



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Mestrado - Doutorado

Desenvolvimento de um material de mudança de fase aditivado com nanopartículas a base de carbono

Thiago da Silva André

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção do grau de doutor

João Pessoa – Paraíba

setembro, 2022

THIAGO DA SILVA ANDRÉ

**Desenvolvimento de um material de mudança de fase
aditivado com nanopartículas a base de carbono**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Orientador: Professor Dr. Carlos Antônio Cabral dos Santos

João Pessoa – Paraíba

setembro, 2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A555d André, Thiago da Silva.

Desenvolvimento de um material de mudança de fase
aditivado com nanopartículas a base de carbono / Thiago
da Silva André. - João Pessoa, 2022.

210 f. : il.

Orientação: Carlos Antônio Cabral dos Santos.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Calor latente. 2. Espaços refrigerados. 3.
Propriedades termofísicas. 4. NaMMF. I. Santos, Carlos
Antônio Cabral dos. II. Título.

UFPB/BC

CDU 536.65(043)

DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE ADITIVADO COM NANOPARTÍCULAS A BASE DE CARBONO

por

THIAGO DA SILVA ANDRÉ

Tese aprovada em 23 de setembro de 2022

Prof. Dr. CARLOS ANTONIO CABRAL DOS SANTOS
Orientador – UFPB

Prof. Dr. ABEL CAVALCANTE LIMA FILHO
Examinador Interno – UFPB

Prof. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Examinador Interno - UFPB

Prof. Dr. CLEITON RUBENS FORMIGA BARBOSA
Examinador Externo – UFRN

Prof. Dr. EDUARDO HENRIQUE VIANA DE SOUSA
Examinador Externo – IFAL

DEDICATÓRIA

Ao Senhor Deus, Criador dos céus, da terra e tudo que neles há. Gratidão pelo dom da vida, intelecto e saúde cedidos.

AGRADECIMENTOS

A minha amada esposa, Elizabeth Ronise, pelos constantes incentivos, principalmente nos momentos em que as forças eram pequenas ou inexistentes.

A minha mãe, Analúcia, pela fé inabalável em ver um filho galgar lugares altos, mesmo quando os cenários não eram favoráveis.

Ao meu filho Benício, pelo amor renovado em mim com seu nascimento.

Ao meu pai, José Carlos, por todo esforço empenhado no financiamento dos meus estudos.

Ao meu orientador, Dr. Cabral, pelo acolhimento, presteza e confiança em mim postos.

Ao meu coorientador, Dr. Cleiton Formiga, por todo incentivo, conselhos e ajuda sempre tão disponíveis.

A Universidade Federal da Paraíba por ter aberto suas portas a este filho de graduação.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelos espaços, laboratórios, amizades e parcerias realizadas.

A todos que de algum modo contribuíram para esta pesquisa.

DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL DE MUDANÇA DE FASE ADITIVADO COM NANOPARTÍCULAS A BASE DE CARBONO

RESUMO

Materiais de mudança de fase (MMF) são armazenadores de energia térmica latente. Por promover um aproveitamento energético, quer por meio da diminuição no consumo dos sistemas elétricos existentes, quer pela manutenção da operação de instalações em situações de queda no fornecimento de energia, tem aplicabilidade em vários setores da economia, entre eles a refrigeração. O MMF é uma alternativa tecnológica capaz de atenuar a flutuação da temperatura, contribuindo para o maior tempo de conservação dos produtos. O objetivo desta investigação é o desenvolvimento de um NaMMF aditivado com nanopartículas, que atue a baixas temperaturas, 15 a -5°C, em resfriamento e congelamento de produtos como a maçã, uva, pêssago, ameixa, alface e beterraba, com valores de condutividade térmica maiores, quando comparados ao MMF base. Nesta pesquisa foram desenvolvidos doze materiais de mudança de fase, a base de água e glicerol (19,71% fração mássica) aditivados com dois nanomateriais, o nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), valor elevado da condutividade térmica, 4000 W/mK, e nanoplaquetas de óxido de grafeno (OG), função estabilizadora, sendo seis funcionalizados com quitosana e seis com ácidos sulfúrico e nítrico. Em cada grupo de funcionalização o material de mudança de fase nanoaprimorado (NaMMF-AG) apresenta uma concentração de materiais nanométricos inseridos no MMF na proporção de 0,03 g/l ou 0,06g/l, com três variações na composição mássica dos nanopós, 100% de NTCPM, 50% de NTCPM e 50% de OG, 75% de NTCPM e 25% de OG. São mensuradas e discutidas a densidade, viscosidade dinâmica, estabilidade, condutividade térmica e entalpia de cada NaMMF-AG. Entre os resultados destacam-se o NaMMF-AG1 e o NaMMF-AG2 pois indicaram um incremento global no valor da condutividade térmica, 1,16%% e 0,47%, respectivamente; a entalpia decresce nos NaMMF-AG com a inserção de nanopartículas, o menor valor aferido é assinalado no NaMMF-AG9, redução de 1,73%, em relação ao material de mudança de fase base.

Palavras-chave: NaMMF, calor latente, espaços refrigerados, propriedades termofísicas.

DEVELOPMENT OF A PHASE CHANGE MATERIAL ADDITIVELY WITH CARBON-BASED NANOPARTICLES

ABSTRACT

Phase change materials (PCM) are latent thermal energy stores. By promoting energy use, either by reducing the consumption of existing electrical systems, or by maintaining the operation of facilities in situations of power failure, it has applicability in various sectors of the economy, including refrigeration. PCM is a technological alternative capable of attenuating temperature fluctuation, contributing to a longer shelf life of products. The objective of this investigation is the development of a NePCM additive with nanoparticles, which acts at low temperatures, 15 to -5°C, in cooling and freezing of products such as apples, grapes, peaches, plums, lettuce and beets, with values of higher thermal conductivity when compared to the base MMF. In this research, twelve phase change materials were developed, based on water and glycerol (19.71% by mass fraction) additive with two nanomaterials, the multi-walled carbon nanotube (MWCNT), high value of thermal conductivity, 4000 W/ mK, and graphene oxide nanoplatelets (GO), stabilizing function, six functionalized with chitosan and six with sulfuric and nitric acids. In each functionalization group, the nanoenhanced phase change material (NePCM-AG) presents a concentration of nanometric materials inserted in the MMF in the proportion of 0.03 g/l or 0.06 g/l, with three variations in the mass composition of the nanopowders , 100% MWCNT, 50% MWCNT and 50% GO, 75% MWCNT and 25% GO. The density, dynamic viscosity, stability, thermal conductivity and enthalpy of each NePCM-AG are measured and discussed. Among the results, NePCM-AG1 and NePCM-AG2 stand out as they indicated a global increase in the value of thermal conductivity, 1.16% and 0.47%, respectively; enthalpy decreases in NePCM -AG with the insertion of nanoparticles, the lowest measured value is recorded in NePCM-AG9, a reduction of 1.73%, in relation to the base phase change material.

Keywords: NePCM, latent heat, refrigerated spaces, thermophysical Properties.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	24
INTRODUÇÃO	24
1.2 HIPÓTESE INVESTIGATIVA	29
1.3 OBJETIVOS	29
1.3.1 Objetivos geral	29
1.3.2 Objetivos Específicos	29
CAPÍTULO II	31
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1 MMF	31
2.1.1 Orgânicos	33
2.1.2 Inorgânicos	34
2.1.3 Eutéticos	36
2.1.4 Seleção	37
2.1.5 Aplicações	38
2.2 NANOMATERIAIS	43
2.2.1 Nanomateriais dispersos em MMF	45
2.2.2 Efeitos dos nanomateriais na condutividade térmica e calor latente	46
2.3 GLICEROL	49
2.4 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS	52
2.4.1 Calor latente (entalpia de fusão)	52
2.4.2 Condutividade térmica (k)	53
2.4.3 Capacidade Térmica (Cp)	55
2.4.4 Densidade (ρ)	56
2.4.5 Subresfriamento	56
2.4.6 Viscosidade dinâmica	58
CAPÍTULO III	59
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59

3.1 PESQUISAS DE MMF DESENVOLVIDOS PARA REFRIGERAÇÃO COMERCIAL E INDUSTRIAL	59
3.2 PESQUISAS DE MMF ADITIVADOS COM NANOPARTÍCULAS	86
CAPÍTULO IV	98
MATERIAIS E MÉTODOS.....	98
4.1 METODOLOGIA.....	98
4.2 SELEÇÃO DO MMF	99
4.3 SELEÇÃO DOS NANOMATERIAIS	103
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO NAMMF	106
4.5 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS.....	116
4.5.1 Densidade	116
4.5.2 Condutividade Térmica	116
4.5.3 Viscosidade dinâmica.....	117
4.5.4 Pontecial Zeta (ζ).....	118
4.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	119
CAPÍTULO V	122
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	122
5.1 DENSIDADE.....	122
5.1.1 Densidade NaMMF funcionalizados com quitosana	122
5.1.2 Densidade NaMMF funcionalizados com ácidos.....	124
5.1.3 Comparativos entre a densidade dos NaMMF	125
5.2 ESTABILIDADE.....	126
5.2.1 Estabilidade NaMMF funcionalizados com quitosana.....	126
5.2.2 Estabilidade NaMMF funcionalizados com ácidos.....	135
5.2.3 Comparativos entre os potenciais zetas.....	143
5.3 VISCOSIDADE DINÂMICA	144
5.3.1 Densidade NaMMF funcionalizados com quitosana	144
5.3.2 Densidade NaMMF funcionalizados com ácidos.....	148
5.3.3 Comparativos entre as viscosidades dinâmicas.....	152
5.4 CONDUTIVIDADE TÉRMICA	155
5.4.1 Condutividade térmica NaMMF funcionalizados com quitosana.....	155
5.4.2 Condutividade térmica NaMMF funcionalizados com ácidos.....	161
5.4.3 Comparativos entre as condutividades térmicas	168
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	170
5.5.1 Entalpia dos NaMMF funcionalizados com quitosana	170
5.5.2 DSC dos NaMMF funcionalizados com ácidos	174
5.5.3 Comparativos entre as entalpias.....	178

CAPÍTULO VI	180
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS	180
REFERÊNCIAS	183
APÊNDICES	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípio de funcionamento do MMF.....	32
Figura 2. Classificação dos MMF.....	33
Figura 3. Classes de materiais MMF, entalpia de fusão x temperatura de fusão	38
Figura 4. Número de publicações sobre a temática “glycerin”, “glycerol”.....	49
Figura 5. Freezer nas posições lateral (esquerda) e frontal (direita) indicando a posição dos painéis de MMF	64
Figura 6. Distribuição de temperatura no evaporador com diferentes orientações do MMF (horizontal, esquerda; vertical, centro; horizontal e vertical, direita).	65
Figura 7. Configuração no evaporador com MMF incorporado nos estudos de Khan & Afroz..	66
Figura 8. Posição dos termopares e configuração do sistema de refrigeração, com componentes suplementares e MMF acoplado ao RC.	68
Figura 9. Aparato experimental de Khan e Afroz..	69
Figura 10. Esquema do refrigerador 1 e posição do MMF (à direita); Esquema do refrigerador 2 e posição do MMF (à esquerda)..	70
Figura 11. Vista frontal no evaporador com MMF incorporado nos estudos de Khan & Afroz.	71
Figura 12. Configuração do experimento e posicionamento do MMF.....	72
Figura 13. Diagrama esquemático de aplicação de armazenamento frio de claro lalente em uma sala refrigerada	73
Figura 14. Esquema do freezer mostrando as posições dos termopares, a colocação dos M-packs (carga térmica) e MMF..	74
Figura 15. Localização dos principais componentes da câmara de alimentos frescos (esquerda) e evaporador (direita)..	75
Figura 16. Esquema do refrigerador com MMF distribuído internamente..	76
Figura 17. Configuração do experimento..	77

