente selecionados são destacados (em “X” vermelho) e posteriormente comparados com os dados experimentais coletados. Então, é feita uma análise para determinar quão próximo o modelo está da realidade.

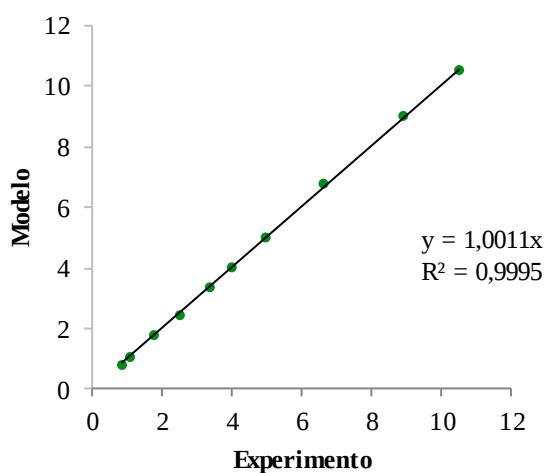


Figura 16 - Comparação dos dados calculados pelo modelo com os experimentais

No gráfico disposto na figura 10, são comparados os dados entregues pelo modelo com aqueles coletados experimentalmente. A qualidade de precisão do modelo é avaliada pela proximidade que o valor do R^2 está do valor 1, além do quão próximo o coeficiente angular da reta está do valor 1.

Lembrando que a condutividade térmica da parafina ainda é um parâmetro alterável do modelo, assim, este valor foi testado de forma a se obter valores cada vez melhores para o R^2 e para o coeficiente angular da reta. Quando se encontrava o melhor valor possível, se era estabelecido que aquela condutividade térmica para a parafina utilizada era a correta naquelas condições, e a qualidade do modelo pode ser avaliada e estudada a partir desta condutividade medida, e o quão próximo ela está do esperado.

4.4 Adaptações realizadas

A partir desta versão do modelo descrita até o momento, algumas alterações foram solicitadas, de modo a aprimorá-lo.

Foram elas:

- Buscar correlações para o número de Nusselt que se adaptassem melhor ao problema em questão;
- Modelar diferentes áreas da superfície cristalizada (uma vez que elas apresentavam crescimento distinto);
- Estabelecer um gradiente de temperaturas para o seio do MMF fundido, dado que estas temperaturas variavam ao longo do comprimento do dedo frio.

4.4.1 Novas correlações para o número de Nusselt

A princípio, somente a correlação utilizada em placas planas havia sido testada no problema em questão. Assim, foi requisitada uma pesquisa mais extensa a respeito de coeficiente convectivos, procurando correlações que se aproximassem mais do experimento.

Desta forma, duas novas correlações foram encontradas e testadas.

Abaixo, as 3 correlações citadas. A primeira foi a testada em momento anterior, sendo as duas seguintes introduzidas somente agora no programa.

$$1. \quad Nu_c = 0,59Ra^{0,25};$$

$$2. \quad Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ra.Pr}{5.(20+21.Pr)} \right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr} \right];$$

$$3. \quad Nu_c = 0,0674[Ra.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}.$$

Todas as análises a respeito destas equações e o porque da escolha delas podem ser verificadas na seção 2.6 deste relatório.

4.4.2 Introdução de diferentes áreas da superfície cristalina no modelo

Ao longo da coleta de resultados experimentais, notou-se um crescimento diferente da camada cristalina em determinadas áreas da superfície do dedo frio. A figura 17 abaixo, por exemplo, mostra o resultado observado ao fim de um experimento.

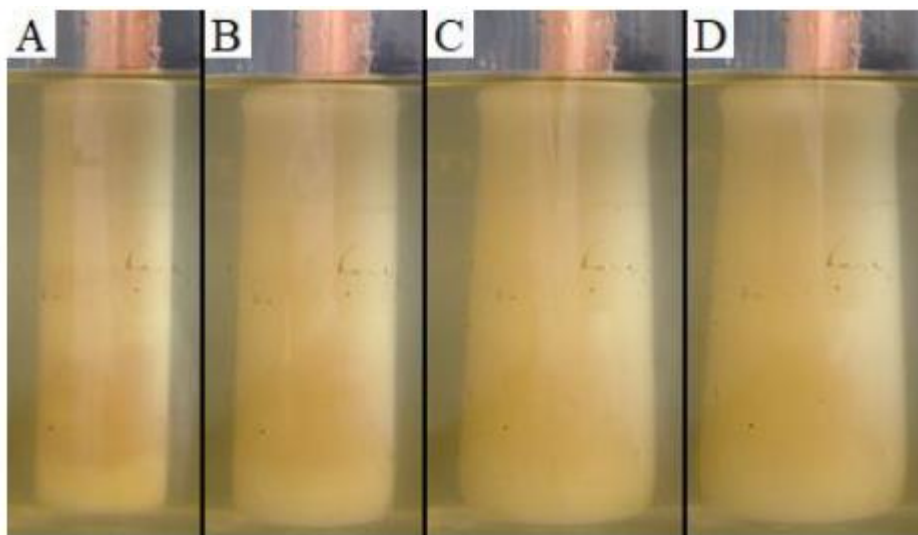


Figura 17 - Crescimento da camada de MMF cristalizado em torno do dedo frio¹⁸

Percebe-se que, ao fim dos 30 minutos, a região inferior sofreu um processo de cristalização mais intenso do que a superior. Isto ocorre devido à convecção natural no MMF fundido, onde, por diferença de densidade, o fluido levemente mais quente realiza um movimento de subida e o levemente mais frio realiza um movimento de descida, provocando, assim, uma temperatura mais baixa na região inferior, e uma mais elevada na região superior.

Logo, estando mais fria, o processo de cristalização é maior na região inferior devido a um maior gradiente de temperatura (“força motriz” da transferência de calor).

Com isto, fez-se necessário um estudo separado para cada uma das áreas. Desta forma, o dedo frio foi dividido da seguinte maneira:

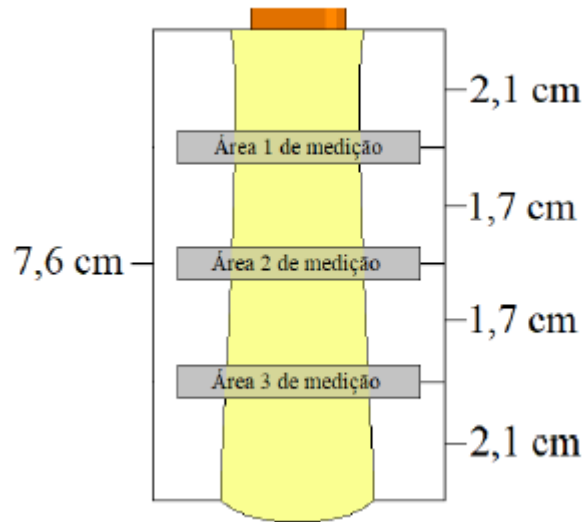


Figura 18 - Indicação das áreas estudadas no MMF cristalizado¹⁸

Para tal, foi necessária a implementação de 3 processos iterativos no programa, um para cada área, porém utilizando um mesmo contador de tempo.

A figura 13, abaixo, demonstra os novos gráficos retornados pelo programa.

Na figura 14, pode-se observar um gráfico com as respostas do programa para as 3 áreas para um dado valor de condutividade térmica e os resultados experimentais para as mesmas condições.

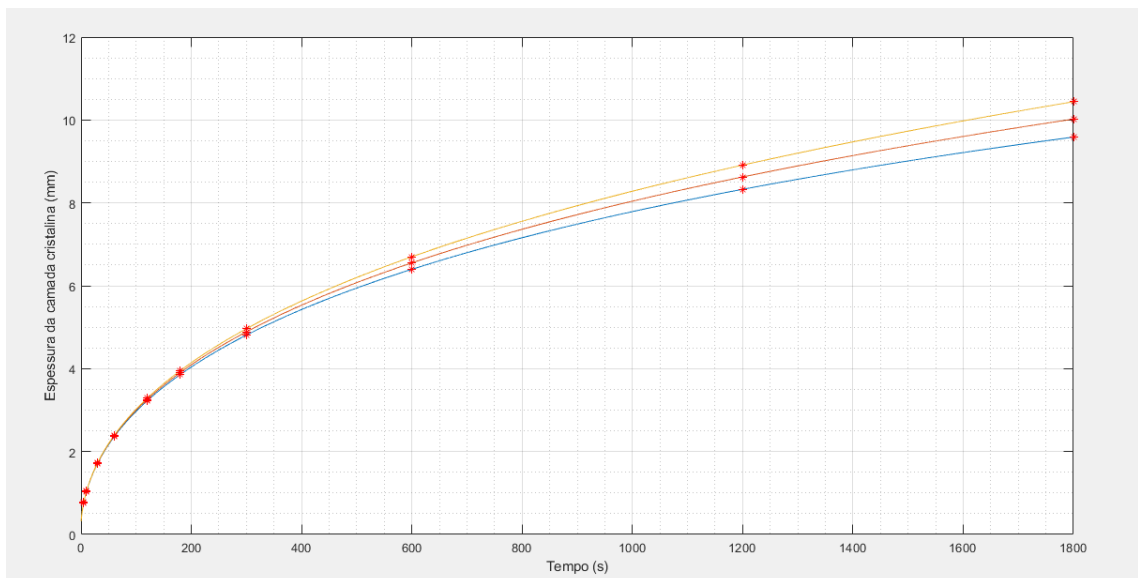


Figura 19 - Evolução da camada cristalina para as 3 áreas estudadas através do MATLAB

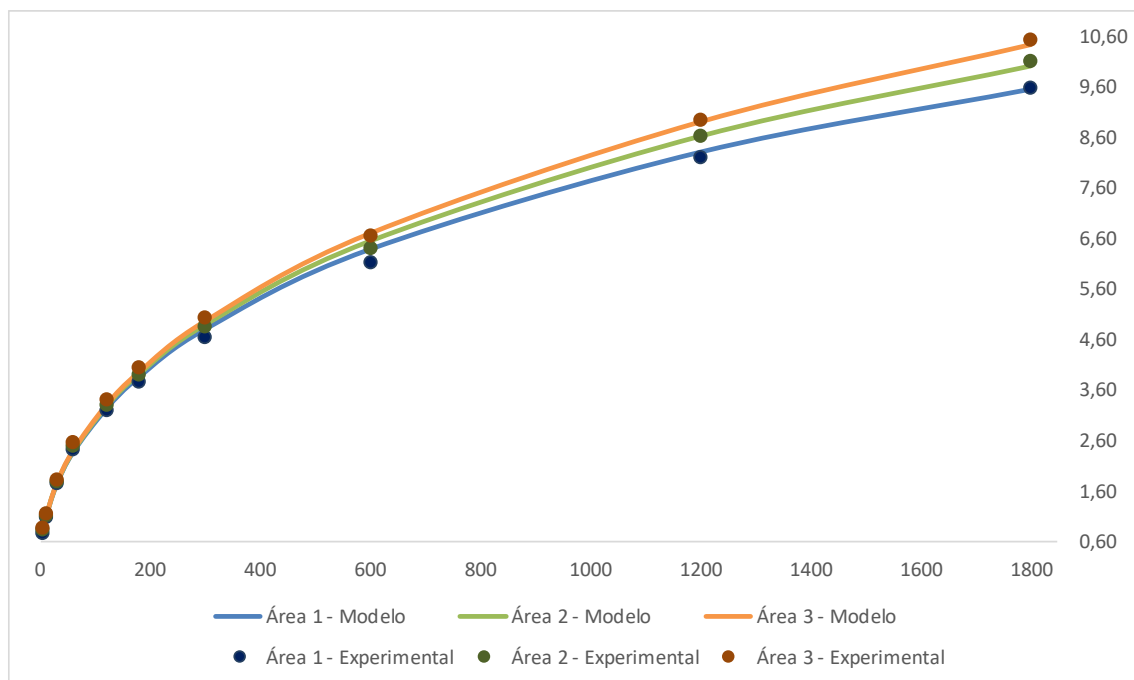


Figura 20 - Evolução da camada cristalina para as 3 áreas com dados experimentais e calculados pelo programa

Desta forma, tornou-se possível o estudo concomitante da evolução da camada cristalina para as 3 áreas distintas.