Figura 18. Câmara fria com incorporadas com bandejas de MMF nas prateleiras..	78
Figura 19. Esquema da configuração do MMF no evaporador..	79
Figura 20. Esquema geral do refrigerador doméstico utilizado (esquerda); configuração do traocador de calor proposto com MMF.....	80
Figura 21. Esquema do freezer mostrando as posições dos termopares, a colocação dos M-packs (carga térmica) e MMF..	81
Figura 22. Posição das placas de MMF e dos pacotes M-pack..	82
Figura 23. Número de publicações sobre a temática NaMMF aplicados em AECL a frio.	95
Figura 24. Fluxograma metodológico.	99
Figura 25. Faixa de temperatura operacionais das classes de MMF (PLUSICE)	100
Figura 26. Interface do SecCool	102
Figura 27. Temperatura de congelamento x Fração mássica do glicerol (SecCool).	103
Figura 28. Estrutura química (esq.) e imagens via microscopia eletrônica (dir.) do NTCPM.	104
Figura 29. Estrutura química (esq.) e imagens via microscopia eletrônica do óxido de grafeno (dir.).	105
Figura 30. Nanopós de NTCPM e OG.	106
Figura 31. Procedimento para formulação do NaMMF.	108
Figura 32. Água destilada (à esquerda) e glicerina (à direita).	109
Figura 33. Foto da agitação magnética do MMF.	110
Figura 34. Foto das amostras de MMF	110
Figura 35. Quitosana em pó (à direita); solução de quitosana em agitação magnética (à esquerda).	111
Figura 36. Solução de quitosana após o processo de filtragem.	111
Figura 37. Ácido sulfúrico (à esq.); ácido nítrico (à direita).	112
Figura 38. Balança de precisão.	114
Figura 39. Agitador Ultrassônico	115
Figura 40. Foto da máquina ZetaPalms.	115
Figura 41. Aparato experimental, medição da condutividade térmica.	117
Figura 42. Bancada simplificada, medição da viscosidade.	118
Figura 43. Diagrama esquemático do DSC por fluxo de calor.	119
Figura 44. Bancada DSC, à esquerda (DSC); à direita, computador com aquisição de dados.	120

Figura 45. Porta amostras do DSC. À esquerda, panelinha com material de referência (ar); à direita, material a ser analisado.	121
Figura 46. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG1, NaMMF-AG2 e NaMMF-AG3.	123
Figura 47. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG4, NaMMF-AG5 e NaMMF-AG6.	123
Figura 48. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG7, NaMMF-AG8 e NaMMF-AG9.	124
Figura 49. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG10, NaMMF-AG11 e NaMMF-AG12.	125
Figura 50. Foto dos NaMMF-AG1 (0,03 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana.	127
Figura 51. Foto dos NaMMF-AG2 (0,03 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana.....	127
Figura 52. Foto dos NaMMF-AG3 (0,03 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana.....	127
Figura 53. Foto dos NaMMF-AG4 (0,06 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana	128
Figura 54. Foto dos NaMMF-AG5 (0,06 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana.....	128
Figura 55. Foto dos NaMMF-AG6 (0,06 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana.....	128
Figura 56. Foto dos NaMMF-AG1 (0,03 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana após 1h.	129
Figura 57. Foto dos NaMMF-AG2 (0,03 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.	129
Figura 58. Foto dos NaMMF-AG3 (0,03 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.	130
Figura 59. Foto dos NaMMF-AG4 (0,06 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana após 1h.	130
Figura 60. Foto dos NaMMF-AG5 (0,06 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.	130
Figura 61. Foto dos NaMMF-AG6 (0,06 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.	131
Figura 62. Potential Zeta NaMMF-AG1 (captura de tela).	132
Figura 63. Potential Zeta NaMMF-AG2 (captura de tela).	132
Figura 64. Potential Zeta NaMMF-AG3 (captura de tela).	133

Figura 65. Potential Zeta NaMMF-AG4 (captura de tela).	133
Figura 66. Potential Zeta NaMMF-AG5 (captura de tela).	134
Figura 67. Potential Zeta NaMMF-AG6 (captura de tela).	134
Figura 68. Foto dos NaMMF-AG7 (0,03 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácidos.....	135
Figura 69. Foto dos NaMMF-AG8 (0,03 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácidos.....	135
Figura 70. Foto dos NaMMF-AG9 (0,03 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácidos.....	136
Figura 71. Foto dos NaMMF-AG10 (0,06 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácidos.....	136
Figura 72. Foto dos NaMMF-AG11 (0,06 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácidos.....	136
Figura 73. Foto dos NaMMF-AG12 (0,06 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácidos.....	137
Figura 74. Foto dos NaMMF-AG7 (0,03 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácido após 1h.	137
Figura 75. Foto dos NaMMF-AG8 (0,03 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácido após 1h.	138
Figura 76. Foto dos NaMMF-AG9 (0,03 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácido após 1h.	138
Figura 77. Foto dos NaMMF-AG10 (0,03 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácido após 1h.	138
Figura 78. Foto dos NaMMF-AG11 (0,06 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácido após 1h.	139
Figura 79. Foto dos NaMMF-AG12 (0,06 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácido após 1h.	139
Figura 80. Potential Zeta NaMMF-AG7 (captura de tela).	140
Figura 81. Potential Zeta NaMMF-AG8 (captura de tela).	140
Figura 82. Potential Zeta NaMMF-AG9 (captura de tela).	141
Figura 83. Potential Zeta NaMMF-AG10 (captura de tela).	141
Figura 84. Potential Zeta NaMMF-AG11 (captura de tela).	142
Figura 85. Potential Zeta NaMMF-AG12 (captura de tela).	142

Figura 86. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG1 (mPa·s) em função da temperatura.	144
Figura 87. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG2 (mPa·s) em função da temperatura.	145
Figura 88. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG3 (mPa·s) em função da temperatura.	145
Figura 89. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG4 (mPa·s) em função da temperatura.	146
Figura 90. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG5 (mPa·s) em função da temperatura.	146
Figura 91. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG6 (mPa·s) em função da temperatura.	147
Figura 92. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG7 (mPa·s).....	148
Figura 93. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG8 (mPa·s).....	148
Figura 94. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG9 (mPa·s).....	149
Figura 95. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG10 (mPa·s).....	150
Figura 96. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG11 (mPa·s).....	150
Figura 97. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG12 mPa·s).	151
Figura 98. Viscosidade dinâmica comparativas entre os NaMMF (mPa·s) em função da temperatura.....	153
Figura 99. Condutividade térmica NaMMF-AG1 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	155
Figura 100. Condutividade térmica NaMMF-AG2 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	156
Figura 101. Condutividade térmica NaMMF-AG3 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	156
Figura 102. Condutividade térmica NaMMF-AG4 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	157
Figura 103. Condutividade térmica NaMMF-AG5 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	158
Figura 104. Condutividade térmica NaMMF-AG6 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	158
Figura 105. Condutividade térmica comparativa entre os NaMMF funcionalizados com quitosana.	160
Figura 106. Condutividade térmica NaMMF-AG7 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	162
Figura 107. Condutividade térmica NaMMF-AG8 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	163
Figura 108. Condutividade térmica NaMMF-AG9 e MMF base em função da temperatura	

(W/mK).	163
Figura 109. Condutividade térmica NaMMF-AG10 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	164
Figura 110. Condutividade térmica NaMMF-AG11 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	165
Figura 111. Condutividade térmica NaMMF-AG12 e MMF base em função da temperatura (W/mK).	165
Figura 112. Condutividade térmica comparativa entre os NaMMF funcionalizados com ácidos.....	167
Figura 113. Entalpia de fusão do MMF.....	170
Figura 114. Entalpia de fusão do NaMMF-AG1.....	171
Figura 115. Entalpia de fusão do NaMMF-AG2.....	171
Figura 116. Entalpia de fusão do NaMMF-AG3.....	172
Figura 117. Entalpia de fusão do NaMMF-AG4.....	172
Figura 118. Entalpia de fusão do NaMMF-AG5.....	173
Figura 119. Entalpia de fusão do NaMMF-AG6.....	173
Figura 120. Entalpia de fusão do NaMMF-AG7.....	175
Figura 121. Entalpia de fusão do NaMMF-AG8.....	175
Figura 122. Entalpia de fusão do NaMMF-AG9.....	176
Figura 123. Entalpia de fusão do NaMMF-AG10.....	176
Figura 124. Entalpia de fusão do NaMMF-AG11.....	177
Figura 125. Entalpia de fusão do NaMMF-AG12.....	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. MMF orgânicos (vantagens e desvantagens).....	34
Tabela 2. MMF inorgânicos (vantagens e desvantagens).....	35
Tabela 3. MMF eutéticos (vantagens e desvantagens).....	36
Tabela 4. MMF usados em veículos refrigerados e embalagens de produtos.	39
Tabela 5. MMF na refrigeração comercial.	40
Tabela 6. MMF na refrigeração industrial e grandes instalações.	42
Tabela 7. Estudos experimentais em NaMMF, efeito no calor latente.....	47
Tabela 8. Estudos experimentais em NaMMF, efeito na condutividade térmica.....	48
Tabela 9. Resultados da aplicação de MMF em refrigeração Comercial.	84
Tabela 10. Resultados de dados experimentais da capacidade térmica e calor latente correspondente a NaMMF.....	92
Tabela 11. Temperatura de fusão (MMF), condutividade térmica e calor latente de NaMMF.....	96
Tabela 12. Propriedades termofísicas da água.....	101
Tabela 13. Propriedades termofísicas da glicerina (FISPQ, 2021).	101
Tabela 14. Frações mássicas de glicerol (glicerina).	103
Tabela 15. Especificações técnicas do NTCPM.....	104
Tabela 16. Especificações técnicas do OG.....	106
Tabela 17. Concentração e proporção mássica dos NaMMF funcionalizados com quitosana.	113
Tabela 18. Concentração e proporção mássica dos NaMMF funcionalizados com ácidos.	113
Tabela 19. Comparação entre as densidades dos NaMMF.....	126
Tabela 20. Comparação entre os valores médios do potencial zeta (mV).....	143
Tabela 21. Quadro comparativo da viscosidade dinâmica média, agrupadas por funcionalização e temperatura.....	154

Tabela 22. Efeito global da condutividade térmica nos NaMMF funcionalizados com quitosana.	168
Tabela 23. Efeito global da condutividade térmica nos NaMMF funcionalizados com ácidos.....	169
Tabela 24. Efeito global no valor da entalpia dos NaMMF.	178
Tabela 25. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do MMF.	201
Tabela 26. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG1. ...	201
Tabela 27. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG2.	202
Tabela 28. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG3	202
Tabela 29. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG4.	202
Tabela 30. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG5.	203
Tabela 31. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG6. ...	203
Tabela 32. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG7. ...	203
Tabela 33. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG8. ...	204
Tabela 34. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG9. ...	204
Tabela 35. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG10. ...	204
Tabela 36. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG11. ...	205
Tabela 37. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG12. .	205
Tabela 38. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do MMF.	206
Tabela 39. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG1.....	206
Tabela 40. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG2.....	206
Tabela 41. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG3.....	207
Tabela 42. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG4.....	207
Tabela 43. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG5.....	207
Tabela 44. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG6.....	208
Tabela 45. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG7.....	208
Tabela 46. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG8.....	208
Tabela 47. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG9.....	209
Tabela 48. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica NaMMF-AG10.....	209
Tabela 49. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG11. .	209
Tabela 50. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG12. .	210

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	Air Conditioning (termo na língua inglesa)
AET	Armazenamento de Energia Térmica
AETL	Armazenamento de Energia Térmica Latente
AETQ	Armazenamento de Energia Termoquímica
AETS	Armazenamento de Energia Térmica Sensível
ALD	Deposição de camada atômica (termo traduzido do inglês)
AS/NZS	Australian/New Zealand Standards (termo na língua inglesa)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CFD	Dinâmica dos Fluidos Computacional (termo traduzido do inglês)
COP	Coeficiente de performance (termo traduzido do inglês)
CVD	Deposição Química de Vapor (termo traduzido do inglês)
DLS	Espalhamento Dinâmico da Luz
EDX ou EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raio X
EN	Europe Standard
GO	Graphene Oxide (termo na língua inglesa)
GrP	Nanopó de grafite
IEC	International Electrotechnical Commission (termo na língua inglesa)
IR	Infravermelho (termo traduzido do inglês)

ISIRI	Standards and Industrial Research of Iran (termo na língua inglesa)
L-NTCPM	Nanotubo de carbono longo de paredes múltiplas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMF	Material de Mudança de Fase
NaMMF	Material de Mudança de Fase aditivado com nanopartículas
NaMMF-AG	Material de Mudança de Fase (Água + Glicerol) Nanoaprimorado
NFC	Nanofibra de Carbono
NG	Nanopartícula de Grafite (termo traduzido do inglês)
NP	Nanopartícula
NTC	Nanotubo de Carbono
NTC	Norma Técnica Colombiana
NTCPM	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
OG	Óxido de Grafeno
PCM	Phase Change Material (termo na língua inglesa)
PEG	Polietilenoglicol
PH	Potencial Hidrogeniônico
POM	Microscopia Óptica de Luz Polarizada (termo traduzido do inglês)
PVD	Deposição Física de Vapor (termo traduzido do inglês)
RMB	Renminbi (moeda chinesa)
RPM	Rotações por Minuto
S-NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados por sulfato
SSL	Sodium Stearoyl Lactylate (termo na língua inglesa)
SWCNT	Nanotubo de Carbono de Parede Simples

XPS	Espectroscopia fotoelétrica de raios-X (termo traduzido do inglês)
XRD	difração de raio-X (termo traduzido do inglês)

SÍMBOLOS

$\Delta H_{fusão}^{NePCM}$	Calor Latente de Fusão Teórico do NaMMF [J/kg]
$\Delta H_{fusão}^{PCM}$	Calor Latente de Fusão do MMF
C_p	Calor Específico [J/kg/K]
$L_{fusão}$	Calor Latente de Fusão
Q_a	Energia Total Armazenada [J]
$T_{fusão}$	Temperatura de Fusão [K]
$T_{subresfriamento}$	Temperatura do Super-resfriamento [K]
c_{pl}	Calor Médio Específico da Fase Líquida [J/kg/K]
c_{ps}	Calor Médio Específico da Fase Sólida [J/kg/K]
k_{NP}	Condutividade Térmica da Nanopartícula
k_{NaMMF}	Condutividade do NaMMF
k_{PCM}	Condutividade Térmica do MMF
t_f	Temperatura de Fusão [K]
t_i	Temperatura Inicial [K]
t_s	Temperatura de Solidificação [K]
Δh_f	Calor Latente de Fusão [J/kg]
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura)
μm	micrometro
Al ₂ O ₃	Alumina

C	Carbono
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de Magnésio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CO_2	Dióxido de Carbono
cP	Centipoise
CuO	Óxido de Cobre
d	Diâmetro
δ	Espessura (em nanometro)
dH/dt	Fluxo energético
E	Energia armazenada ou energia consumida [J]
g	grama (unidade de massa)
H	Hidrogênio
h	hora
H_2O	Água
Hz	Hertz
J	Joule (unidade de energia)
K	Kelvin (unidade de temperatura)
KBr	Brometo de Potássio
kg	quilograma (unidade de massa)
KNO_3	Nitrato de Potássio
<i>l</i>	Comprimento
l	litro (unidade de volume)
L	Calor latente [J/kg]
m	metro

M	Massa [kg]
m ³	metros cúbicos (unidade de volume)
Mg(NO ₃) ₂	Nitrato de Magnésio
MgCl ₂	Cloreto de magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
mm	milímetro
MPa·s	MiliPascal Segundo
n	Número de elementos
η	Fator de forma empírico da nanopartícula
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ Br	Brometo de amônio
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amônio
nm	nanometro
O	Oxigênio
SiO ₂	Dióxido de Silício
TiO ₂	Dióxido de Titânio
V _{min}	Volume mínimo
W	Watt (unidade de potência)
ZnO	Óxido de Zinco
ζ	Potencial Zeta
ρ	Densidade
φ	Fração de NP

ψ	Esfericidade da nanopartícula
f	Fração Fundida
k	Condutividade Térmica

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A urbanização, progresso econômico, crescimento populacional têm levado a uma maior demanda de energia. Respeito ao meio ambiente e uso racional dos recursos naturais estão intrinsecamente conectados e uma forma de promovê-los é o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia eficaz e de baixo custo.

O aumento no consumo de energia elétrica aumentou no último ano no Brasil (CCEE, 2022) e, apesar da produção de eletricidade em nosso país ser limpa na maior parte de sua matriz energética, é dependente de fatores climáticos, então o desafio está posto entre a demanda e a oferta.

Em várias localidades usam-se combustíveis fósseis como fonte para fornecimento/conversão de energia elétrica, inclusive, em casos quando da interrupção no fornecimento de energia, acionam-se geradores movidos por derivados de petróleo, emissores de gases de efeito estufa.

Sistemas que armazenam energia térmica podem desempenhar um papel fundamental para equilibrar a quantidade entre oferta e demanda energética (EBADI *et al.*, 2018). A economia de energia, portanto, é um fator imprescindível quando se deseja um desenvolvimento sustentável, de modo a equilibrar fatores ecológicos, ambientais, sociais e econômicos.

Três tipos são os mais usuais em armazenamento de energia térmica (AET): armazenamento de energia térmica sensível (AETS), armazenamento de energia térmica latente (AETL) e armazenamento de energia termoquímica (AETQ).

Os sistemas AETS baseiam-se no aumento ou redução do nível energético por aquecimento ou resfriamento de um meio (sólido ou líquido); AETL utiliza-se da mudança de fase do material para armazenar ou liberar o calor; AETQ aproveita a energia resultante de uma reação química a fim de guardá-la ou cedê-la.

Quando o sistema AETL é exposto a uma condição de temperatura ambiente/local maior que a temperatura de fusão do material acumulador de energia, absorve a energia ali armazenada, isto acontece no processo de fusão; do mesmo modo, no processo de solidificação, o material libera energia, por ele guardada quando o sistema AETL está exposto a temperaturas inferiores ao seu ponto de solidificação.

O armazenamento térmico de energia, por meio do calor latente, tem vantagem sobre os demais pelas seguintes razões: maior densidade de armazenamento energético, isto é, a energia absorvida como calor latente é bem maior se comparada ao calor sensível e menor flutuação da temperatura (ZALBA *et al.*, 2003).

Processos de solidificação/fusão são de maior interesse em AETL devido a manutenção (quando das transições entre as fases) dos volumes e pressão, fatores esses variáveis em mudanças de estado do tipo líquido/vapor (ÁGUILA V *et al.*, 2018).

O setor da refrigeração, tecnologia essa responsável pelo estoque e armazenamento de produtos perecíveis (alimentos/medicamentos/vacinas etc.) a baixas temperaturas, em sua grande maioria, tem seus equipamentos pertencentes ao grupo de maior consumo elétrico e, se forem acrescentados os de uso residencial, como geladeiras e *freezers* o uso é contínuo, por essa razão é exigido, em vários mercados de consumo, padrões mínimos de desempenho energético (GEPPERT e STAMMINGER, 2013).

No mundo estima-se 1,5 bilhão de refrigeradores e *freezers*, apenas em uso doméstico, com um consumo de 4% da eletricidade global, gerando mais de 480 milhões de toneladas de CO₂ (SONNENREIN *et al.*, 2020).

As baixas temperaturas promovem um retardo ou impedimento no crescimento de agentes microbianos, alteração química e fisiológica dos alimentos (Benjamin Gin e Farid, 2010). A manutenção da estabilidade da temperatura é imprescindível na conservação, preservação do sabor, valores dos nutrientes e durabilidade dos provimentos sob tal condição (KHAN; AFROZ; KARIM, 2017).

Na indústria farmacêutica as variações na temperatura, bem como o aumento na temperatura pode inviabilizar o uso de determinados medicamentos/vacinas, afetando a qualidade dos boticários (GIN e FARID, 2010; SONNENREIN *et al.*, 2015).

Entre as técnicas mais utilizadas para melhorias em sistemas de refrigeração (KHAN, 2016; MASTANI JOYBARI *et al.*, 2015), sempre objetivando melhoria no coeficiente de performance, isto é, melhor eficiência energética, tem-se estudado: desenvolvimento na eficiência dos compressores, melhor aproveitamento energético nos trocadores de calor, isto é, evaporadores e condensadores por meio do aumento da transferência de calor nesses equipamentos; melhorias no isolamento interno e na vedação das portas; desenvolvimento de diferentes ciclos de refrigeração (injeção a gás, ciclo em várias etapas etc.).

Os materiais de mudança de fase (MMF) atuam como estabilizadores da flutuação da temperatura interna em refrigeradores, preservando melhor os produtos ali acondicionados. Além disso, são excelentes no armazenamento de energia térmica latente, absorvendo/liberando energia quando em mudança de fase (WANG *et al.*, 2007).

Nos evaporadores um desligamento do compressor por queda no fornecimento de energia elétrica ou quando ele está no modo *off*, ocasiona um aumento da temperatura interna, proporcionada pelo ganho de calor provenientes do ambiente externo, aberturas e fechamentos de portas, além do calor liberado pela carga térmica.

A falta repentina no fornecimento de energia elétrica pode afetar significativamente a conservação de produtos, em sua maioria perecíveis. O uso de MMF pode prolongar, por mais tempo, a temperatura interna em ambientes refrigerados (GEETE; SINGH; SOMANI, 2018) em casos dessa natureza.

A abertura de portas, quer de geladeiras, *freezers*, balcões frigoríficos, câmaras frias proporcionam perdas de energia (GIN; FARID; BANSAL, 2010) pelo incremento de carga térmica ao ambiente refrigerado durante a permanência da abertura (LIU; CHANG; LIN, 2004).

Outra maneira do uso do MMF é no deslocamento de carga térmica, isto é, nos horários de maior consumo de energia elétrica, horário de pico, o sistema de refrigeração é propositadamente desligado e, a energia térmica latente armazenada (ETLA) garante, durante um intervalo de tempo, a manutenção da temperatura em faixas aceitáveis.

Em suma, o MMF pode contribuir para uma maior autonomia dos equipamentos de refrigeração, minimização da flutuação da temperatura interna em ambientes/espços refrigerados, otimização do tempo de funcionamento do compressor, reduzindo o número de ciclos ativação/desativação e em caso de falha de energia, manutenção da temperatura interna por um período maior, além do aumento do coeficiente de performance e uso sustentável dos recursos naturais, uma vez que, em muitos países, as fontes para obtenção de energia elétrica não são renováveis.

No armazenamento de energia latente aplicada em baixas temperaturas (resfriamento e congelamento), tem-se entre os MMF mais utilizados, por questões de baixo custo a água, etilenoglicol, cera de parafina e ciclohexano (WANG *et al.*, 2017).

Dentre os supracitados MMF, destaca-se a água devido as suas características, a saber: elevado valor do calor latente, estável quimicamente, densidade de armazenamento superior (razão massa energia armazenada), ser ecologicamente sustentável e disponível abundantemente (SHAO *et al.*, 2017).

Em refrigeração, segundo (MASTANI JOYBARI *et al.*, 2015) desde 1989, aproximadamente 77% das pesquisas usam soluções eutéticas (mistura homogênea de material orgânico mais inorgânico) como MMF, sendo 53% aplicados no evaporador, local da máquina de refrigeração onde a temperatura, regularmente, encontra-se abaixo de 0°C.

Problemas de subresfriamento, corrosão e estabilidade térmica são limitações no uso de soluções eutéticas, geralmente as que contêm sal em sua composição (COLLA *et al.*, 2017; YUSUFOGLU *et al.*, 2015).

A água apresenta seu ponto de fusão/solidificação em 0°C e para aplicações em congelamentos de produtos e perecíveis abaixo dessa temperatura, *e. g.*, maçã, uva, pêssgo, ameixa, alface e beterraba, faz-se necessário a adição de um material que promova uma redução na temperatura de fusão. Para tanto, os álcoois têm sido incorporados a água para obtenção dessa característica. Em contrapartida, uma redução na condutividade térmica do fluido é observada (MEDEIROS *et al.*, 2010; MEDEIROS, 2012).

De um modo geral os MMF têm como desvantagem a baixa transferência de calor, valor atrelado a condutividade térmica, geralmente pobre, limitando seu uso (KIBRIA *et al.*, 2015; RATHOD, 2018).