Abaixo uma tabela resumindo todos os resultados coletados.

	Área 1		Área 2		Área 3	
t (s)	Experimental	Programa	Experimental	Programa	Experimental	Programa
5	0,75	0,77	0,80	0,77	0,84	0,77
10	1,05	1,04	1,09	1,04	1,13	1,04
30	1,72	1,71	1,76	1,72	1,81	1,73
60	2,38	2,36	2,47	2,37	2,52	2,39
120	3,19	3,22	3,28	3,26	3,40	3,29
180	3,74	3,86	3,89	3,91	4,02	3,95
300	4,64	4,81	4,85	4,89	5,01	4,96
600	6,12	6,40	6,38	6,55	6,63	6,70
1200	8,20	8,33	8,60	8,63	8,95	8,91
1800	9,58	9,58	10,09	10,02	10,53	10,44

Tabela 7 – Resultados coletados para o experimento 10°C – 55°C

4.4.3 Gradiente de temperaturas de bulk (ou de película)

A princípio, tentou-se estabelecer um gradiente de temperatura para cada área. Isto é, elas iniciariam sob a mesma temperatura, contudo iriam gradativamente modificando essa, com a área 1 (superior) aumentando de temperatura e a área 3 (inferior) diminuindo.

Contudo, ao realizar testes no programa, foi observado um distanciamento contínuo do resultado esperado. Assim, decidiu-se por adotar temperaturas diferentes em cada área, mas mantê-las constantes.

Conforme medição prévia, foi-se estabelecido o valor médio de 58°C para a parafina fundida no experimento a 60°C, e o valor de 53,4°C no experimento realizado a 55°C.

Desta forma, estipulou-se um aumento de somente 1°C para a área 1 e uma diminuição no mesmo grau para a área 3, e os resultados obtidos já foram dentro do esperado. É possível que, aumentando esta diferença ou estabelecendo um mecanismo mais confiável de variação da temperatura, os resultados apresentados sejam ainda melhores.

Abaixo, na tabela 6, pode-se observar todas as temperaturas utilizadas.

Temperaturas de bulk (°C)		
Áreas	Experimento 55°C	Experimento 60°C
Área 1	54,4	59
Área 2	53,4	58
Área 3	52,4	57

Tabela 8 - Temperaturas de bulk (ou de película) utilizadas no programa em MATLAB

As medições foram realizadas previamente, utilizando um termopar Instrutherm TH-096 com sensor tipo K macho Instrutherm S-03K (precisão de 0,1°C).

5. Resultados e Discussão

De modo a se analisar fielmente a veracidade do modelo e estudar o fenômeno da cristalização da parafina, diversas estratégias foram utilizadas, gerando uma série de resultados diferentes.

Basicamente, três correlações diferentes foram testadas para o número de Nusselt que rege o coeficiente convectivo na parafina fundida. São elas:

$$4. Nu_c = 0,59Ral^{0,25};$$

$$5. Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)} \right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr} \right];$$

$$6. Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}.$$

De forma a facilitar a compreensão, será convencionado a correlação

$Nu_c = 0,59Ral^{0,25}$ como **primeiro caso**, $Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)} \right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr} \right]$ como **segundo caso** e $Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$ como **terceiro caso**.

Para cada uma delas, o programa foi testado com diferentes valores de condutividade térmica para a parafina, de modo a encontrar o valor correto nas condições selecionadas.

Além disso, 4 condições diferentes foram testadas. O fluido de resfriamento foi testado a 10°C e a 20°C, e o MMF fundido a 55°C e a 60°C, gerando assim 4 combinações diferentes (10-55, 10-60, 20-55, 20-60).

Abaixo, serão apresentados todos os resultados encontrados, em cada uma das 4 condições estudadas, para todas as correlações utilizadas. Serão apresentados o grau de confiança dos resultados e a condutividade térmica encontrada em cada caso. E, ao fim, uma discussão do que se foi apresentado.

Em todas as situações a área 2 foi utilizada para decidir qual a melhor condutividade térmica possível a ser aplicada, e, então, esta foi utilizada nas demais áreas, constatando se o valor retornado era aceitável ou se estava muito fora do observado experimentalmente.

5.1 Experimento com fluido a 10°C e MMF fundido a 60°C

5.1.1 Primeiro Caso

Primeiramente, para a correlação $Nu_c = 0,59Ra^{0,25}$, o seguinte resultado foi encontrado.

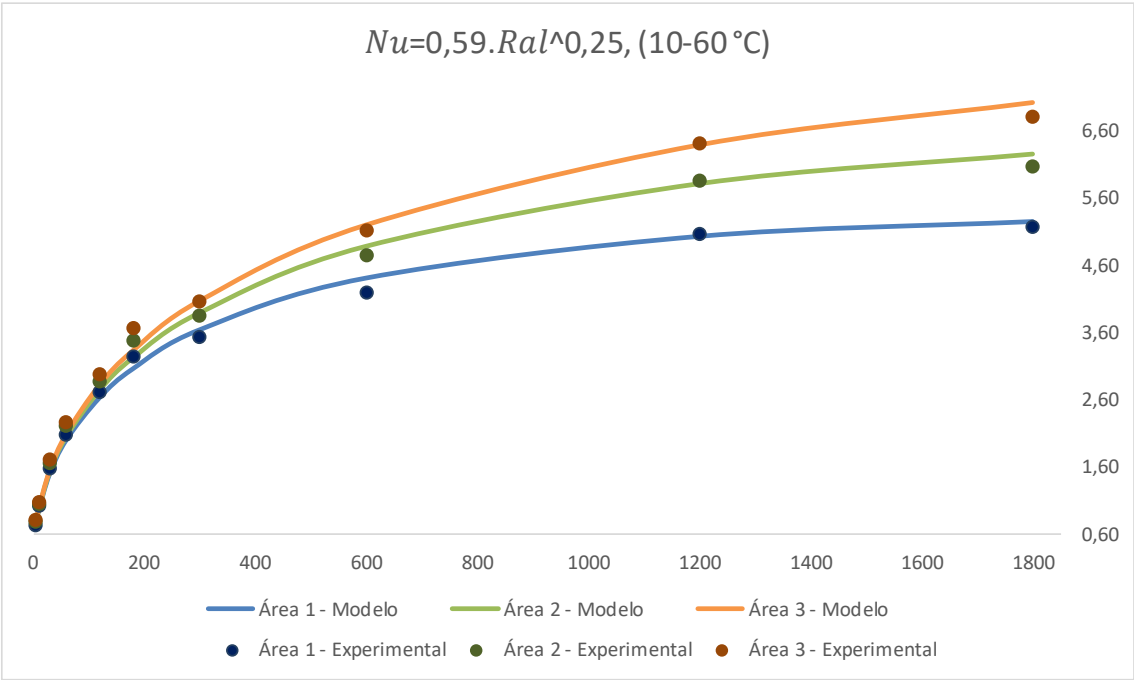


Figura 21 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-60 °C para a primeira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina sólida neste caso foi de **0,235**.

Com a seguinte precisão:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9951	0,9949	0,9946
Coeficiente Angular da Reta	1,0082	1,0021	0,9996

5.1.2 Segundo Caso

Agora, para o segundo caso, utilizando a correlação

$$Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right],$$
 foram observados os seguintes resultados:

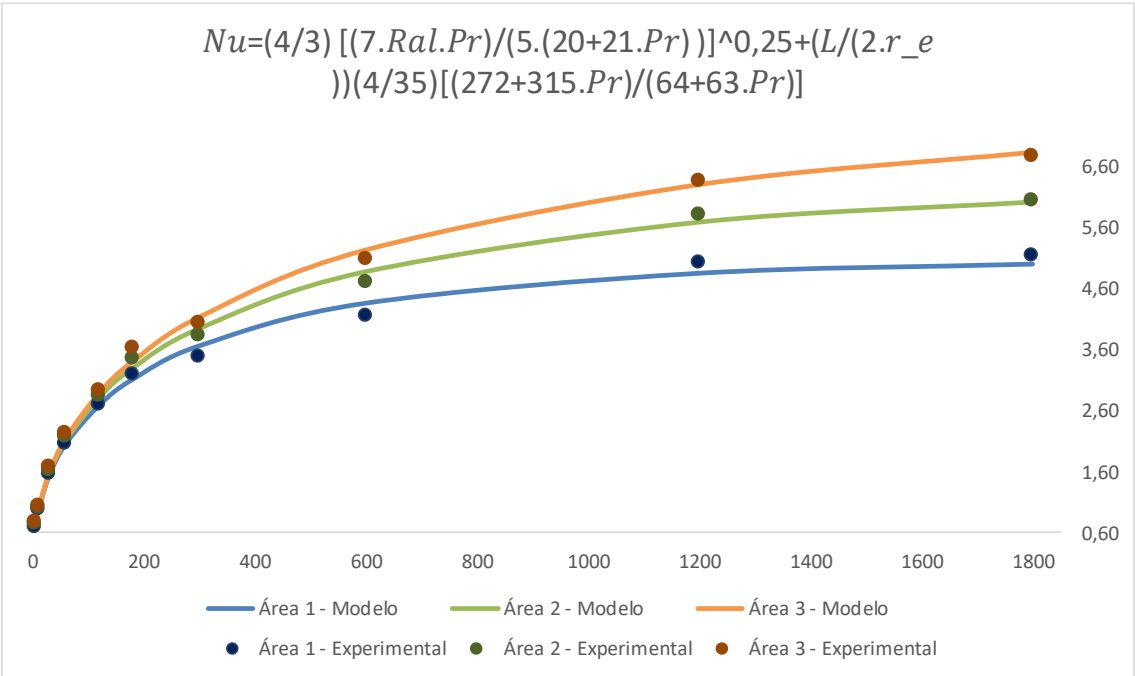


Figura 22 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-60 °C para a segunda correlação

Sendo utilizada uma condutividade térmica para a parafina cristalizada de 0,260.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9944	0,9971	0,9973
Coeficiente Angular da Reta	0,9917	0,9944	0,9991

5.1.3 Terceiro Caso

Finalmente, para o terceiro caso, os seguintes resultados puderam ser observados, com a correlação $Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$.

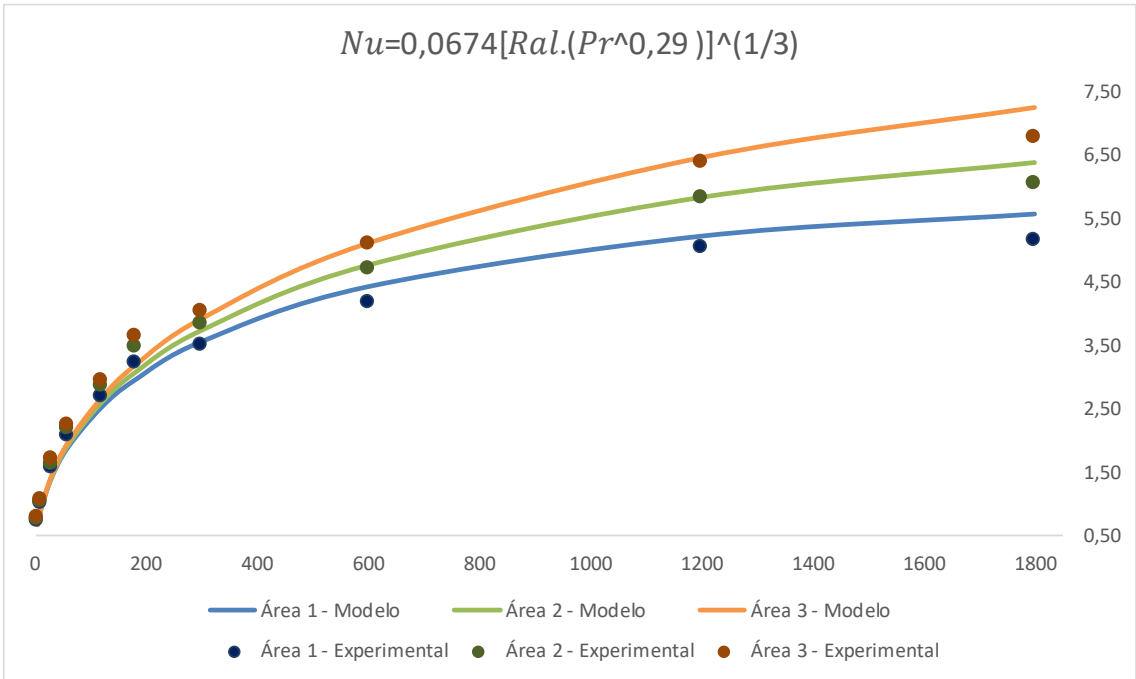


Figura 23 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-60 °C para a terceira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina cristalizada foi de **0,200**.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R^2	0,985	0,9873	0,9854
Coefficiente Angular da Reta	1,0212	0,991	0,996

Pode-se observar que, para estas condições, as duas primeiras correlações apresentaram resultados mais confiáveis em termos de R^2 e coeficiente angular. De qualquer forma, em todos os casos, valores aceitáveis foram apresentados. A faixa de valores para a condutividade térmica foi de **0,2-0,26**, sendo o maior valor encontrado no segundo caso e o menor, no terceiro.