A quantidade de calor, entrando ou saindo, em/de um corpo é função da condutividade térmica (BAHIRAEI; FARTAJ; NAZRI, 2017). É fundamental, portanto, o aumento da condutividade térmica nos MMF para aumentar a taxa de transferência de calor do/para o MMF.

É na condutividade térmica uma das limitações encontradas para melhor aproveitamento da água como material de armazenamento de energia de energia latente, a taxa de transferência de calor é lenta; além disso, a água possui um valor alto do subresfriamento, resultando em maior tempo para congelamento, uma vez que a solidificação se inicia em temperatura abaixo do ponto de fusão, em outros termos, a taxa de nucleação é morosa (AMARAL *et al.*, 2017).

Dispersar nanomateriais com altos valores de condutividade térmica pode ser uma solução para aumentar a condutividade térmica dos MMF (COLLA *et al.*, 2017; ELIAS e STATHOPOULOS, 2019; SHARMA *et al.*, 2016; WARZOHA; WEIGAND; FLEISCHER, 2015). Um aumento na condutividade térmica do MMF provocada pela implementação de nanopartículas (NP) é devido a elevada relação superfície/volume como aponta (YADAV *et al.*, 2017).

Nanomateriais incrementados nesses materiais podem proporcionar um aumento na condutividade térmica, em outros termos, elevar/abaixar a taxa de fusão ou solidificação do material (NEMATPOUR KESHTALI e SHEIKHOLESAMI, 2019).

Some-se ao referido benefício combinado de, na água, os nanomateriais promovem, quando da solidificação uma nucleação heterogênea, encurtam o tempo de transição de fase e reduzem o subresfriamento deste fluido (HE *et al.*, 2012; JIA; CHEN; MO, 2013; KHAN; AFROZ; RAHMAN, 2013; LI *et al.*, 2009).

Quando um nanomaterial é adicionado ao MMF o produto, ou novo material resultante, é denominado NaMMF, significando, portanto, materiais de mudança de fase aprimorados com nanomateriais.

Vários materiais com dimensões em nano escala são dispersos nos MMF para incrementação, dentre outras propriedades (diminuição grau de subresfriamento, aumento do calor específico), da condutividade térmica, destacam-se: nanopartículas a base de carbono (NTC, NTCPS, NTCPM, S-NTCPM, L-NTCPM, grafeno, óxido de grafeno), CuO, ZnO, MgO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃.

Nanomateriais a base de carbono são destacadas das demais por duas razões principais: baixa densidade e alto valor de condutividade térmica intrínseca, 1000-6000 W/mK (BAHIRAEI; FARTAJ; NAZRI, 2017).

A adição de NP objetiva recuperar parte dessa condutividade térmica reduzida.

1.2 HIPÓTESE INVESTIGATIVA

O uso de nanopós a base de carbono, Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM) e Óxido de Grafeno (OG), dispersos no MMF água + glicerol permite uma melhoria (recuperação) na condutividade térmica, para armazenamento térmico de calor latente em sistemas de refrigeração, uma vez que a adição de álcool na água reduz o valor da referida propriedade.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivos geral

Desenvolver um MMF aprimorado pela adição de nanomaterial de NTCPM e OG, com ponto de fusão em torno de -5°C, analisar a performance de energia térmica latente (entalpia) e transferência de calor, na perspectiva da condutividade térmica.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar o NaMMF de modo a permitir o uso em ambientes com temperaturas abaixo de 0°C.
2. Adicionar nanotubo de carbono de paredes múltiplas e observar o efeito na condutividade térmica.
3. Verificar o resultado da adição de nanoplaquetas de óxido de grafeno no NaMMF como agente estabilizante.
4. Funcionalizar as NTCPM com métodos distintos e comparar os resultados.

5. Analisar as seguintes propriedades do NaMMF: densidade, estabilidade, viscosidade dinâmica, condutividade térmica, ponto de fusão/solidificação e entalpia

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo aborda a base para entendimento da tecnologia em materiais de mudança de fase nanoaprimorados (NaMMF), divididos em três seções: MMF, nanomateriais e propriedades termofísicas.

Para tanto, o texto dessa fundamentação está alicerçada nas seguintes pesquisas de revisão: (MASTANI JOYBARI *et al.*, 2015), (KIBRIA *et al.*, 2015), (SAFARI *et al.*, 2017), (YADAV *et al.*, 2017), (AMARAL *et al.*, 2017), (RATHOD, 2018), (SIDIK *et al.*, 2018), (SARBU; SEBARCHIEVICI, 2018), (NEMATPOUR KESHTELI; SHEIKHOLESAMI, 2019), (ELIAS; STATHOPOULOS, 2019), (OMARA; MOHAMMEDALI, 2020), (NIŽETIĆ *et al.*, 2020), (EANEEST JEBASINGH; VALAN ARASU, 2020a), (SELVNES *et al.*, 2020), (XIONG; ZHENG; SHAH, 2020), (ZAHMATKESH *et al.*, 2021) (BARBI *et al.*, 2022). Citações não presentes nos artigos acima descritos, serão inseridas no corpo do texto.

2.1 MMF

Materiais de Mudança de Fase (MMF), termo original do idioma inglês “*phase change materials - PCM*”, são materiais que armazenam energia térmica na forma latente, isto é, quando o material muda de fase absorve ou libera a energia nele acumulada, sem alterações significativas na temperatura e no volume.

As transições sólido/líquido, em comparação a líquido/vapor, são mais aplicadas devido, principalmente, a pouca ou insignificante mudança de volume observada nessas passagens, o que, em termos de praticabilidade, exige menos/poucas alterações nos sistemas existentes.

Quando os MMF são aquecidos, isto é, estão em ambientes com temperaturas maiores que o ponto de fusão, os materiais mudam da fase sólida para líquida, processo chamado de fusão. A temperatura durante a transição de fases praticamente não varia, o MMF recebe calor do ambiente.

Com a diminuição da temperatura ambiente a valores menores que o ponto de congelamento, o MMF muda do estado líquido para o sólido, processo denominado solidificação. Desta vez o material de mudança de fase cede energia ao ambiente. O princípio de funcionamento do MMF é apresentado na Fig. 1.

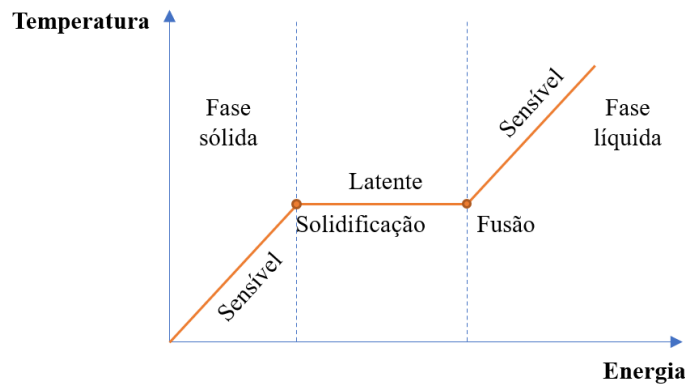


Figura 1. Princípio de funcionamento do MMF (Adaptado de AMARAL *et al.*, 2017).

O armazenamento por calor latente é de 5-14 vezes maior se comparado ao armazenamento sensível (BARBI *et al.*, 2022). O calor armazenado é associado a mudança de fase e é dado conforme as Eq. 1 e 2 (SHARMA *et al.*, 2009):

$$Q_a = \int_{t_i}^{t_f} m C_p dT + m f \Delta h_f + \int_{t_f}^{t_s} m C_p dT \quad (1)$$

$$Q_a = m [c_{ps}(t_f - t_i) + f \Delta h_f + c_{pl}(t_s - t_f)] \quad (2)$$

Onde Q_a é a energia total armazenada (J), m é a massa média do MMF [kg], f é a fração fundida, C_p é o calor específico [J/kg/K], c_{ps} é calor médio específico da fase sólida [J/kg/K] entre t_f e t_i , c_{pl} é calor médio específico da fase líquida [J/kg/K] entre t_s e t_f , Δh_f é o calor latente de fusão [J/kg], t_f é a temperatura de fusão [K], t_i a temperatura inicial [K], t_s é a temperatura de solidificação [K].

Na Equação 2 surgem duas parcelas de calor sensível pois os materiais de mudança de fase armazenam parcelas da energia com o aumento da temperatura, posteriormente o

calor é liberado a uma temperatura quase constante, com mudança de fase. A maior contribuição para o armazenamento de energia é proveniente do calor latente.

Os materiais de mudança de fase classificam-se em três grupos: orgânicos, inorgânicos e misturas eutéticas. Os orgânicos dividem-se em parafinas e não-parafinas. As parafinas são moléculas de hidrocarbonetos de diversos tamanhos; as não-parafinas englobam açúcar, álcool e ácidos graxos. Os inorgânicos são subdivididos em hidratos de sal e de metal. As misturas eutéticas é um mix dos orgânicos com inorgânicos. A Fig. 2 representa esquematicamente a classificação dos MMF.

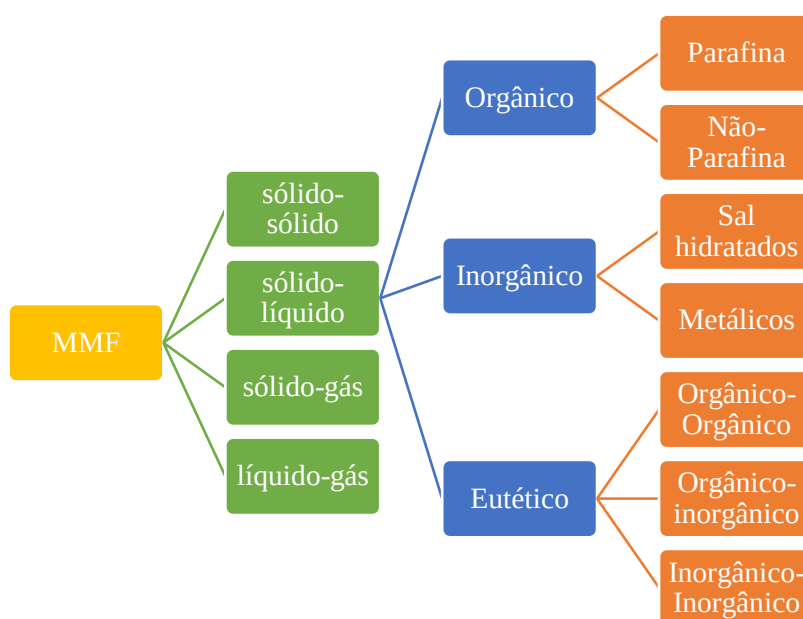


Figura 2. Classificação dos MMF. (Adaptado de YADAV *et al.*, 2017; RATHOD, 2018)

2.1.1 Orgânicos

Apresentam uma ampla faixa de temperatura de fusão, variando de -53,5 °C até 200 °C. Em sua maioria, não são estáveis na temperatura ambiente. Possuem uma menor densidade se comparada aos inorgânicos, resultando em um menor valor para o armazenamento de calor latente, em outros termos, calor latente de fusão. A Tab. 1 aponta as vantagens e desvantagens desta classe de MMF.

Tabela 1. MMF orgânicos (vantagens e desvantagens) (Adaptado de AMARAL *et al.*, 2017).

Vantagens	Desvantagens
Amplas temperaturas de fusão	Condutividade térmica baixa
Calor latente de fusão elevado	Densidade não é alta
Subresfriamento baixo	Inflamável
Mudanças de fase sem segregação	Oneroso, em termos financeiros
Elevada estabilidade térmica	Incompatibilidade com alguns plásticos usados nas contenções
Não é corrosivo	

A classe dos MMF orgânicos é composta pelo grupo das parafinas e não-parafinas.

As parafinas têm fórmula química C_nH_{2n+2} , são hidrocarbonetos saturados de cadeia linear. São os mais empregados do grupo orgânico, com destaque para cera de parafina. São insolúveis em água, estáveis quimicamente, ecologicamente inofensivos e atóxico. No processo de fusão é perceptível uma variação de até 10% em seu volume, porém, quando dilatadas, as forças são pequenas devido a sua maciez.

São exemplos de parafina utilizadas como MMF: cera de parafina 53, cera de parafina 54, cera de parafina 58-60, cera de parafina 60-62, n-heptadecano / metacrilato de polimetil ($C_{17}H_{36}$), n-eicosano (C_{20}).