5.2 Experimento com fluido a 20°C e MMF fundido a 60°C

5.2.1 Primeiro Caso

Neste segundo experimento, usando a correlação $Nu_c = 0,59Ra^{0,25}$, os seguintes resultados foram encontrados.

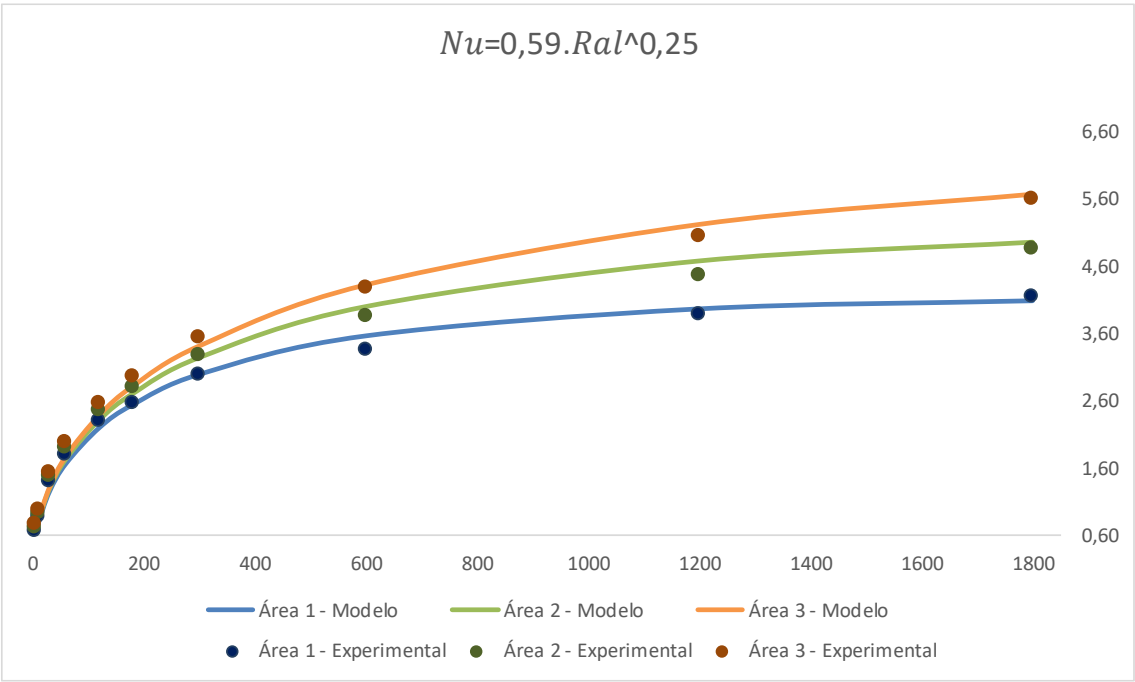


Figura 24 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-60 °C para a primeira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina sólida neste caso foi de **0,233**.

Com a seguinte precisão:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9929	0,9911	0,9916
Coeficiente Angular da Reta	0,9992	1,0054	0,9916

5.2.2 Segundo Caso

Agora, utilizando a correlação

$$Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right],$$
 pode-se observar as seguintes informações para o segundo caso:

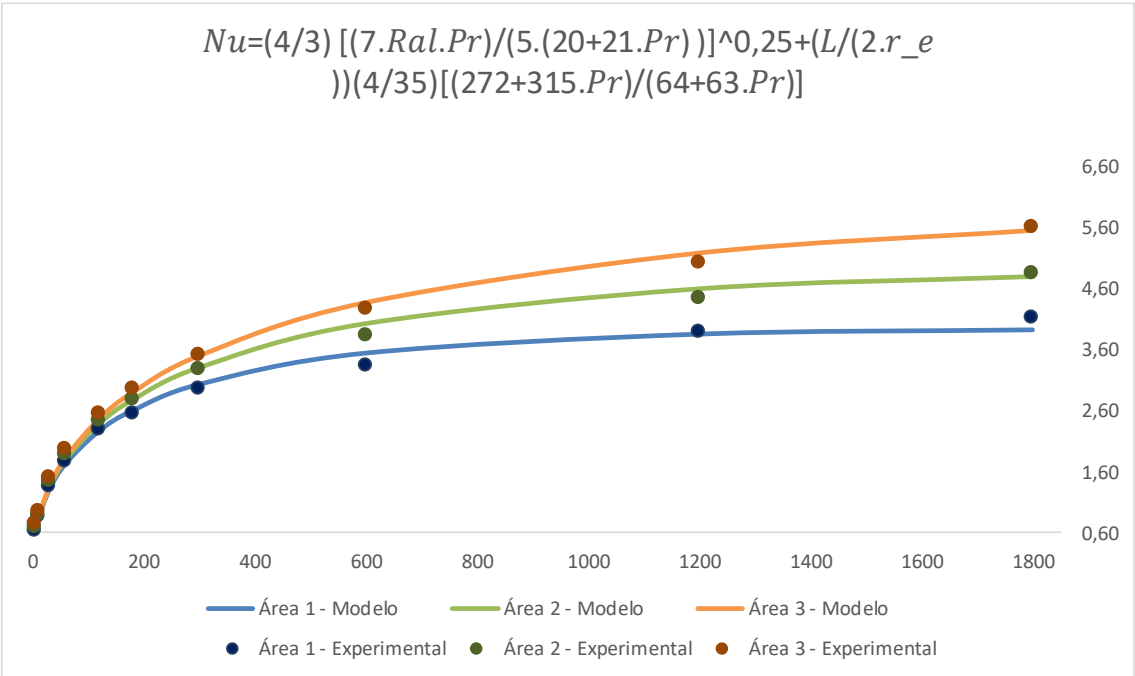


Figura 25 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-60 °C para a segunda correlação

Sendo utilizada uma condutividade térmica para a parafina cristalizada de **0,263**.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,993	0,9952	0,9958
Coeficiente Angular da Reta	0,9927	1,0045	0,9981

5.2.3 Terceiro Caso

Já para o terceiro caso, novamente, o valor da condutividade foi mais baixo do que os observados anteriormente.

Os resultados apresentados com a correlação $Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{1/3}$ são os dispostos a seguir

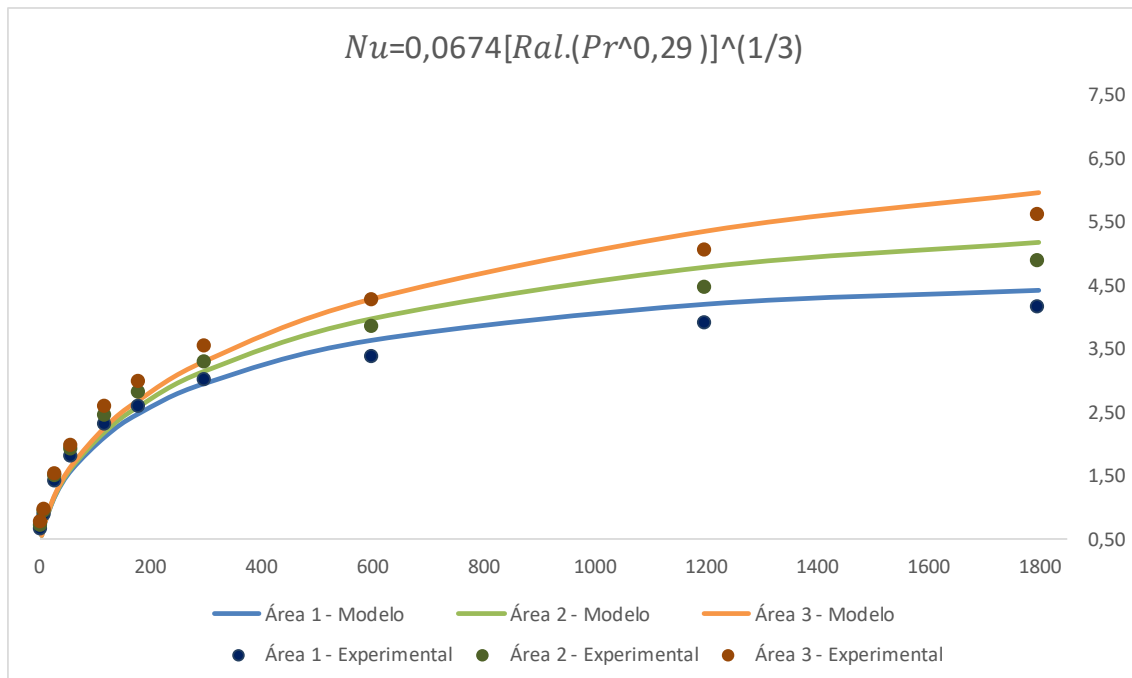


Figura 26 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-60 °C para a terceira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina cristalizada foi de **0,20**.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9798	0,9791	0,9787
Coeficiente Angular da Reta	1,0274	1,0071	1,0021

Assim como atestado anteriormente, a ultima correlação foi a menos adequada para as condições estudadas. Por conta disso, é válido dizer que, para uma temperatura de fundido de 60°C, as duas primeiras correlações se demonstraram mais confiáveis e apresentaram resultados mais próximos.

A faixa de condutividade térmica ficou entre 0,2 e 0,263, com, novamente, o menor valor aparecendo no terceiro caso e o maior no segundo.

5.3 Experimento com fluido a 20°C e MMF fundido a 55°C

5.3.1 Primeiro Caso

Com a mudança brusca na temperatura de bulk utilizada no experimento, será possível verificar um aumento considerável nas condutividades térmicas.

Para a correlação $Nu_c = 0,59Ra^{0,25}$, os seguintes resultados foram encontrados.

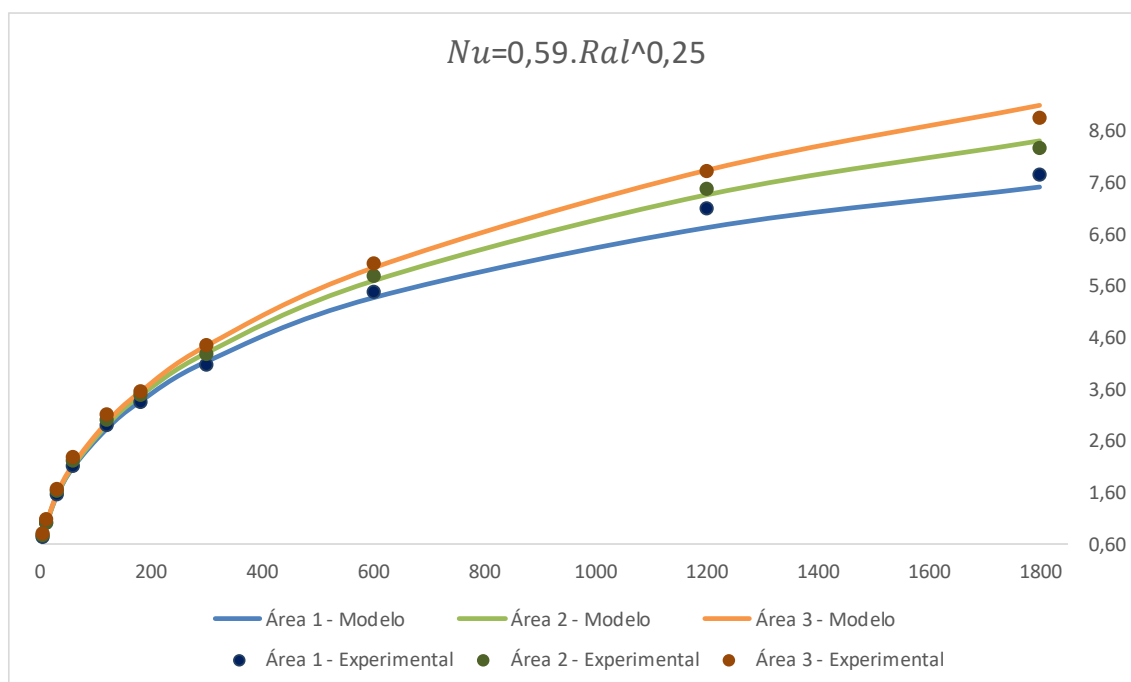


Figura 27 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-55 °C para a primeira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina sólida neste caso foi de **0,313**.

Com a seguinte precisão:

	Área 1	Área 2	Área 3
R^2	0,9984	0,999	0,9984
Coeficiente Angular da Reta	0,9789	1,0026	1,0074

5.3.2 Segundo Caso

Agora, utilizando a correlação

$$Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right], \text{ temos:}$$

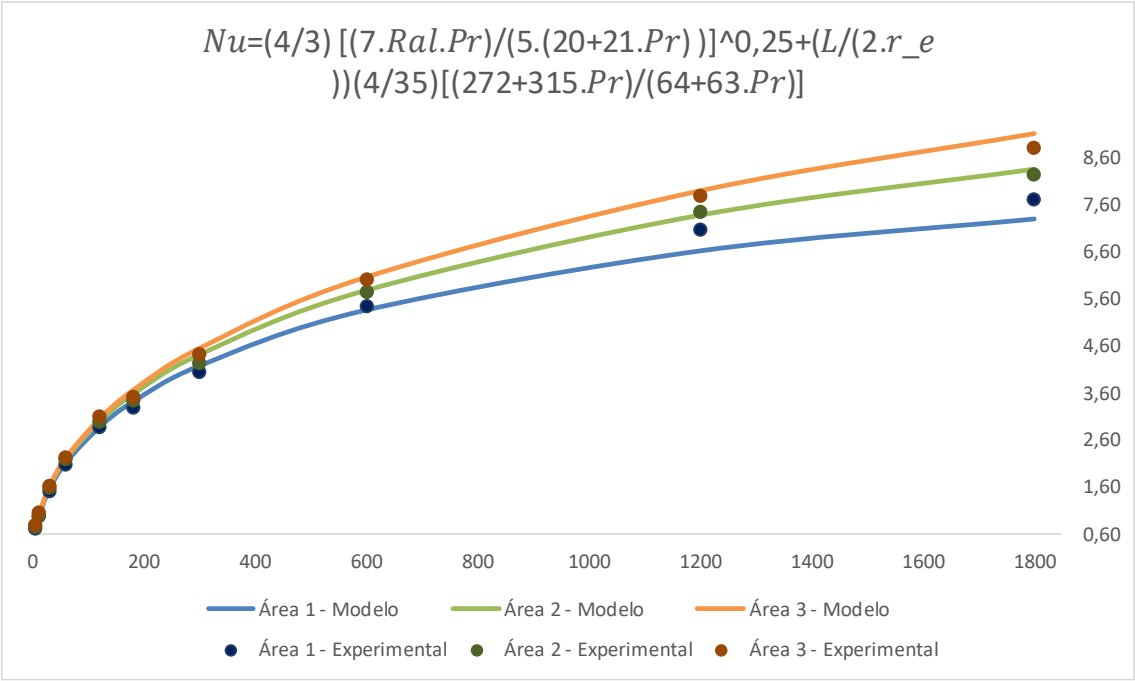


Figura 28 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-55 °C para a segunda correlação

Sendo utilizada uma condutividade térmica para a parafina cristalizada de **0,3375**.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R²	0,9954	0,9992	0,9992
Coeficiente Angular da Reta	0,9721	1,0064	1,019

5.3.3 Terceiro Caso

Para o terceiro caso, novamente pode-se observar um crescimento no valor da condutividade observada para as outras condições utilizando esta mesma correlação. Contudo, como anteriormente esta correlação apresentava valores de condutividade muito baixos, agora, os novos valores se encontram na faixa esperada se comparado com a literatura.

Abaixo, os resultados apresentados com a correlação $Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$.

esta

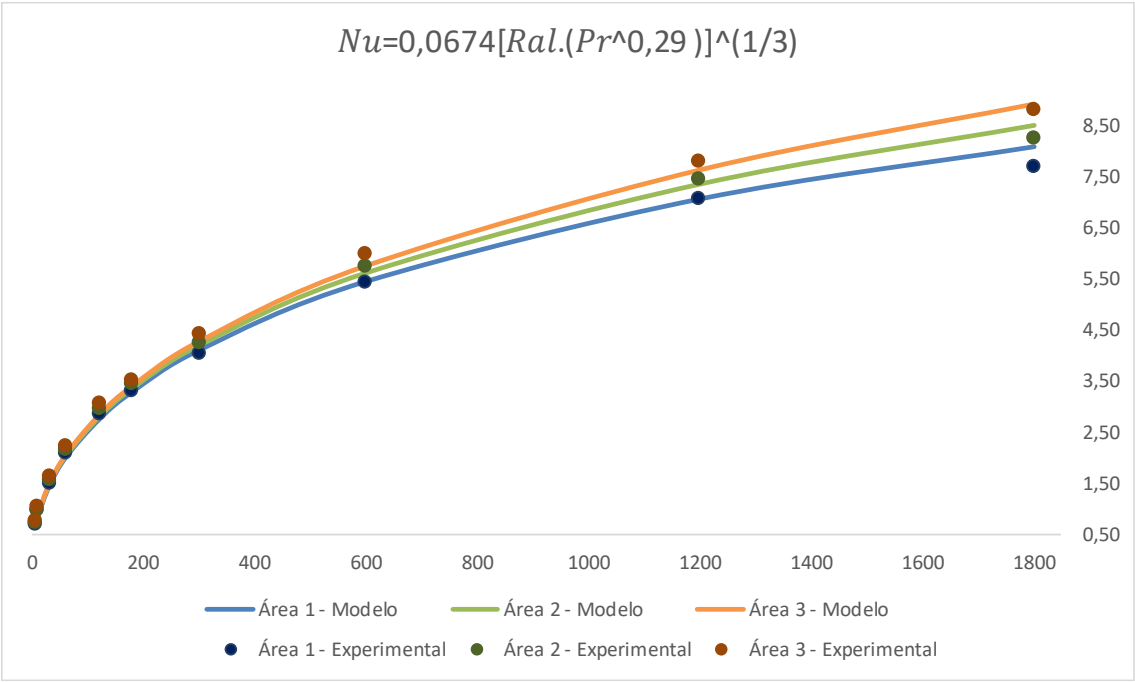


Figura 29 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 20-55 °C para a terceira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina cristalizada foi de **0,28**.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9977	0,9972	0,9972
Coeficiente Angular da Reta	1,0121	0,9921	0,9773

Nesta nova série de experimentos, foi possível observar uma mudança considerável na faixa de valores de condutividade térmica para a parafina cristalizada, que subiu muito e passou a ser **0,28-0,3375**, com novamente o segundo caso apresentando a condutividade mais alta e o terceiro a mais baixa. Contudo, por conta disto, agora é o terceiro caso que apresenta um valor dentro da faixa esperada.

5.4 Experimento com fluido a 10°C e MMF fundido a 55°C

5.4.1 Primeiro Caso

Novamente, será possível constatar a mudança brusca observada nas condutividades, conforme comentado no experimento 5.3.

Para a correlação $Nu_c = 0,59Ra^{0,25}$, os seguintes resultados foram encontrados.

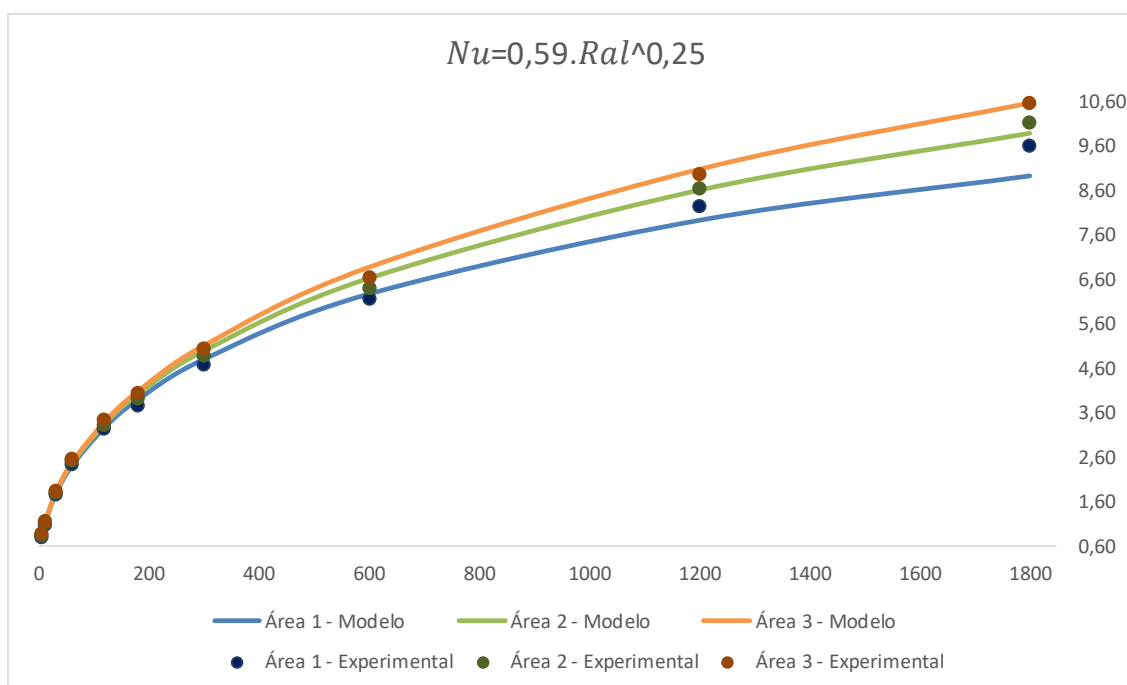


Figura 30 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-55 °C para a primeira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina sólida neste caso foi de **0,305**.