A não-parafinas englobam, principalmente, os ácidos graxos e álcoois. Aqueles por oferecerem uma ampla faixa de temperatura de fusão somado a um alto valor de armazenamento de energia latente, são os de maior potencial entre os MMF orgânicos. Os ácidos graxos possuem fórmula química $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$, são originados de vegetais e óleos animais e, após repetidos ciclos, não há separação de fases.

Algumas não-parafinas empregadas como MMF: CH_3CONH_2 , C_8H_9NO , benzamida, ácido cáprico (55% em peso) + perlita expandida (45% em peso), eritritol, ácido laurico, palmitato de metila, estearato de metila, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido sebácico, ureia, D-manitol 99%, mio-inositol 98%, galactitol 97%.

2.1.2 Inorgânicos

Assim como os orgânicos, estão disponíveis em larga faixa de temperaturas de fusão. Em termos comparativos, exibem melhor armazenamento de energia latente uma vez que a densidade desses materiais é maior.

Tabela 2. MMF inorgânicos (vantagens e desvantagens) (Adaptado de AMARAL *et al.*, 2017).

Vantagens	Desvantagens
Elevada capacidade volumétrica de armazenamento de energia latente	Valor alto do subresfriamento
Baixas temperaturas para o ponto de fusão (-62°C)	Desidratação (entre as mudanças de fase)
Condutividade térmica maior	Corrosivo com alguns metais
Mudanças de fase sem segregação	Ligeiramente tóxico
Baixo custo, abundante e compatível para uso com outros materiais	Baixo grau de nucleação (formação de cristais na fase sólida)
Não é corrosivo, inflamável ou reativo	

Os subgrupos hidratos de sal e metálicos compõem essa classe de MMF.

Os hidratos de sal compreendem os óxidos, sulfatos, nitretos e carbonatos unidos com moléculas de água. Sua fórmula química é $XY \cdot ZH_2O$ (X é o ânion; Y, o cátion; Z é o número de moléculas de água). Como sua estrutura cristalina é aberta, absorvem e assentam outras moléculas dentro da estrutura. Comparado aos orgânicos, os hidratos de sal sofrem menor alteração em sua densidade, além de maiores valores para a condutividade térmica e calor latente; são pontos negativos a perda de água após cada ciclo de mudança de fase, além disso, pode acontecer precipitação do sal, com surgimento de duas fases distintas; outro ponto negativo é a não cristalização na temperatura de congelamento (solidificação) especificada, de outro modo, alto valor do subresfriamento. Esses fatores negativos são vencidos com agentes de nucleação (subresfriamento) e misturas com outros materiais entre outros (precipitação).

Entre os variados tipos, tem-se: cloreto de cálcio hexahidratado, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, hexa-hidrato de cloreto de magnésio, $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 1/2NaCl \cdot 10H_2O$, $NaOH \cdot 3,5H_2O$, acetato de sódio trihidratado, heptadeca-hidrato de triclorofluorometano,

Os MMF metálicos são os menos utilizados por questões de baixo valor de armazenamento de calor latente. Das inúmeras possibilidades de uso com metais, recorre-se aqueles de baixo ponto de fusão. Sua aplicação torna-se possível quando é desejado alto valor de calor latente por unidade de volume, isto é, densidade energética elevada. Outros fatores destacados residem no alto valor da condutividade térmica, associada as estabilidades física e química.

Em aplicações de baixa temperatura usam-se o estanho, gálio, bismuto, cério e índio; em altas temperaturas, alumínio e suas ligas, magnésio e zinco.

2.1.3 Eutéticos

É uma mistura monofásica de dois ou mais materiais, operando ciclicamente em mudanças de fase como um único material composto. Esse conjunto envolve MMF orgânicos, inorgânicos ou uma combinação. Na cristalização um cristal é formado, resultado da mistura entre os materiais e, nos processos de fusão/solidificação esses cristais acompanham as mudanças, não causando separação. Um dos pontos negativos está situado no custo, geralmente, mais caros que os demais tipos de MMF.

Dada a possibilidade de associação de materiais, uma vasta possibilidade de MMF pode ser produzida, dentre os quais já existentes: inorgânicos-inorgânicos: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (93% em peso) + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5% em peso) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2% em peso), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96% em peso) + KNO_3 (2% em peso) + KBr (2% em peso), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96% em peso) + NH_4NO_3 (2% em peso) + NH_4Br (2% em peso), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (93% em peso) + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7% em peso).

Entre os orgânicos-orgânicos: ácido cáprico (65 mol%) + ácido láurico (35 mol%), ácido cáprico (73,5% em peso) + ácido mirístico (26,5% em peso), ácido láurico (66% em peso) + ácido mirístico (34% em peso), ácido láurico (75,5% em peso) + ácido esteárico (24,5% em peso), estearato de metila (86% em peso) + palmitato de metila (14% em peso), ácido mirístico (64% em peso) + ácido esteárico (36% em peso), ácido palmítico + glicerol.

Tabela 3. MMF eutéticos (vantagens e desvantagens) (Adaptado de AMARAL et al., 2017).

Vantagens	Desvantagens
Temperaturas de fusão precisas	Informações das propriedades físicas limitadas
Densidade energética acima dos MMF orgânicos	Forte odor (para alguns)
Sem segregação	
Mudança de fase uniforme	

2.1.4 Seleção

A depender da aplicação podem ser selecionados entre os mais variados tipos de MMF. Importante é a manutenção do ciclo de mudança de fase após repetidas alterações. Devido as possibilidades, um equilíbrio entre as propriedades térmicas, físicas, cinéticas, químicas e econômicas é buscada, uma vez que, dificilmente, um único material possua todas as qualidades necessárias.

Em relação as propriedades térmicas: ponto de fusão adequado a aplicação pretendida; calor latente de fusão alto; condutividade térmica elevada; maior calor específico, proporcionando um armazenamento complementar de calor sensível.

Equilíbrio de fase, alta densidade energética, pouca alteração no volume quando da mudança de fase, baixa pressão na fase vapor (estabilidade na contenção do MMF) são qualidades em suas propriedades físicas.

Nas cinéticas esperam-se: pouco ou nenhum subresfriamento durante o congelamento, altas taxas de nucleação e de crescimento de cristal (o MMF líquido deve cristalizar/solidificar em seu ponto de solidificação termodinâmico), transferência de calor eficiente.

Estabilidade química prolongada (não degradação após repetidos ciclos de fusão/solidificação), não ser corrosivo, atóxico, não poluente, sem inflamabilidade e não explosivo, compatibilidade com o material envolvente (onde o MMF é acondicionado) compõem as características químicas esperadas.

E, sem menos relevância, os aspectos econômicos: acessível, abundante e possibilidade de reaproveitamento/reciclagem.

A Figura 3 representa graficamente as classes de MMF relacionando-as com valores da entalpia e temperatura de fusão, propriedades relevantes na seleção de materiais de mudança de fases.

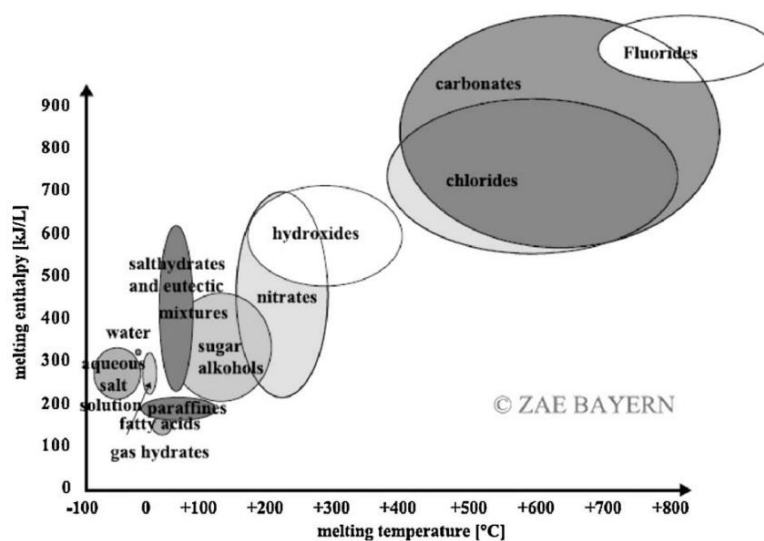


Figura 3. Classes de materiais MMF, entalpia de fusão x temperatura de fusão (CABEZA *et al.*, 2011)

2.1.5 Aplicações

Diversas são as áreas de aplicabilidade dos materiais de mudança de fase: edifícios (incorporação nas paredes), adição em tintas, armazenamento térmico de energia solar, agroindústria alimentar, proteção térmica dos alimentos, arrefecimento de componentes eletrônicos, inserção em cimento, resfriamento de motores e máquinas hidráulicas, conforto em veículos, sistemas de condicionamento de ar, resfriamento de estufas, coletores solares, fogões solares, sistemas térmicos de espaçonaves, aquecimento de água para fins sanitários, aplicações médicas, entre outros.

No mercado, existem algumas empresas que fornecem MMF para as mais variadas empregabilidades, dentre as quais destacam-se: *PCM Products*, *Rubitherm GmbH*, *PureTemp LCC*, *Axiotherm GmbH*, *va-Q-tec*, *Microtek Laboratories*, *PLUSS Advanced Technologies*, *Croda Europe*, *Climator AB*, *TEAP PCM*, *Cristopia*, *Mitsubishi Chemical*.

Dado o objetivo deste trabalho, será destaque o armazenamento de energia latente sob condições de baixas temperaturas, assim denominado devido a faixa de uso dos MMF com temperatura de fusão desde os 20°C (resfriamento) até -60 °C (congelamentos de produtos), podemos citar, entre outros, o uso em:

- Transportes de alimentos e embalagens: uma variação na temperatura e/ou umidade é observada no traslado de produtos do gênero alimentício, ocasionando uma

heterogeneidade da temperatura, prejudicial, portanto, a conservação desses e possibilitando um aumento da proliferação bacteriana. O uso de MMF promove uma estabilização da temperatura. Para tanto os materiais de mudança de fase são incorporadas as paredes dos veículos (parte refrigerada) e embalagens/recipientes que acondicionam os alimentos/produtos.

Tabela 4. MMF usados em veículos refrigerados e embalagens de produtos (adaptado de SELVNES *et al.*, 2020).

Aplicação	MMF ($T_{fusão}$ °C)	Resultados	Autores
Parede para veículo refrigerado	RT5 (5)	* Mudança de pico (2 a 2,5 horas) * Redução de transferência de calor de pico (29,1%) * Redução média de transferência de calor (16,3%)	(AHMED; MEADE; MEDINA, 2010)
Recipiente para armazenamento de sorvete	E-21 (-21)	Diminuição da temperatura do produto quando armazenado à temperatura ambiente (10 K).	(ORÓ; DE GRACIA; CABEZA, 2013)
Embalagens para sacos de sangue	Mistura de n-alcenos (4,8)	Temperatura correta de armazenamento durante 6 horas (aumento de 8 vezes).	(MONDIEIG <i>et al.</i> , 2003)
Embalagens para comidas refrigeradas	RT5 (5)	* Aumento da capacidade de amortecimento térmico. * Aumento do prazo de validade do presunto (6,7%).	(HOANG <i>et al.</i> , 2015)

- Refrigeração comercial: os equipamentos de refrigeração (balcões frigoríficos, *freezers* verticais e horizontais entre outros) são responsáveis por uma parcela significativa do consumo de energia elétrica em supermercados. O emprego de MMF visa, principalmente, uma redução nos gastos com energia, integrando o material de mudança de fase nos equipamentos componentes do circuito de refrigeração. Integrados nesses sistemas, o MMF pode atuar nos horários de pico, deslocando o consumo para valores, no dia, onde a tarifação é menos dispendiosa, acrescente a vantagem do suprimento de energia térmica latente acumulada em caso de falta de energia, falhas nos componentes do circuito promotor do frio, aumentando, assim, a confiabilidade das máquinas. Três maneiras de inserir o MMF são possíveis na refrigeração comercial: a primeira, o armazenamento completo, consiste no suprimento, pelo MMF, de toda a carga térmica no horário de pico, isto é, o sistema de refrigeração é desligado, atuando, então o MMF; a segunda, armazenamento parcial com nivelamento de carga, o sistema de refrigeração e a capacidade de armazenamento são projetos para uma atuação constante, em outros termos, uso racional do compressor, uma vez que, desligamentos e acionamentos deste equipamento influencia, diretamente, no consumo de energia; por fim, o armazenamento parcial com limitação de carga, ou seja, a capacidade do MMF garantirá o uso da energia latente acumulada em períodos/frações do dia, e geralmente, nos horários de maior tarifação.