Com a seguinte precisão:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9937	0,9984	0,9995
Coeficiente Angular da Reta	0,9787	1,0029	1,0119

5.4.2 Segundo Caso

Para o segundo caso, utilizando a correlação

$$Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)} \right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr} \right], \text{ temos:}$$

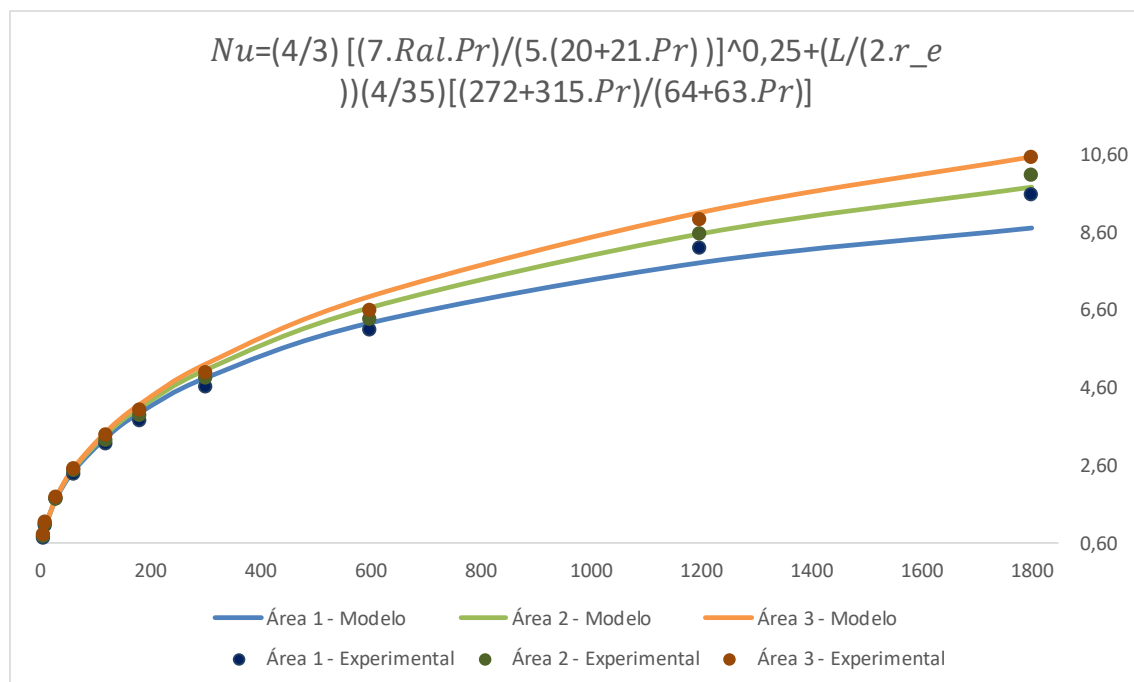


Figura 31 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-55 °C para a segunda correlação

Sendo utilizada uma condutividade térmica para a parafina cristalizada de 0,325.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9883	0,9966	0,999
Coeficiente Angular da Reta	0,9689	1,0032	1,0197

5.4.3 Terceiro Caso

Para o terceiro caso, a tendência se confirma pela última vez, com ele sendo a menor condutividade dentro do mesmo experimento.

Porém, concomitante a isto, o valor encontrado está dentro da faixa esperada, dado que para a temperatura de bulk de 55°C, as duas primeiras correlações apresentaram valores consideravelmente acima do esperado.

Abaixo, os resultados encontrados com a correlação $Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{1/3}$.

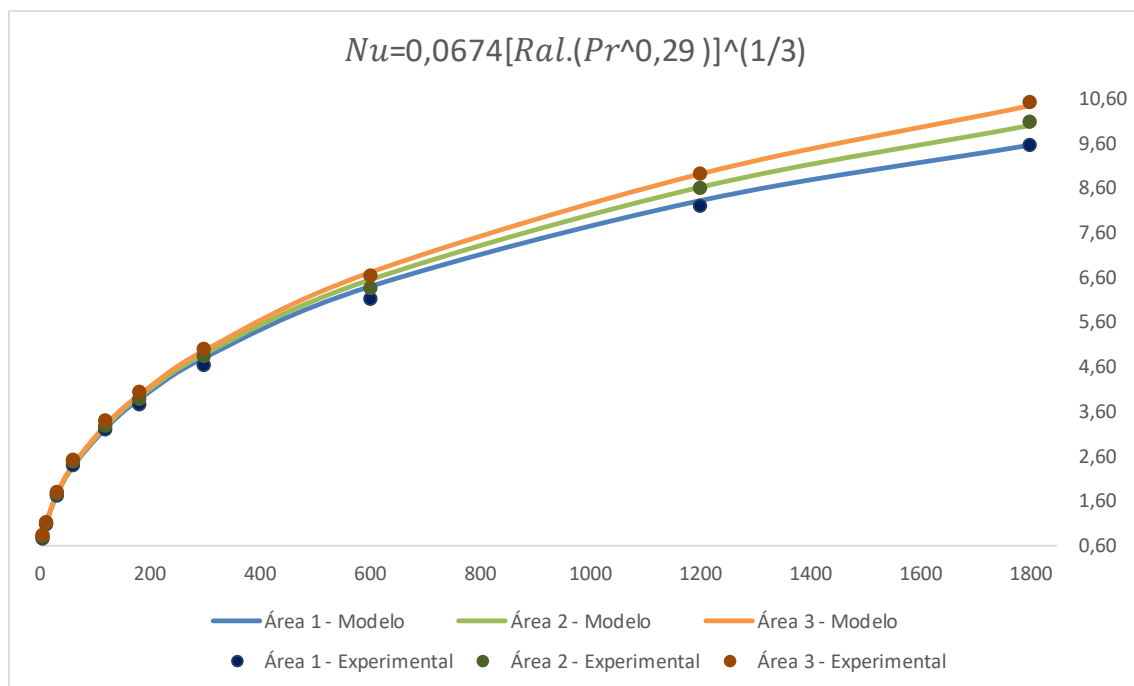


Figura 32 - Crescimento da espessura de parafina cristalizada no experimento 10-55 °C para a terceira correlação

A condutividade térmica utilizada para a parafina cristalizada foi de **0,28**.

E a precisão encontrada nos resultados foi a seguinte:

	Área 1	Área 2	Área 3
R ²	0,9991	0,9994	0,9995
Coeficiente Angular da Reta	1,0162	1,0018	1,0011

Pode-se observar uma correlação muito boa para estes experimentos com a terceira equação usada. Além disso, os valores de condutividade em um geral abaixaram, seguindo o mesmo padrão de a segunda equação apresentar o maior e a terceira o menor.

Estes fenômenos suscitam uma discussão a respeito das correlações usadas para o número de Nusselt, de modo que a correta escolha desta é fundamental para determinar qual modelagem está correta e, especificamente para os experimentos realizados, quais valores de condutividade para o MMF sólido estão mais próximos do real.

5.5 Discussão dos Resultados

A primeira observação a ser retirada dos resultados apresentados é a elevada influência que a temperatura de bulk e a correlação escolhida tem no resultado final observado.

Desta forma, a precisão da escolha da condutividade correta fica de certa forma questionável, uma vez que temos 3 variáveis passíveis de mudança de modo a tornar o modelo mais ou menos adequado:

- Temperatura de bulk;
- Correlação escolhida;
- Condutividade térmica da parafina sólida (parâmetro do modelo).

A temperatura média para o MMF fundido foi medida durante o experimento, adotando-se uma variação de 1°C para a região superior e 1°C para a região inferior (que fica mais quente e mais fria, respectivamente).

As correlações foram estudadas e testadas uma após a outra.

E a melhor condutividade foi anotada para cada experimento.

Assim, torna-se possível uma análise comparativa entre os resultados obtidos em cada caso, mas a precisão de qual está mais correto é extremamente delicada. Faz-se necessário a medição experimental da condutividade para, com isso, conseguir afirmar com certeza qual correlação entrega um resultado mais fiel (em cada caso, isto pode variar), qual a diferença de temperatura correta a

ser empregada e, enfim, ter um atestado real de veracidade e funcionamento do modelo reproduzido.

Abaixo, na tabela e na figura, podemos ver uma comparação entre as condutividades obtidas caso a caso.

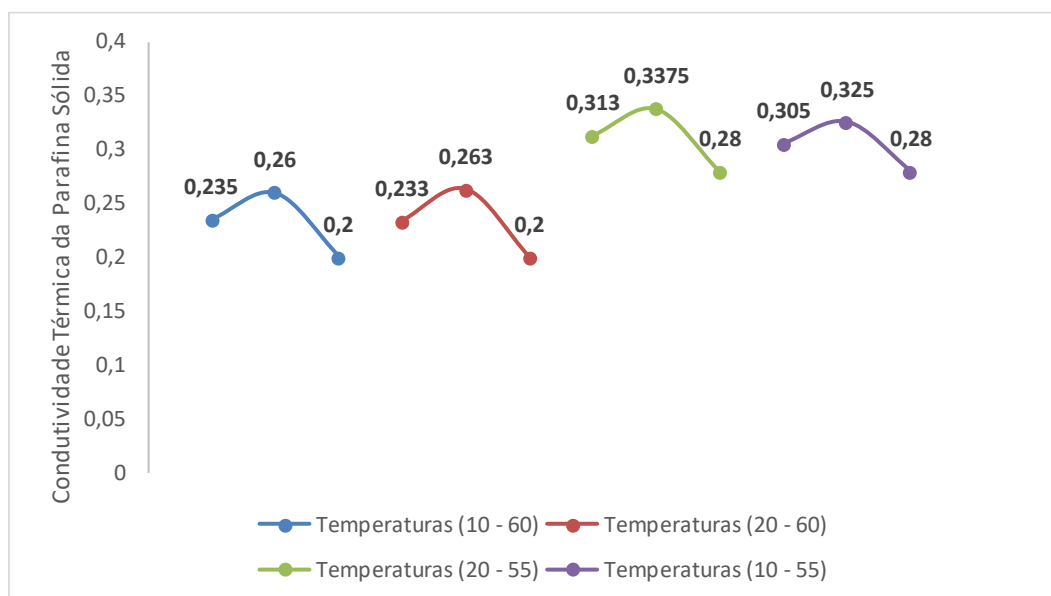


Figura 33 - Condutividades Térmicas encontradas para a Parafina solidificada

No gráfico, para cada conjunto de condutividades de uma mesma temperatura, o ponto mais a esquerda representa aquele calculado pela correlação do caso 1 ($Nu_c = 0,59Ral^{0,25}$), e o mais a direita pela do caso 3 ($Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$), sendo a do meio logicamente calculada pelo caso 2 ($Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right)\left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right)\left(\frac{4}{35}\right)\left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right]$). Na tabela 9 abaixo a visualização desta organização fica mais clara:

Temperaturas	Correlação	Condutividade
(10 – 60)	$Nu_c = 0,59Ral^{0,25}$	0,235
	$(Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right])$	0,26
	$Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$	0,2
(20 – 60)	$Nu_c = 0,59Ral^{0,25}$	0,233
	$(Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right])$	0,263
	$Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$	0,2
(20 – 55)	$Nu_c = 0,59Ral^{0,25}$	0,313
	$(Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right])$	0,3375
	$Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$	0,28
(10 – 55)	$Nu_c = 0,59Ral^{0,25}$	0,305
	$(Nu_c = \left(\frac{4}{3}\right) \left[\frac{7.Ral.Pr}{5.(20+21.Pr)}\right]^{0,25} + \left(\frac{L}{2.r_e}\right) \left(\frac{4}{35}\right) \left[\frac{272+315.Pr}{64+63.Pr}\right])$	0,325
	$Nu_c = 0,0674[Ral.(Pr^{0,29})]^{\frac{1}{3}}$	0,28

Tabela 9 - Condutividades Térmicas encontradas em cada caso

Analisando os valores encontrados, algumas tendências podem ser observadas.

Primeiramente, a temperatura do fluido de resfriamento influencia muito pouco no processo, sendo a variação das condutividades muito baixa quando somente este fator é alterado.

Já a temperatura de bulk influencia diretamente no resultado. Quando o MMF é mantido a uma temperatura de 60°C, sua condutividade na forma sólida é consideravelmente menor em relação a quando mantido a uma temperatura

de 55°C. Independentemente da correlação escolhida, esta variação de condutividade em relação a temperatura foi observada e em graus similares.

Já entre as correlações, todas apresentaram o mesmo padrão em relação as condições, isto é, sempre a mesma correlação (a terceira) apresentava o menor valor de condutividade independente da situação, assim como o maior valor também foi sempre obtido utilizando a mesma correlação (a segunda).

Isto levanta uma discussão fundamental para entender corretamente o fenômeno. A parafina realmente sofre mudanças bruscas de condutividade ao solidificar, ou a situação muda a ponto de se fazer necessário o uso de outra correlação?

A maior mudança que poderia ocorrer de uma situação para a outra se daria em termos do número de Rayleigh e de Prandtl, que são fatores necessários para cálculo do coeficiente convectivo do MMF fundido (único parâmetro que muda entre as situações, uma vez que a convecção no fluido frio e a condução no dedo frio se mantêm iguais).

Nas tabelas 10 a 12, abaixo, um comparativo destes valores em cada situação, no início e no final.

Área 1			
Temperaturas	Momento	Número de Rayleigh ($\times 10^7$)	Número de Prandtl
10 - 60	Início	4,985	155,9
	Fim	1,069	78,2
20 - 60	Início	3,667	126,9
	Fim	1,069	78,2
20 - 55	Início	3,333	139,2
	Fim	0,607	84,0
10 - 55	Início	4,764	172,1
	Fim	0,607	84,0

Tabela 10 - Variação dos números de Rayleigh e Prandtl para a área 1

Área 2			
Temperaturas	Momento	Número de Rayleigh ($\times 10^8$)	Número de Prandtl
10 - 60	Início	2,925	159,2
	Fim	0,573	79,4
20 - 60	Início	2,128	129,5
	Fim	0,572	79,4
20 - 55	Início	1,932	142,1
	Fim	0,302	85,4
10 - 55	Início	2,795	175,9
	Fim	0,302	85,4

Tabela 11 - Variação dos números de Rayleigh e Prandtl para a área 2

Área 3			
Temperaturas	Momento	Número de Rayleigh ($\times 10^8$)	Número de Prandtl
10 - 60	Início	8,781	162,7
	Fim	1,554	80,7
20 - 60	Início	6,323	132,1
	Fim	1,554	80,7
20 - 55	Início	5,732	145,12
	Fim	0,744	86,7
10 - 55	Início	8,393	179,8
	Fim	0,744	86,7

Tabela 12 - Variação dos números de Rayleigh e Prandtl para a área 3

Percebe-se uma variação considerável nos fatores observados a depender das condições trabalhadas, modificando, inclusive, a ordem de grandeza em certos casos. Isto poderia provocar a mudança da correlação ideal a ser usada em cada experimento, por exemplo.

Outro fator gerador de erro é a mudança estrutural que a camada cristalina sofre no decorrer do experimento. Embora comece como um cilindro fino finito, devido ao fenômeno de cada área sofrer um crescimento diferente, a estrutura vai constantemente se aproximando do formato de um cone, o que certamente reflete em mais incertezas experimentais.

Desta forma, conforme mencionado anteriormente, fica muito difícil precisar e afirmar qual condutividade está mais correta, e se a parafina realmente sofre esta mudança relevante dependendo da situação, ou se simplesmente as

condições de experimento mudam de maneira que uma nova correlação deva ser usada, recebendo um resultado mais próximo do anterior, ou não.

Caso seja possível uma determinação experimental desta condutividade, torna-se possível precisar quais das hipóteses listadas está mais próxima da correta.

Além disso, caso a condutividade da parafina realmente mude em cada caso, ela pode ainda sofrer modificações dentro de um mesmo experimento, dependendo da forma como ela cresce e da estrutura formada, adicionando ainda mais incertezas e fatores de erro para a modelagem matemática.

6. Conclusão

Ao final desse estudo pudemos chegar em resultados muito mais esclarecedores sobre o tema.

Um modelo matemático foi desenvolvido para prever o crescimento temporal da espessura de camada parafínica em configuração de dedo frio. As principais propriedades físicas do modelo foram determinadas experimentalmente, de forma que o único parâmetro do modelo foi a condutividade térmica da camada de parafina cristalizada. Os valores ajustados da condutividade térmica para temperaturas de fluido de resfriamento e de aquecimento de 20 e 60 °C, 20 e 55 °C, 10 e 60 °C e 10 e 55 °C, variaram consideravelmente a depender da correlação utilizada em cada caso, levantando o questionamento a respeito da veracidade de cada resultado obtido. Fato é que o modelo representa o resultado dos equacionamentos realizados aliados a parâmetros físicos obtidos experimentalmente. De modo a se determinar fielmente qual a correlação adequada para cada caso, ou se realmente a parafina sofre mudanças bruscas de condutividade, faz-se necessário um estudo mais a fundo a respeito do fenômeno, ou, ainda, uma determinação experimental da variação desta condutividade ao longo da cristalização nas diferentes condições propostas. De qualquer forma, as condutividades térmicas são similares entre as simulações 20-60 e 20-55 e, também entre as simulações 10-55 e 20-55. Esta só varia quando variada a temperatura do MMF fundido ou a correlação utilizada para cálculo do coeficiente convectivo na região entre o MMF fundido e o MMF cristalizado. A condutividade térmica foi proporcional a taxa de calor no fundido. A taxa de calor através da camada sólida não influenciou significativamente a condutividade.

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

Por último, a variação de geometria sofrida pela camada cristalina ao longo da cristalização pode também ser um fator de erro, uma vez que conforme a camada se desenvolve, a hipótese de a camada representar um cilindro fica cada vez mais falha.

7. Referências

- Sharma, Atul, et al. "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications." *Renewable and Sustainable energy reviews* 13.2 (2009): 318-345;
- Oró, E., et al. "Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications." *Applied Energy* 99 (2012): 513-533;
- Agarwal, Ashish, and R. M. Sarviya. "Characterization of commercial grade paraffin wax as latent heat storage material for solar dryers." *Materials Today: Proceedings* 4.2 (2017): 779-789;
- Stamatiou, Anastasia, et al. "Investigation of unbranched, saturated, carboxylic esters as phase change materials." *Renewable Energy* 108 (2017): 401-409;
- Maleki, Mahdi, et al. "Photo-thermal conversion structure by infiltration of paraffin in three dimensionally interconnected porous polystyrene-carbon nanotubes (PS-CNT) polyHIPE foam." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 191 (2019): 266-274;
- Campbell, D., and M. M. Qayyum. "Melt crystallization of polypropylene: effect of contact with fiber substrates.(2015)"
- Gentili, Denise O., Carlos N. Khalil, and Elizabete F. Lucas. "Avaliação de aditivos poliméricos à base de éster fosfórico como modificadores da cristalização de parafina. (2015)"
- Dos Santos, Josue da ST, Antonio C. Fernandes, and Marco Giuliatti. "Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for Brazilian crude oils." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 45.1-2 (2004): 47-60.
- Incropera, Frank P., David P. Dewitt, and Theodore L. Bergman. *Fundamentos de Transferência de Calor E de Massa*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- Kang, Gyeong-Uk, Bum-Jin Chung, and Hyoung-Jin Kim. "Natural convection heat transfer on a vertical cylinder submerged in fluids having high Prandtl number." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 79 (2014): 4-11.

Griffiths, Ezer, and A. H. Davis. "The transmission of heat by radiation and convection, Special Report No9, Food Investigation Board." Brit. Dept. of Sci. and Ind. Research, London (1922);

Eigenson, L. S. "Les lois gouvernant la transmission de la chaleur aux gaz biatomiques par les parois des cylindres verticaux dans le cas de convection naturelle." Dokl. Akad. Nauk SSSR. Vol. 26. 1940;

Touloukian, Yeram Sarkis, George Andrew Hawkins, and Max Jakob. Heat transfer by free convection from heated vertical surfaces to liquids. 1947;

Carne, J. B. "LIX. Heat loss by natural convection from vertical cylinders." The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 24.162 (1937): 634-653;

Bober, K. Natural Convection Heat Transfer from Vertical Cylinders. Diss. PhD Thesis, Poznan University of Technology, Poznan, 2006;

Le Fevre, E. J., and A. J. Ede. "Laminar free convection from the outer surface of a vertical circular cylinder." Proceedings of the 9th International Congress Applied Mechanics. Vol. 4. 1956.

BARON, SM, et al. "ESTUDO DA CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO DA PARAFINA COMO MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE."

COSTA, AB. "Estudo da cristalização e comportamento térmico de parafinas como materiais de mudança de fase".

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Barrett, Mark & McNamara, Mairtin & Hao, Hongxun & Barrett, Paul & Glennon, Brian. (2010). Supersaturation tracking for the development, optimization and control of crystallization processes. *Chemical Engineering Research & Design - CHEM ENG RES DES*. 88. 1108-1119. 10.1016/j.cherd.2010.02.010.

Anexo A – Modelo Matemático

```
%Trabalho de Conclusão de Curso
%Ivan Maltagliati Brangeli          NUSP: 9833896
%João Pedro Rodrigues e Moraes     NUSP: 9837931
%Escola Politecnica
%Universidade de Sao Paulo
%Departamento de Engenharia Química
%Abril 2019
%Programa adaptado do trabalho de Adriano Bonangelo Costa
%sob supervisão do mesmo e do Prof. Dr. Marcelo Seckler

clc
clear

%DADOS DE ENTRADA

%Experimento utilizado
T1=10;
T2=55;

%Dados contrutivos do aparato dedo frio
ri=7.05e-3; %raio interno tubo externo [m]
re=7.54e-3; %raio externo tubo externo [m]
rc=4.8e-3; %raio externo tubo interno [m]

%comprimentos ativos
L_1=42e-3; %comprimento ativo da área 1 [m]
L_2=76e-3; %comprimento ativo da área 2 [m]
L_3=110e-3; %comprimento ativo da área 3 [m]

%parametros
HD0_1=L_1/(2*re)
HD0_2=L_2/(2*re)
HD0_3=L_3/(2*re)

kd=401; %condutividade termica do material [W/m.K] Cobre Incropera

%Fluido de resfriamento
if T1==10
    Tc=10+273.15; %temperatura [K]
elseif T1==20
    Tc=20+273.15; %temperatura [K]
end
Vc=0.000089; %vazao [m3/s] Experimento
de=2*ri-2*rc; %diametro equivalente (anulo dedo frio) [m]
dc=1000; %densidade [kg/m3]
cpc=4184; %calor especifico [J/kg.K]
kc=0.6; %condutividade termica [W/m.K]
mic=0.001; %viscosidade [Pa.s]

%Propriedades do PCM
Hm=220500; %calor latente de cristalização[J/kg] 225000
Tm=47.97+273.15; %temperatura de cristalização PCM [K]
kpcm=0.21; %condutividade termica do solido [W/m-K] Experimento e
Ajuste 0.233 0,235 0,313 0,305
dps=887; %densidade do solido [kg/m3] Experimento 887
```

```

beta=0.000844; %coef. expansao volumetrica [1/K] Experimento e
cálculos

%Temperaturas de bulk
if T2==60
    Tb_1=59+273.15; %temperatura do fundido na área 1 [K]
    Tb_2=58+273.15; %temperatura do fundido na área 2 [K]
    Tb_3=57+273.15; %temperatura do fundido na área 3 [K]
elseif T2==55
    Tb_1=54.4+273.15; %temperatura do fundido na área 1 [K]
    Tb_2=53.4+273.15; %temperatura do fundido na área 2 [K]
    Tb_3=52.4+273.15; %temperatura do fundido na área 3 [K]
end

%Propriedades dependentes da temperatura (PCM liquido)
TP=[55 60 65 70]; %temperaturas [oC]
dpl=[780.2 776.9 773.6 770.4]; %densidade liquido [kg/m3] Experimento
(bastante similar com resultados de 2010 Ukrianczyk)
vpl=[0.00531 0.00473 0.00423 0.00385]; %viscosidade liquido [Pa.s]
Experimento
cpl=[2040 2050 2070 2080]; %calor especifico liquido [J/kg-C] 2010
Ukrianczyk parafina 52-54
kpl=[0.145 0.150 0.155 0.160]; %condutividade termica liquido [W/m-C]

%Horizonte de calculo
H=30; %duração do experimento [min]

%CALCULOS

%Ajuste polinomial das propriedades do MMF líquido dependentes da
temperatura
PF_dpl=polyfit(TP,dpl,3);
PF_vpl=polyfit(TP,vpl,3);
PF_cpl=polyfit(TP,cpl,3);
PF_kpl=polyfit(TP,kpl,3);
f_dpl=polyval(PF_dpl,TP);
t_dpl=table(TP',dpl',f_dpl',dpl'-
f_dpl', 'VariableNames',{'TP','dpl','Fit','FitError'});
f_vpl=polyval(PF_vpl,TP);
t_vpl=table(TP',vpl',f_vpl',vpl'-
f_vpl', 'VariableNames',{'TP','vpl','Fit','FitError'});
f_cpl=polyval(PF_cpl,TP);
t_cpl=table(TP',cpl',f_cpl',cpl'-
f_cpl', 'VariableNames',{'TP','cpl','Fit','FitError'});
f_kpl=polyval(PF_kpl,TP);
t_kpl=table(TP',kpl',f_kpl',kpl'-
f_kpl', 'VariableNames',{'TP','kpl','Fit','FitError'});
T=TP(1):1:TP(4);

%Cálculos preliminares
vc=4*Vc/(pi*de^2); %velocidade escoamento do fluido de resfriamento
[m/s]
Prc=cpc*mic/kc; %número de Prandtl do fluido de resfriamento
Rec=dc*vc*de/mic; %número de Reynolds do fluido de resfriamento
Nuc=0.023*Rec^(4/5)*Prc^0.3; %numero de Nusselt do fluido de
resfriamento
hc=Nuc*kc/de; %coeficiente convectivo do fluido de resfriamento
[W/m2.K]

%Cálculos preliminares área 1