Tabela 5. MMF na refrigeração comercial (adaptado de SELVNES *et al.*, 2020).

Aplicação	MMF ($T_{\text{fusão}}$ °C)	Resultados	Autores
Prateleira do refrigerador vertical com tubos de calor e MMF	Água deionizada com 2% de bórax (-0,5)	* Redução da temperatura dos alimentos durante o degelo (3,5°C) * Pico de temperatura reduzido durante o degelo (1,5°C)	(LU <i>et al.</i> , 2010)
Tubos finos de MMF-HEX (inseridos no trocador de calor) em um expositor	Água (0)	Redução da temperatura máxima dentro do expositor (1 K)	(BEN-ABDALLAH <i>et al.</i> , 2019)

Aplicação	MMF ($T_{fusão}$ °C)	Resultados	Autores
vertical de produtos			
Um acumulador MMF-HEX, com três fluidos integrados, inseridos no caminho da circulação de ar em uma cabine de exposição	Água (0)	Redução da temperatura máxima do ar do armário durante o degelo (10 K)	JOKIEL <i>et al.</i> , 2019
MMF-HEX no condutor de ar de um refrigerador de bebidas	Água (0) e RT4 (4)	* Redução no consumo de energia (4-10%) * Aumento do compressor tempo de ciclo (11,8%)	(BEEK; JONG, 2014)
Armazenamento de calor latente (banco de gelo) em um refrigerador de bebidas	Água (0)	Redução do consumo de energia (15%)	(MAĐERIĆ; PAVKOVIĆ; LENIĆ, 2019)
Integrado ao sistema de refrigeração por CO ₂	Água (0)	* Redução no consumo de energia (5,6%) * Redução na potência de pico no compressor (15%)	FIDORRA <i>et al.</i> , 2015

- Refrigeração industrial e grandes instalações: A aplicação de MMF em *chillers AC*, armazéns refrigerados e grandes sistemas de refrigeração dividem-se em duas classes: AETL integradas ao circuito de refrigeração primário e AETL inseridas no circuito de refrigeração secundário. Na primeira classe, o MMF atua ou diminuindo a temperatura do refrigerante ou condensando-o; na segunda classe, exerce a função de dissipar calor do fluido secundário (não entra em contato direto com o refrigerante do circuito primário).

Tabela 6. MMF na refrigeração industrial e grandes instalações (adaptado de *SELVNES et al.*, 2020).

Aplicação	MMF ($T_{\text{fusão}}$ °C)	Resultados	Autores
Integrados ao circuito primário			
MMF baixas temperaturas de armazenamento	CO ₂ (gelo seco) (abaixo de -50)	Redução no consumo (30%) para a mesma capacidade	(SELVNES; HAFNER; KAUKO, 2019)
Armazenamento latente para refrigeração industrial em cascata CO ₂ /NH ₃	Água (0) e Adblue	Redução do pico de carga (19%)	(SELVNES; HAFNER; KAUKO, 2018)
Tubo no tanque ATEL para AC multi-split tipo VRF	RT28HC (28)	Contribuição média do ATEL para refrigeração (1,5 kW)	KORTH <i>et al.</i> , 2019
Integrados ao circuito secundário			
Sistema de refrigeração distrital (edifícios) com AETL	Água (0)	Economia de energia anual (0 a 4%)	(CHAN <i>et al.</i> , 2006)
Bobina em um tanque com MMF para um refrigerador de 8 kW	Água (0)	* Alta capacidade de armazenamento (40kWh) * Aumento do COP	(TORREGROSA-JAIME <i>et al.</i> , 2013)
Tanque com sistema de AC com capacidade de 2000 kW	Água (0) e RT3HC (3)	* Aumento da eficiência exegética (53,44%) * Redução no consumo de energia (7,58%)	(HOSEINI RAHDAR; EMAMZADEH; ATAIEI, 2016)

2.2 NANOMATERIAIS¹

É uma classe de materiais com dimensões na ordem de 10^{-9} m, isto é, escala nanométrica, com, ao menos, uma de suas dimensões no intervalo de 1 a 100 nm. Filmes ultrafinos, fios quânticos e nanopartículas (NP) compõem os nanomateriais.

Os nanomateriais podem apresentar dimensões, em nanoescala, em três direções (nanopartículas), duas direções (filmes ou placas de espessura nanométrica), uma direção (nanofios) e direção zero (pontos quânticos).

As propriedades dos nanomateriais diferem, em termos comparativos, das frações convencionais de seus materiais base devido a dois fatores, pelo menos: grande superfície de área e efeitos do confinamento quântico.

Nanopartículas são classificadas de acordo com a forma, tamanho e propriedades físico e químicas em: nanopartículas a base de carbono, metal, cerâmicas, semicondutores, poliméricos e a base de lipídios.

Nanotubo de carbono e fulerenos compõem a família dos nanomateriais a base de carbono. Os NTC (nanotubos de carbonos) são alongados, com estrutura de tubos com diâmetros que variam entre 1-2 nm. Possuem estrutura semelhante a folha de grafite enrolada sobre si mesma. Os nanotubos de carbono de parede simples, NTCPS, possuem na sua estrutura, folha enrolada simples; dupla parede de nanotubos, NTCPD, apresentam duas paredes de folhas e o, múltiplas paredes de nanotubos, NTCPM. Os fulerenos apresentam uma estrutura em forma de globo oco e o carbono é arranjado em unidades pentagonais e hexagonais.

Nanopartículas semicondutoras possuem características intermediárias entre as metálicas e ametálicas. São utilizadas, entre outros em catálise, fotocatálise, fotodegradação de corantes e aplicações de imagem.

As metálicas são precursoras dos metais e, destacam-se, por suas excelentes características óticas, e por essas razões, são aplicados, *e.g.*, juntamente com as semicondutoras, em tratamentos diagnósticos e terapêuticos contra o câncer; nanopós metálicos são utilizados em revestimentos.

¹ Nesta tese o termo nanopartículas será usado como sinônimo de nanomateriais, terminologia, por vezes, encontrada na literatura científica (KHAN *et al.*, 2019)

As NP de cerâmica são inorgânicas e não metálicas. Existem nas mais variadas formas: ocas, porosas, densas, amorfas, cristalinas. São produzidas por meio de calor e frio sucessivos.

Nanopartículas poliméricas são de base orgânica. São encontradas em formatos, principalmente, de nanoesferas e nanocápsulas.

Aplicadas, usualmente, na área biomédica, as NP à base de lipídios geralmente tem formato esférico, com diâmetro variando de 10 a 1000 nm.

Para obtenção das nanomateriais diversos métodos de síntese são empregados: moagem mecânica, deposição física de vapor (DFV), deposição química de vapor (DQV), automontagem molecular, deposição de camada atômica (DCA), nanofabricação em sol gel, síntese de plasma ou pulverização de chamas, pirólise laser entre outros.

Para avaliação das propriedades físico-químicas dos nanomateriais tem-se usado as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), infravermelho (IR), análise granulométrica, difração de raio-X (XRD), espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS), método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), analisar de tamanho potencial zeta/DLS (espalhamento dinâmico da luz), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS), microscopia óptica de luz polarizada (POM) dentre outros.

Agregação é uma tendência entre os nanomateriais em suspensão, causada por forças de *Van de Waal*, interações covalentes ou polares e eletrostáticas mais fortes. Uma alternativa usual para solução dessa questão é o uso de surfactantes. Estes são agentes químicos empregados na estabilização dos nanomateriais, atuando de modo a mantê-las segregadas, porém, como efeito adverso, a ação desse agente pode alterar a superfície e as propriedades interfaciais.

A razão principal para uso de nanomateriais em materiais de mudança de fase reside no incremento na propriedade térmica, a saber, condutividade térmica, uma vez que a dispersão tende a aumentar a taxa de transferência de calor nos processos de fusão e solidificação no material, pois nos MMF, o valor dessa propriedade é limitado.

O valor da condutividade térmica [W/mK] de algumas nanopartículas são apresentadas a seguir: Al_2O_3 (40), CuO (76,5), MgO (54,9), Ag (429), Al (238-273), Au (310), Cu (401), Fe (75-80), NTCPM (2000-4000), SiC (490).

2.2.1 Nanomateriais dispersos em MMF

Materiais de mudança de fase apresentam, no geral, um baixo valor da condutividade térmica. Além disso, podem possuir um alto valor para o subresfriamento, isto é, nucleação em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material.

A água, *e. g.*, quando recebe adição de álcool tem uma redução na temperatura de congelamento, a custo de uma diminuição no valor condutividade térmica. Outros MMF, como a parafina e os ácidos graxos, apesar da boa densidade energética, baixo custo, pouco ou nenhum grau de subresfriamento, sem reatividade química, tem no valor da condutividade térmica sua principal desvantagem.

Adicionar um material, com maior capacidade para transportar calor, ora entrando, ora saindo do MMF, no caso, nanomateriais podem proporcionar um incremento positivo nesse traslado energético.

Nanomateriais, portanto, agregam valor no desempenho térmico dos materiais de mudança de fase, a saber podem:

- Reduzir o grau de subresfriamento;
- Aumentar da condutividade térmica;
- Reduzir o tempo de congelamento e derretimento do MMF;
- Possibilidade de ganho no valor da energia térmica armazenada;
- Crescimento do calor específico (em casos especiais).

Entre as desvantagens observadas, promovidas pela adição de nanomateriais nos MMF, em aplicações de armazenamento de energia latente, podem ser citadas:

- Aumento da viscosidade dinâmica;
- Redução, após repetidos ciclos termodinâmicos, no valor propriedades térmicas, mesmo aquelas já incrementadas pela adição de nanomaterial;

- Diminuição, à medida que aumenta a quantidade de nanomaterial adicionada, no calor latente.

2.2.2 Efeitos dos nanomateriais na condutividade térmica e calor latente

No armazenamento de energia térmica latente, duas propriedades termodinâmicas são destaques, a saber: condutividade térmica e calor latente.

A taxa de transferência de calor está diretamente ligada a condutividade térmica. Nos materiais de mudança de fase, influencia no armazenamento e liberação do calor. Por isso, a dispersão de nanomateriais, com alto valor da condutividade térmica, é usual em MMF, proporcionando um aumento da condutividade térmica do conjunto MMF + NP.

Uma explicação desse crescimento está no aumento da relação superfície/volume à medida que o tamanho dos nanomateriais diminui. Diversos nanomateriais tem sido aplicado para promoção desse efeito, entre as quais: nanoestrutura de carbono, grafeno, grafite, cobre, prata, óxido de cobre, dióxido de titânio, alumina, óxido de grafeno, magnetita, nitreto de boro entre outros.

Os nanomateriais a base de carbono destaca-se por terem baixo peso e elevada condutividade, entre 1000 e 6000 W/mK, portanto apresentam um grande potencial para transferência de calor. Como exemplos: nanofibra de carbono, nanotubo de carbono, nanoplaquetas de grafeno, nanoplaquetas de grafite.

Em relação ao calor latente, o efeito da inserção de nanomateriais difere a depender do seu tipo e do MMF onde são alocadas. De um modo geral, a tendencia é uma diminuição do calor latente no NaMMF, à proporção que se aumenta o quantitativo de nanomaterial adicionado.

Na Tabela 7, para nanopartículas a base de carbono, isto é, para as NPs com maior potencial (em teoria) de aumentar a condutividade térmica em MMF, observa-se o resultado no calor latente, comumente, diminuído.

Tabela 7. Estudos experimentais em NaMMF, efeito no calor latente (Adaptado de AMARAL *et al.*, 2017).