```

```

Rt1_1=1/(hc*2*pi*ri*L_1); %resistência convecção fluido frio na área
1;
Rt2_1=log(re/ri)/(2*pi*kd*L_1); %resistencia condução parede dedo frio
na área 1;

%Cálculos preliminares área 2
Rt1_2=1/(hc*2*pi*ri*L_2); %resistência convecção fluido frio na área
2;
Rt2_2=log(re/ri)/(2*pi*kd*L_2); %resistencia condução parede dedo frio
na área 2;

%Cálculos preliminares área 3
Rt1_3=1/(hc*2*pi*ri*L_3); %resistência convecção fluido frio na área
3;
Rt2_3=log(re/ri)/(2*pi*kd*L_3); %resistencia condução parede dedo frio
na área 3;

%Inicializacao - área 1
texp=0; %anular texp na memória para nova iteração
ti=0.1; %time step [s]
rsl_1=re; %posição inicial da interface
Rt3_1=0; %anular resistencia da camada na memória para nova iteração
Tf_1=((Tc+Tb_1)/2)-273.15; % média entre a temperatura do dedo frio e
do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf_1^3+PF_dpl(2)*Tf_1^2+PF_dpl(3)*Tf_1+PF_dpl(4);
%definir a densidade do fundido
vpl=PF_vpl(1)*Tf_1^3+PF_vpl(2)*Tf_1^2+PF_vpl(3)*Tf_1+PF_vpl(4);
%definir a viscosidade do fundido
cpl=PF_cpl(1)*Tf_1^3+PF_cpl(2)*Tf_1^2+PF_cpl(3)*Tf_1+PF_cpl(4);
%definir o calor específico do fundido
kpl=PF_kpl(1)*Tf_1^3+PF_kpl(2)*Tf_1^2+PF_kpl(3)*Tf_1+PF_kpl(4);
%definir a condutividade do fundido
Ral_1=L_1^3*9.81*beta*abs(Tc-Tb_1)*dpl^2*cpl/(vpl*kpl) %cálculo do
número de Rayleigh
%Nul_1=0.59*Ral_1^0.25; %cálculo do número de Nusselt
Pr_1=cpl*vpl/kpl
%Nul_1=(4/3)*((7*Ral_1*Pr_1/(5*(20+21*Pr_1)))^0.25)+(L_1/(2*re))*(4/35
)*((272+315*Pr_1)/(64+63*Pr_1));
Nul_1=0.0674*((Ral_1*(Pr_1^0.29))^1/3);
hb_1=Nul_1*kpl/L_1; %cálculo do coeficiente de convecção
Rt4_1=1/(hb_1*2*pi*re*L_1); %cálculo da resistência
j=1; %definir o contador
tempo_1=[];
Ms_1=0; %massa cristalizada acumulada
Qm_1=0;
Qbm_1=0;
Qdfm_1=0;
tm=0;
Gr1_1=9.81*beta*L_1^3*abs(Tc-Tb_1)*dpl^2/vpl^2; %cálculo do número de
Grashoff

%Inicializacao - área 2
texp=0; %anular texp na memória para nova iteração
ti=0.1; %time step [s]
rsl_2=re; %posição inicial da interface
Rt3_2=0; %anular resistencia da camada na memória para nova iteração
Tf_2=((Tc+Tb_2)/2)-273.15; % média entre a temperatura do dedo frio e
do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf_2^3+PF_dpl(2)*Tf_2^2+PF_dpl(3)*Tf_2+PF_dpl(4);
%definir a densidade do fundido

```

```

vp1=PF_vp1(1)*Tf_2^3+PF_vp1(2)*Tf_2^2+PF_vp1(3)*Tf_2+PF_vp1(4);
%definir a viscosidade do fundido
cpl=PF_cpl(1)*Tf_2^3+PF_cpl(2)*Tf_2^2+PF_cpl(3)*Tf_2+PF_cpl(4);
%definir o calor específico do fundido
kpl=PF_kpl(1)*Tf_2^3+PF_kpl(2)*Tf_2^2+PF_kpl(3)*Tf_2+PF_kpl(4);
%definir a condutividade do fundido
Ral_2=L_2^3*9.81*beta*abs(Tc-Tb_2)*dpl^2*cpl/(vp1*kpl) %cálculo do
número de Rayleigh
%Nul_2=0.59*Ral_2^0.25; %cálculo do número de Nusselt
Pr_2=cpl*vp1/kpl
%Nul_2=(4/3)*((7*Ral_2*Pr_2/(5*(20+21*Pr_2)))^0.25)+(L_2/(2*re))*(4/35)
)*((272+315*Pr_2)/(64+63*Pr_2));
Nul_2=0.0674*((Ral_2*(Pr_2^0.29))^(1/3));
hb_2=Nul_2*kpl/L_2; %cálculo do coeficiente de convecção
Rt4_2=1/(hb_2*2*pi*re*L_2); %cálculo da resistência
j=1; %definir o contador
Ms_2=0; %massa cristalizada acumulada
Qm_2=0;
Qbm_2=0;
Qdfm_2=0;
tm=0;
Gr1_2=9.81*beta*L_2^3*abs(Tc-Tb_2)*dpl^2/vp1^2; %cálculo do número de
Grashoff

%Inicializacao - área 3
texp=0; %anular texp na memória para nova iteração
ti=0.1; %time step [s]
rsl_3=re; %posição inicial da interface
Rt3_3=0; %anular resistencia da camada na memória para nova iteração
Tf_3=((Tc+Tb_3)/2)-273.15; % média entre a temperatura do dedo frio e
do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf_3^3+PF_dpl(2)*Tf_3^2+PF_dpl(3)*Tf_3+PF_dpl(4);
%definir a densidade do fundido
vp1=PF_vp1(1)*Tf_3^3+PF_vp1(2)*Tf_3^2+PF_vp1(3)*Tf_3+PF_vp1(4);
%definir a viscosidade do fundido
cpl=PF_cpl(1)*Tf_3^3+PF_cpl(2)*Tf_3^2+PF_cpl(3)*Tf_3+PF_cpl(4);
%definir o calor específico do fundido
kpl=PF_kpl(1)*Tf_3^3+PF_kpl(2)*Tf_3^2+PF_kpl(3)*Tf_3+PF_kpl(4);
%definir a condutividade do fundido
Ral_3=L_3^3*9.81*beta*abs(Tc-Tb_3)*dpl^2*cpl/(vp1*kpl) %cálculo do
número de Rayleigh
%Nul_3=0.59*Ral_3^0.25; %cálculo do número de Nusselt
Pr_3=cpl*vp1/kpl
%Nul_3=(4/3)*((7*Ral_3*Pr_3/(5*(20+21*Pr_3)))^0.25)+(L_3/(2*re))*(4/35)
)*((272+315*Pr_3)/(64+63*Pr_3));
Nul_3=0.0674*((Ral_3*(Pr_3^0.29))^(1/3));
hb_3=Nul_3*kpl/L_3; %cálculo do coeficiente de convecção
Rt4_3=1/(hb_3*2*pi*re*L_3); %cálculo da resistência
j=1; %definir o contador
Ms_3=0; %massa cristalizada acumulada
Qm_3=0;
Qbm_3=0;
Qdfm_3=0;
tm=0;
Gr1_3=9.81*beta*L_3^3*abs(Tc-Tb_3)*dpl^2/vp1^2; %cálculo do número de
Grashoff

while texp<H*60 %condição limitante da iteração

```

```

%Calculos iterativos - área 1
tempo_1(j)=j*ti;
texp=j*ti; %tempo da iteração
Rtdf_1=Rt1_1+Rt2_1+Rt3_1; %soma das resistências térmicas do fluido de
resfriamento até a superfície de cristalização
Qdf_1=(Tm-Tc)/Rtdf_1; %taxa de calor da superfície de cristalização
até o fluido de resfriamento na iteração
Qb_1=(Tb_1-Tm)/Rt4_1; %taxa de calor do fundido até a superfície de
cristalização na iteração
ms_1=(Qdf_1-Qb_1)*ti/Hm; %massa de MMF adicionada na iteração
rsl_1=(rsl_1^2+ms_1/(dps*pi*L_1))^0.5; %aumento da espessura da camada
de MMF na iteração
Tf_1=((Tm+Tb_1)/2)-273.15; %média entre a temperatura de cristalização
e a temperatura do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf_1^3+PF_dpl(2)*Tf_1^2+PF_dpl(3)*Tf_1+PF_dpl(4);
%cálculo da densidade do MMF líquido na iteração
vpl=PF_vpl(1)*Tf_1^3+PF_vpl(2)*Tf_1^2+PF_vpl(3)*Tf_1+PF_vpl(4);
%cálculo da viscosidade do MMF líquido na iteração
cpl=PF_cpl(1)*Tf_1^3+PF_cpl(2)*Tf_1^2+PF_cpl(3)*Tf_1+PF_cpl(4);
%cálculo do calor específico do MMF líquido na iteração
kpl=PF_kpl(1)*Tf_1^3+PF_kpl(2)*Tf_1^2+PF_kpl(3)*Tf_1+PF_kpl(4);
%cálculo da condutividade do MMF líquido na iteração
Ral_1=L_1^3*9.81*beta*abs(Tm-Tb_1)*dpl^2*cpl/(vpl*kpl); %cálculo do
número de Rayleigh (convecção natural) na iteração
%Nul_1=0.59*Ral_1^0.25; %cálculo do número de Nusselt
Pr_1=cpl*vpl/kpl;
%Nul_1=(4/3)*((7*Ral_1*Pr_1/(5*(20+21*Pr_1)))^0.25)+(L_1/(2*re))*(4/35)
)*((272+315*Pr_1)/(64+63*Pr_1));
Nul_1=0.0674*((Ral_1*(Pr_1^0.29))^(1/3));
hb_1=Nul_1*kpl/L_1; %cálculo do coeficiente convectivo entre o fundido
e a superfície de cristalização
Rt3_1=log(rsl_1/re)/(2*pi*kpcm*L_1); %cálculo da resistência térmica
da camada de MMF
Rt4_1=1/(hb_1*2*pi*rsl_1*L_1); %cálculo da resistência convectiva
entre o fundido e a superfície de cristalização
Ms_1=Ms_1+ms_1; %soma da massa adicional da iteração com a massa total

if rsl_1<0.004+0.00754
    Qm_1=Qm_1+(Qdf_1-Qb_1);
    Qbm_1=Qbm_1+Qb_1;
    Qdfm_1=Qdfm_1+Qdf_1;
    tm=texp;
end

res_1_1(j)=Rt1_1;
res_2_1(j)=Rt2_1;
res_3_1(j)=Rt3_1;
res_4_1(j)=Rt4_1;
interface_1(j)=(rsl_1*1000)-7.54;
taxa_1(j)=(Qdf_1-Qb_1);
taxadf_1(j)=Qdf_1;
taxab_1(j)=Qb_1;
acum_1(j)=Ms_1;

%Calculos iterativos - área 2
Rtdf_2=Rt1_2+Rt2_2+Rt3_2; %soma das resistências térmicas do fluido de
resfriamento até a superfície de cristalização
Qdf_2=(Tm-Tc)/Rtdf_2; %taxa de calor da superfície de cristalização
até o fluido de resfriamento na iteração

```

```

Qb_2=(Tb_2-Tm)/Rt4_2; %taxa de calor do fundido até a superfície de
cristalização na iteração
ms_2=(Qdf_2-Qb_2)*ti/Hm; %massa de MMF adicionada na iteração
rsl_2=(rsl_2^2+ms_2/(dps*pi*L_2))^0.5; %aumento da espessura da camada
de MMF na iteração
Tf_2=((Tm+Tb_2)/2)-273.15; %média entre a temperatura de cristalização
e a temperatura do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf_2^3+PF_dpl(2)*Tf_2^2+PF_dpl(3)*Tf_2+PF_dpl(4);
%cálculo da densidade do MMF líquido na iteração
vpl=PF_vpl(1)*Tf_2^3+PF_vpl(2)*Tf_2^2+PF_vpl(3)*Tf_2+PF_vpl(4);
%cálculo da viscosidade do MMF líquido na iteração
cpl=PF_cpl(1)*Tf_2^3+PF_cpl(2)*Tf_2^2+PF_cpl(3)*Tf_2+PF_cpl(4);
%cálculo do calor específico do MMF líquido na iteração
kpl=PF_kpl(1)*Tf_2^3+PF_kpl(2)*Tf_2^2+PF_kpl(3)*Tf_2+PF_kpl(4);
%cálculo da condutividade do MMF líquido na iteração
Ral_2=L_2^3*9.81*beta*abs(Tm-Tb_2)*dpl^2*cpl/(vpl*kpl); %cálculo do
número de Rayleigh (convecção natural) na iteração
%Nul_2=0.59*Ral_2^0.25; %cálculo do número de Nusselt
Pr_2=cpl*vpl/kpl;
%Nul_2=(4/3)*((7*Ral_2*Pr_2/(5*(20+21*Pr_2)))^0.25)+(L_2/(2*re))*(4/35)
)*((272+315*Pr_2)/(64+63*Pr_2));
Nul_2=0.0674*((Ral_2*(Pr_2^0.29))^(1/3));
hb_2=Nul_2*kpl/L_2; %cálculo do coeficiente convectivo entre o fundido
e a superfície de cristalização
Rt3_2=log(rsl_2/re)/(2*pi*kpcm*L_2); %cálculo da resistência térmica
da camada de MMF
Rt4_2=1/(hb_2*2*pi*rsl_2*L_2); %cálculo da resistência convectiva
entre o fundido e a superfície de cristalização
Ms_2=Ms_2+ms_2; %soma da massa adicional da iteração com a massa total

if rsl_2<0.004+0.00754
    Qm_2=Qm_2+(Qdf_2-Qb_2);
    Qbm_2=Qbm_2+Qb_2;
    Qdfm_2=Qdfm_2+Qdf_2;
    tm=texp;
end

res_1_2(j)=Rt1_2;
res_2_2(j)=Rt2_2;
res_3_2(j)=Rt3_2;
res_4_2(j)=Rt4_2;
interface_2(j)=(rsl_2*1000)-7.54;
taxa_2(j)=(Qdf_2-Qb_2);
taxadf_2(j)=Qdf_2;
taxab_2(j)=Qb_2;
acum_2(j)=Ms_2;

%Calculos iterativos - área 3
%if tempo_1(j)>0
%    Tb_3=Tb_3+((Tb_3_final-Tb_3_inicial)/18000);
%end
Rtdf_3=Rt1_3+Rt2_3+Rt3_3; %soma das resistências térmicas do fluido de
resfriamento até a superfície de cristalização
Qdf_3=(Tm-Tc)/Rtdf_3; %taxa de calor da superfície de cristalização
até o fluido de resfriamento na iteração
Qb_3=(Tb_3-Tm)/Rt4_3; %taxa de calor do fundido até a superfície de
cristalização na iteração
ms_3=(Qdf_3-Qb_3)*ti/Hm; %massa de MMF adicionada na iteração
rsl_3=(rsl_3^2+ms_3/(dps*pi*L_3))^0.5; %aumento da espessura da camada
de MMF na iteração

```

```

Tf_3=((Tm+Tb_3)/2)-273.15; %média entre a temperatura de cristalização
e a temperatura do fundido
dpl=PF_dpl(1)*Tf_3^3+PF_dpl(2)*Tf_3^2+PF_dpl(3)*Tf_3+PF_dpl(4);
%cálculo da densidade do MMF líquido na iteração
vpl=PF_vpl(1)*Tf_3^3+PF_vpl(2)*Tf_3^2+PF_vpl(3)*Tf_3+PF_vpl(4);
%cálculo da viscosidade do MMF líquido na iteração
cpl=PF_cpl(1)*Tf_3^3+PF_cpl(2)*Tf_3^2+PF_cpl(3)*Tf_3+PF_cpl(4);
%cálculo do calor específico do MMF líquido na iteração
kpl=PF_kpl(1)*Tf_3^3+PF_kpl(2)*Tf_3^2+PF_kpl(3)*Tf_3+PF_kpl(4);
%cálculo da condutividade do MMF líquido na iteração
Ral_3=L_3^3*9.81*beta*abs(Tm-Tb_3)*dpl^2*cpl/(vpl*kpl); %cálculo do
número de Rayleigh (convecção natural) na iteração
%Nul_3=0.59*Ral_3^0.25; %cálculo do número de Nusselt
Pr_3=cpl*vpl/kpl;
%Nul_3=(4/3)*((7*Ral_3*Pr_3/(5*(20+21*Pr_3)))^0.25)+(L_3/(2*re))*(4/35)
)*((272+315*Pr_3)/(64+63*Pr_3));
Nul_3=0.0674*((Ral_3*(Pr_3^0.29))^(1/3));
hb_3=Nul_3*kpl/L_3; %cálculo do coeficiente convectivo entre o fundido
e a superfície de cristalização
Rt3_3=log(rsl_3/re)/(2*pi*kpcm*L_3); %cálculo da resistência térmica
da camada de MMF
Rt4_3=1/(hb_3*2*pi*rsl_3*L_3); %cálculo da resistência convectiva
entre o fundido e a superfície de cristalização
Ms_3=Ms_3+ms_3; %soma da massa adicional da iteração com a massa total

if rsl_3<0.004+0.00754
    Qm_3=Qm_3+(Qdf_3-Qb_3);
    Qbm_3=Qbm_3+Qb_3;
    Qdfm_3=Qdfm_3+Qdf_3;
    tm=texp;
end

res_1_3(j)=Rt1_3;
res_2_3(j)=Rt2_3;
res_3_3(j)=Rt3_3;
res_4_3(j)=Rt4_3;
interface_3(j)=(rsl_3*1000)-7.54;
taxa_3(j)=(Qdf_3-Qb_3);
taxadf_3(j)=Qdf_3;
taxab_3(j)=Qb_3;
acum_3(j)=Ms_3;
j=1+j;

end

Qm_1=Qm_1/tm;
Qbm_1=Qbm_1/tm;
Qdfm_1=Qdfm_1/tm;

Qm_2=Qm_2/tm;
Qbm_2=Qbm_2/tm;
Qdfm_2=Qdfm_2/tm;

Qm_3=Qm_3/tm;
Qbm_3=Qbm_3/tm;
Qdfm_3=Qdfm_3/tm;

q_Pr_1=Pr_1
q_Pr_2=Pr_2

```

```

q_Pr_3=Pr_3

q_Ral_1=Ral_1

q_Ral_2=Ral_2

q_Ral_3=Ral_3


%RESULTADOS
%
%
%
%
figure
plot(tempo_1,interface_1,tempo_1,interface_2,tempo_1,interface_3)
grid on
grid minor

xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Espessura da camada cristalina (mm)')
legend('Área 1','Área 2','Área 3')


hold on
plot(tempo_1(50),interface_1(50),'r*')
hold on
plot(tempo_1(50),interface_2(50),'r*')
hold on
plot(tempo_1(50),interface_3(50),'r*')
hold on
plot(tempo_1(100),interface_1(100),'r*')
hold on
plot(tempo_1(100),interface_2(100),'r*')
hold on
plot(tempo_1(100),interface_3(100),'r*')
hold on
plot(tempo_1(300),interface_1(300),'r*')
hold on
plot(tempo_1(300),interface_2(300),'r*')
hold on
plot(tempo_1(300),interface_3(300),'r*')
hold on
plot(tempo_1(600),interface_1(600),'r*')
hold on
plot(tempo_1(600),interface_2(600),'r*')
hold on
plot(tempo_1(600),interface_3(600),'r*')
hold on
plot(tempo_1(1200),interface_1(1200),'r*')
hold on
plot(tempo_1(1200),interface_2(1200),'r*')
hold on
plot(tempo_1(1200),interface_3(1200),'r*')
hold on
plot(tempo_1(1800),interface_1(1800),'r*')
hold on
plot(tempo_1(1800),interface_2(1800),'r*')
hold on

```

```

plot(tempo_1(1800),interface_3(1800),'r*')
hold on
plot(tempo_1(3000),interface_1(3000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(3000),interface_2(3000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(3000),interface_3(3000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(6000),interface_1(6000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(6000),interface_2(6000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(6000),interface_3(6000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(12000),interface_1(12000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(12000),interface_2(12000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(12000),interface_3(12000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(18000),interface_1(18000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(18000),interface_2(18000),'r*')
hold on
plot(tempo_1(18000),interface_3(18000),'r*')
hold on

figure
plot(tempo_1,taxa_1,tempo_1,taxa_2,tempo_1,taxa_3)
grid on
grid minor

xlim([0 tempo_1(end)])
ylim([0 7])
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Taxa de transferência de calor (W)')
legend('Área 1','Área 2','Área 3')

figure
plot(tempo_1,res_1_1)
hold on
plot(tempo_1,res_2_1)
hold on
plot(tempo_1,res_3_1)
hold on
plot(tempo_1,res_4_1)
hold off
grid on
grid minor
xlim([0 tempo_1(end)])
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Resistência à troca térmica (1/W)- área 1')
legend('Convecção forçada fluido frio','Condução parede dedo
frio','Condução MMF sólido','Convecção natural MMF
fundido','Location','Northwest')

figure
plot(tempo_1,res_1_2)
hold on

```

```

plot(tempo_1,res_2_2)
hold on
plot(tempo_1,res_3_2)
hold on
plot(tempo_1,res_4_2)
hold off
grid on
grid minor
xlim([0 tempo_1(end)])
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Resistência à troca térmica (1/W)- área 2')
legend('Convecção forçada fluido frio','Condução parede dedo
frio','Condução MMF sólido', 'Convecção natural MMF
fundido','Location','Northwest')

figure
plot(tempo_1,res_1_3)
hold on
plot(tempo_1,res_2_3)
hold on
plot(tempo_1,res_3_3)
hold on
plot(tempo_1,res_4_3)
hold off
grid on
grid minor
xlim([0 tempo_1(end)])
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Resistência à troca térmica (1/W) - área 3')
legend('Convecção forçada fluido frio','Condução parede dedo
frio','Condução MMF sólido', 'Convecção natural MMF
fundido','Location','Northwest')

figure
plot(tempo_1,acum_1*1000,tempo_1,acum_2*1000,tempo_1,acum_3*1000)
grid on
grid minor
xlim([0 tempo_1(end)])
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('Massa cristalizada [g]')
legend('Área 1','Área 2','Área 3')

figure
plot(tempo_1,taxab_1,tempo_1,taxab_2,tempo_1,taxab_3)
grid on
grid minor
xlim([0 tempo_1(end)])
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('QB [W]')
legend('Área 1','Área 2','Área 3')

figure
plot(tempo_1,taxadf_1,tempo_1,taxadf_2,tempo_1,taxadf_3)
grid on
grid minor
xlim([0 tempo_1(end)])
ylim([0 10])

```

```
xlabel('Tempo [s]')  
ylabel('Qdf [W]')  
legend('Área 1', 'Área 2', 'Área 3')
```