MMF	Nanomaterial	Fração do peso (%)	Variação no calor latente (%)	Autor
Parafina	Grafite expandido	10	-8,3	(SARI; KARAIPEKLI, 2007)
	Grafite expandido	25	15,6	(MILLS <i>et al.</i> , 2006)
	Grafite expandido	10	-10	(XIA; ZHANG; WANG, 2010)
	Grafite expandido	14,4	-14,4	(ZHANG; FANG, 2006)
	Nanoplaquetas de grafite esfoliadas	2	1,5	(XIANG; DRZAL, 2011)
	Grafite expandido e comprimido	8	-15,5	(ZHONG <i>et al.</i> , 2010)
	Nanografite	10	-13,1	(LI, 2013)
	Óxido de grafeno	51,7	-51	(MEHRALI <i>et al.</i> , 2013a)
PA	Óxido de grafeno	50	-50	(MEHRALI <i>et al.</i> , 2013b)
	Grafeno dopado com nitrogênio	3	-3,5	(MEHRALI <i>et al.</i> , 2014)
Ácido esterático	Óxido de grafeno	1	-40	(LI <i>et al.</i> , 2013)
Acetamida	Grafite expandido	10	-16	(XIA; ZHANG; WANG, 2010)

Portanto é necessário, quando da adição de nanomateriais em materiais de mudança de fase, um equilíbrio entre o incremento, geralmente obtido pelos nanomateriais, na condutividade térmica do MMF e a atenuação no valor do calor latente, de modo a proporcionar um compromisso entre o calor armazenado no sistema e a taxa de transferência de calor.

Tabela 8. Estudos experimentais em NaMMF, efeito na condutividade térmica (Adaptado de XIONG; ZHENG; SHAH, 2020).

Nanoestrutura	Morfologia	Tamanho médio	Concentração (% do peso)	MMF	Temperatura de fusão (°C)	Aumento na condutividade Térmica	Autores
grafeno	nanoplaqueta	d 10µm δ 64nm	5	Cera de parafina	51-58	164%	(FAN <i>et al.</i> , 2013)
grafeno	nanoplaqueta	d 5-10µm δ 4-20nm	10	n-eicosane	35,7	400%	(FANG <i>et al.</i> , 2013)
grafite	nanoplaqueta	d 10µm δ 35nm	10	Cera de parafina	29,7	167%	(LI, 2013)
C	nonotubo	d 6-9nm l 5 µm	1	n-eicosane	32-40	113%	(KARAIPEKLI <i>et al.</i> , 2017)
Cu	nanofio	d 50nm l 10 µm	0,17	Cloreto de cálcio hexahidratado	28-30	52%	(SREETHAWONG <i>et al.</i> , 2014)
Ag	nanopartícula	d10-18 nm	5	Éster orgânico	5,8-7,7	67%	(PARAMESHWARAN; JAYAVEL; KALAISELVAM, 2013)
CuO	nanopartícula	d37-59nm	0,1	Água	-0,8-0	35% taxa de solidificação	(CHANDRASEKARAN <i>et al.</i> , 2014)
Al ₂ O ₃	nanopartícula	d10-20nm	10,0	Cera de parafina	61,6	43%	(NOURANI <i>et al.</i> , 2016)
TiO ₂	nanopartícula	d 20nm	1,13	Cloreto de bário hidratado	-9,3	13%	(HE <i>et al.</i> , 2012)
magnetita	nanopartícula	d40-75nm	20,0	Cera de parafina	43-50	60%	(ŞAHAN; FOIS; PAKSOY, 2015)
Nitrato de Boro	nanofolha	l 0,5-2 µm δ 100nm	10,0	Cera de parafina	50-58	60%	(FANG <i>et al.</i> , 2014)

2.3 GLICEROL

O glicerol ($C_3H_8O_3$), também conhecido na forma comercial como glicerina (>95% de pureza), é da família dos álcoois além de ser um composto orgânico. É atóxico, higroscópico, incolor, sem odor, viscoso e na temperatura ambiente encontra-se no estado líquido, além de não ser inflamável em temperaturas inferiores a, aproximadamente, 176°C (FISPQ, 2021).

Esse álcool é o subproduto principal da produção do biodiesel (FERREIRA, 2013; JATOBÁ *et al.*, 2016), além de outros processos industriais como a produção do óleo da oiticica (GUIMARÃES, 2018).

Portanto, ao envolver o glicerol em outras aplicações, destinando o excedente desse produto, proporciona-se um melhor aproveitamento, tornando sua produção economicamente mais vantajosa e sustentavelmente desejável (Manhke e Freitas, 2016).

Ao pesquisar sobre o tema “*glycerol*” e “*glycerin*” termos em inglês para glicerol e glicerina, respectivamente, na plataforma *Web of Science*, foram encontrados 650 pesquisas, sendo as mais recorrentes na área da agricultura, laticíneos, ciência animal (15,54%), engenharia química (13,85%), combustíveis energéticos (11,23%), química física (7,69%), química multidisciplinar (7,07%), tecnologia em ciência de alimentos (6,77%), ciências veterinárias (6,46%), microbiologia aplicada a biotecnologia (6,15%), agricultura multidisciplinar (6%), ciências ambientais (4,92%).

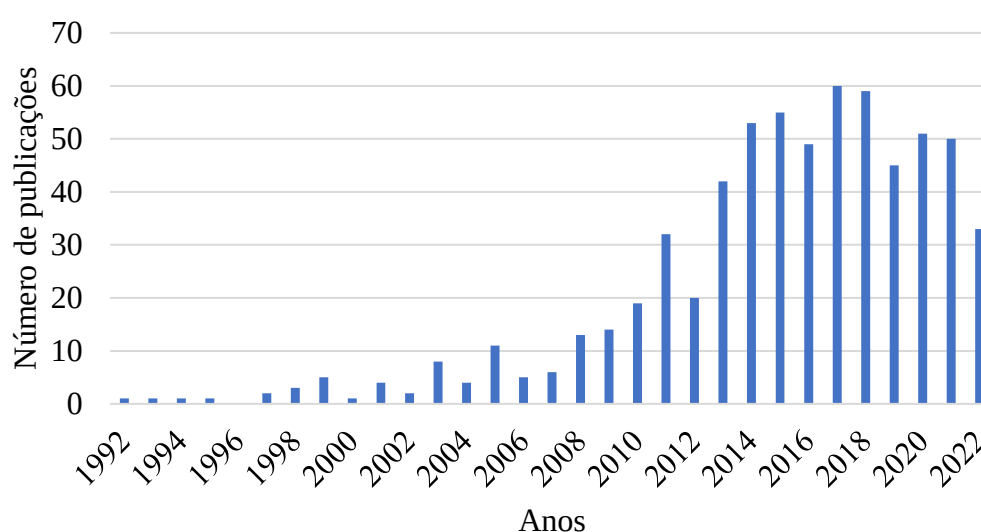


Figura 4. Número de publicações sobre a temática “*glycerin*”, “*glycerol*”. (*Web of Science*, 2022).

Na subárea da engenharia mecânica, 17 artigos são encontrados na *Web of Science*, 2,615%. Na mecânica, 9 publicações, 1,385%. A seguir são expostos resumos dos artigos da subárea da engenharia mecânica.

Colucci (2008) examinaram a viabilidade do uso de novos catalisadores para converter biodiesel, glicerina e metanol em um produto gasoso rico em hidrogênio e comparar seu potencial de produção .

Kim e Ju (2008) descreveram métodos para caracterizar líquidos fluindo em microcanais em termos de suas características de transporte e campos de velocidade. Para determinar a difusividade browniana local, que é uma função da viscosidade ou concentração de massa, partículas microscópicas de um diâmetro precisamente determinado são espalhadas em um líquido interessante e seus movimentos brownianos cruzados são examinados. A viscosidade e a difusividade de massa das misturas de glicerina e água são medidas usando as metodologias sugeridas, e os resultados estão em boa concordância com os valores relatados na literatura.

Villalba, San-Juan-Vergara e Sanjuan (2010) pesquisaram sobre glicerina, subproduto primário da indústria de biodiesel. Os setores farmacêutico, cosmético e alimentício estão entre os vários que podem utilizar o glicerol. A construção de um modelo dinâmico e a regulação da produção de 1,3 propanediol a partir do glicerol residual do processo de biodiesel pela cepa de *Clostridium diolis* em um biorreator contínuo são os principais objetivos da investigação dos autores.

Chignell e Liu (2011) os autores investigaram microbiose de eletrólise com câmera única e sem membrana foram avaliados quanto à sua capacidade de produzir hidrogênio a partir do glicerol desperdicioglicerol. Este estudo sugere que a viabilidade do setor de biodiesel em expansão será significativamente aumentada pela produção de bens úteis, como o hidrogênio, a partir do glicerol residual.

D'alessandro, Bartocci e Fantozzi (2012) pesquisaram sobre a glicerina, subproduto do biodiesel. Esta foi aplicada em uma usina de cogeração. A turbina a gás é alimentada por gás de síntese produzido pela pirólise lenta das sobras. Esta tecnologia é conhecida como IPRP (*Integrated Pyrolysis Regenerated Plant*). De acordo com os autores, a produção de glicerina a partir do biodiesel é suficiente para atender a demanda de energia elétrica da planta, mas não atende a necessidade de produção de calor, devido a limitação de entrada de óleo vegetal.

Guo *et al.*, (2012) estudaram no uso do glicerol no tratamento de águas residuais da

produção do biodiesel. Uma metodologia é apresentada de modo a resultar na obtenção do gliceroltriacetato, com rendimento de 90%.

Lin *et al.*, (2013) examinaram um sistema de aquecimento por micro-ondas e um catalisador LI-NaOH, os rendimentos de éster metílico do óleo de soja. Investigações foram conduzidas sobre os efeitos da temperatura, razão molar de metanol para óleo, tempo de reação, tipo de catalisador e quantidade. O líquido iônico (LI) empregado ([MorMeA][Br]) pode funcionar como catalisador de biodiesel. Quando a temperatura da reação é elevada, os pesquisadores notaram um aumento da glicerina, o que reduz a geração de biodiesel.

Pickett e Depcik (2014) apontam o uso da glicerina como parte da energia necessária para produção do biodiesel. Uma alternativa indicada pelos autores está em utilizar um catalisador para transformar a glicerina em uma mistura rica em hidrogênio que pode então ser usada em um motor de combustão interna.

Coronado *et al.*, (2014) estudaram sobre a excedente quantidade de glicerol resultado do aumento na fabricação de biodiesel. O impacto ambiental da combustão do glicerol em fábricas de biodiesel que utilizam caldeiras para geração de energia térmica para o processo é avaliado e quantificado nesta pesquisa. A ideia de eficiência ecológica avalia principalmente como as emissões de CO₂, SO₂, NO_x e material particulado (PM) afetam o meio ambiente.

Morita *et al.*, (2014) examinaram os mecanismos de baixo atrito dos filmes de usando simulações de dinâmica molecular e cálculos da teoria da função de densidade, objetivando a redução do atrito nas peças móveis do motor a combustão interna. Essa redução foi alcançada devido à terminação dos grupos OH, presente entre outros na glicerina.

Masuda, Tago e Yoshikawa (2014) desenvolveram catalisadores de óxido de ferro para uso no craqueamento oxidativo de resíduos de biomassa, dentre eles a glicerina, não comestíveis que contêm água para produzir compostos relacionados ao petróleo. Para a glicerina bruta, propano e acetona foram obtidos com sucesso.

Liu *et al.*, (2016) pesquisaram sobre a velocidade terminal ascendente das bolhas de ar em um escoamento bifásico gás-líquido. Exploraram o comportamento da velocidade de subida do terminal de bolha em solução aquosa de água e glicerol com vários tamanhos de bolha e avaliaram a relevância e precisão das correlações atualmente disponíveis.

Pickett, Depcik e Stagg-Williams (2018) investigaram uma tecnologia que

transforma a glicerina sobre um catalisador de níquel-alumina em *syngas*, um gás rico em hidrogênio que é fornecido a um sistema gerador de motor em um único processo de fluxo contínuo. Este trabalho explica o hardware do sistema e mostra como a energia pode ser gerada a partir da reforma da glicerina, de modo a reutilizar a glicerina na produção do biodiesel.

Antonnikova *et al.*, (2018) criaram uma configuração experimental inovadora para a obtenção de um aglomerado compacto de bolhas monodispersas de uma dimensão específica. Foi realizada uma comparação da dinâmica de um aglomerado de bolhas monodisperso flutuando em um meio de glicerol versus um meio de glicerina aumentado com um surfactante.

Haghighat Shoar *et al.*, (2021) projetam que até o ano de 2030 o mundo produzirá 48.500 milhões de metros cúbicos de glicerina, originado do crescimento na produção de biodiesel mundial. Neste artigo de revisão são investigados a transformação da glicerina em outros produtos.

Misturas binárias de água e glicerina foram fervidas em piscinas saturadas e subresfriadas, e o coeficiente de transferência de calor (HTC) foi avaliado experimentalmente pelos pesquisadores (VAJC *et al.*, 2022).

Zhang *et al.*, (2022) desenvolveram uma coleção de protótipos de roupas de resfriamento termoelétricas. Os resultados do experimento indicam que a água e a glicerina com uma concentração de 40 % têm vantagens como refrigerantes.

2.4 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

Para selecionar e aplicar de modo eficaz o MMF, deter o conhecimento das propriedades térmicas (calor latente, condutividade térmica, calor específico, temperaturas de mudanças de fase) e as propriedades físicas (densidade e condição do subresfriamento) é imprescindível.

2.4.1 Calor latente (entalpia de fusão)

Expressa a capacidade do material de fornecimento/armazenamento de energia térmica em um processo isotérmico.

Uma transformação endotérmica acontece durante a transição da fase sólida para líquida. O MMF absorve calor. Nesse processo é usado o termo calor latente de fusão, isto

é, a energia necessária para mudar um grama da substância do estado sólido para o estado líquido, sem variação da temperatura. Uma parcela dessa energia é empregada para quebrar as ligações do estado sólido, porém uma quantidade significativa permanece, resultado das forças intermoleculares do estado líquido. O processo exotérmico é característico durante a mudança da fase líquida para sólida, calor é liberado do material.

A energia armazenada, durante a mudança de fase, pelo MMF é indicada pelo do calor latente. Um valor alto do calor latente (entalpia de fusão) é esperado de um MMF para fins de uso prático, pois expressará o quanto de energia o material absorverá/liberará.

Nanomateriais adicionados ao MMF podem alterar os valores de calor latente, tanto do processo de fusão, quanto na solidificação. A fração de nanomateriais influencia no valor desta propriedade por meio de dois modos distintos e complementares: a interação molecular entre o nanomaterial e o MMF; e a entalpia do particulado nanométrico que não se fundem. O primeiro fato tende a aumentar o valor do calor latente no NaMMF; o segundo, promove uma diminuição dessa propriedade.

Pela Teoria da Mistura, entalpia de fusão teórica do NaMMF pode ser encontrado pela Eq. 3 ou Eq. 4 (KIM *et al.*, 2016; PARSAZADEH; DUAN, 2017):

$$\Delta H_{fusão}^{NaMMF} = \Delta H_{fusão}^{MMF} (1 - \phi) \quad (3)$$

$$(\rho L_{fusão})_{NaMMF} = (\rho L_{fusão})_{MMF} (1 - \phi) \quad (4)$$

Onde $\Delta H_{fusão}^{NaMMF}$ é a entalpia de fusão teórica do NaMMF [J/kg], $\Delta H_{fusão}^{MMF}$ é a entalpia de fusão do MMF, $(\rho L_{fusão})_{NaMMF}$ é a densidade e o calor latente de fusão do NaMMF nessa ordem, $(\rho L_{fusão})_{MMF}$ é a densidade e calor latente de fusão do MMF, respectivamente, e ϕ é a fração de nanomaterial.

2.4.2 Condutividade térmica (k)

A condutividade térmica influencia diretamente na taxa da energia absorvida e liberada em MMF.

É fundamental na transferência de calor, isto é, avaliação do tempo de solidificação e fusão, ademais, projetar os trocadores de calor dos sistemas de armazenamento de energia térmica latente. Quanto maior a condutividade térmica, maior a taxa de transferência de calor.

Adicionar nanomateriais em materiais de mudança de fase, em geral, promove um aumento no valor da condutividade térmica do composto NaMMF, porquanto, é uma das principais motivações da união desses dois materiais. O nanomaterial atua elevando, geralmente, a condutividade térmica do conjunto, isto é, do NaMMF.

A concentração, forma, tamanho, condutividade térmica do MMF, condutividade térmica do nanomaterial e temperatura são fatores que influenciam na condutividade térmica do NaMMF. A Fig. 5 mostra a condutividade térmica de alguns sólidos.

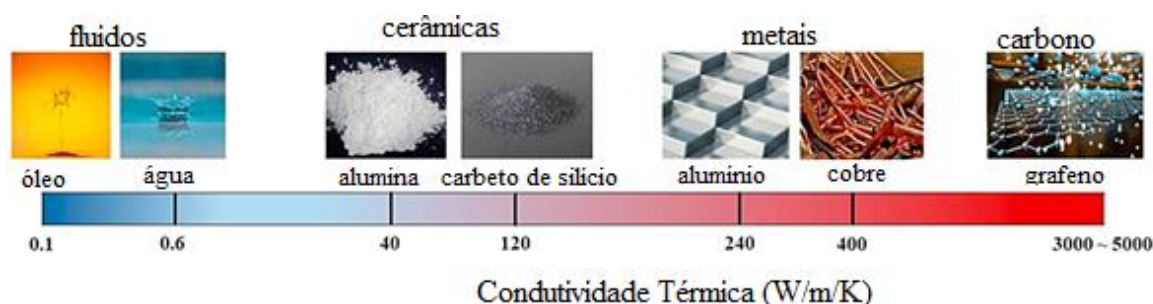


Figura 5. Condutividade térmica de alguns sólidos e líquidos (MAHIAN *et al.*, 2019)

Nanomateriais de tamanho menores, em comparação as maiores, comumente oferecem um maior valor agregado a condutividade térmica do NaMMF.

Em relação as formas, maior condutividade térmica é observado em NP do tipo plaquetas, depois, cilíndricas, seguido por tijolos, lâminas e por fim esféricas.

Um aumento na fração de nanomaterial disperso tende a elevar da taxa de transferência de calor, porém deve-se observar o valor ideal de nanomaterial a ser adicionado, uma vez que, pode haver um aumento na viscosidade, resultando em uma maior queda de pressão (aumento na potência de bombeamento), isto caso o NaMMF atue circulando em um sistema acionado por bombeamento.

O calor latente é afetado pela fração de nanomaterial, usualmente, quanto maior o valor do particulado nanométrico dispersos, menor o calor latente do NaMMF.

A equação de Maxwell, Eq. 5, apresenta o valor (empírico) da condutividade térmica, desconsiderando o efeito Browniano, para nanopartículas esféricas (VAJJHA; DAS; NAMBURU, 2010):

$$k_{NaMMF} = \frac{k_{NP} + 2 k_{NP} - 2\phi (k_{MMF} - k_{NP})}{k_{NP} + 2 k_{MMF} + \phi (k_{MMF} - k_{NP})} k_{MMF} \quad (5)$$

Onde k_{NaMMF} é a condutividade do NaMMF, k_{NP} é a condutividade térmica da nanopartícula e k_{MMF} é a condutividade térmica do MMF e ϕ é a fração de nanopartículas.

Em formatos de NP não-esféricas, pode ser empregado o modelo Hamilton – Crosser, Eq. 6 (HAMILTON, 1962):

$$k_{NaMMF} = \frac{k_{NP} + (\eta-1) k_{NP} - (\eta-1)\phi (k_{MMF} - k_{NP})}{k_{NP} + (\eta-1) k_{MMF} + \phi (k_{MMF} - k_{NP})} k_{MMF} \quad (6)$$

Onde η é o fator de forma empírico e é dado por $\eta = 3/\psi$, sendo ψ o valor da esfericidade. A esfericidade expressa uma razão da área da superfície de uma esfera de volume semelhante e a área de superfície da NP em formato não esférica.

2.4.3 Capacidade Térmica (C_p)

Ao receber ou perder energia na forma de calor uma substância ou corpo pode alterar o valor da sua temperatura. A propriedade denominada capacidade térmica representa a quantidade de calor necessária para variação (elevação ou diminuição) da temperatura da substância/corpo em um grau.

Em materiais de mudança de fase, a capacidade térmica, C_p [J/K], pode ser encontrada pela Eq. 7 (CHOW; ZHONG; BEAM, 1996):

$$(\rho C_p)_{NaMMF} = (1 - \phi) (\rho C_p)_{MMF} + \phi (\rho C_p)_{NP} \quad (7)$$

Onde $(\rho C_p)_{NaMMF}$ corresponde a densidade e capacidade térmica do NaMMF nessa ordem, $(\rho C_p)_{MMF}$ representa a densidade e a capacidade térmica do MMF, respectivamente, e $(\rho C_p)_{NP}$ é a densidade e capacidade térmica da NP e ϕ é a fração de nanopartículas.

Por ser uma propriedade extensiva, isto é, dependente da massa, é conveniente, em várias aplicações, *e.g.*, regime transiente, recorrer ao calor específico, c_p [J/kg/K]. Ao se dividir a capacidade térmica pela massa, tem-se o valor dessa propriedade, que independe da massa (dimensões) e é intrínseca de cada substância.

O produto do calor específico com a densidade é chamado de capacidade calorífica volumétrica, de outro modo, indica a capacidade de um material/substância/corpo armazenar/acumular energia térmica na forma de calor.

2.4.4 Densidade (ρ)

A densidade, ρ_{NaMMF} [kg/m³] em materiais de mudança de fase nanoaprimorados é conforme a Eq. 8 (FAN *et al.*, 2014):

$$\rho_{NePCM} = (1 - \phi) \rho_{MMF} + \phi \rho_{NP} \quad (8)$$

Onde ρ_{NePCM} é a densidade do MMF aprimorado com nanomaterial, ρ_{MMF} é a densidade do material de mudança de fase, ρ_{NP} é a densidade da nanopartícula e ϕ é a fração de nanopartículas.

Ao se armazenar energia térmica latente a densidade, entre outras propriedades, tem influência direta na seleção da quantidade mínima de NaMMF necessária para promoção de acúmulo de energia conforme observada na Eq. 9 (BISTA *et al.*, 2018; ONYEJEKWE, 1989):

$$E = \rho_{NePCM} V_{\min} L \quad (9)$$

Onde E [J] é a energia armazenada ou energia consumida (se for considerado este valor já conhecido, isto é, aplicações onde o NaMMF tenha o papel de suprir uma determinada demanda de energética, *e.g.*, consumo elétrico em um sistema de refrigeração) no NaMMF, desconsiderando o calor sensível, $V_{\min}$ é o volume mínimo de NaMMF, L é o calor latente [J/kg].

2.4.5 Subresfriamento

Também chamado de super-resfriamento, Fig. 6, acontece quando o material de mudança de fase solidifica-se em temperatura abaixo da temperatura de fusão. Esse retardo

na cristalização do MMF, o subresfriamento, não liberará ou retardará a energia acumulada quando em processo de fusão, momento em que se espera esse fenômeno.

Durante o aquecimento o subresfriamento não tem importância; na solidificação, entretanto, é relevante. A cristalização é fundamental para liberação de calor latente, do MMF, durante a solidificação.

O início da cristalização acontece com a nucleação, que por sua vez, dividem-se em: homogênea, causada pelo próprio MMF pois a temperatura baixa assim possibilita; heterogênea, gerada por aditivos adicionados ao MMF que auxiliarão no processo de formação do cristal.

Um valor alto para o subresfriamento é, portanto, um efeito indesejável no uso de MMF em armazenamento térmico de energia latente. A taxa de nucleação lenta, resultará em um maior tempo para o congelamento/solidificação do material. Uma diminuição na temperatura de evaporação do refrigerador e por consequente, redução na eficiência em sistemas de refrigeração são observados em AETL com alto grau de subresfriamento.

Uma alternativa para solução dessa limitação é a dispersão de nanomateriais no MMF, porquanto podem contribuir como agente nucleante (formador do núcleo), minimizando os efeitos do subresfriamento, acelerando o processo de cristalização, isto é, maior rapidez nos efeitos da nucleação e menor tempo para solidificação.

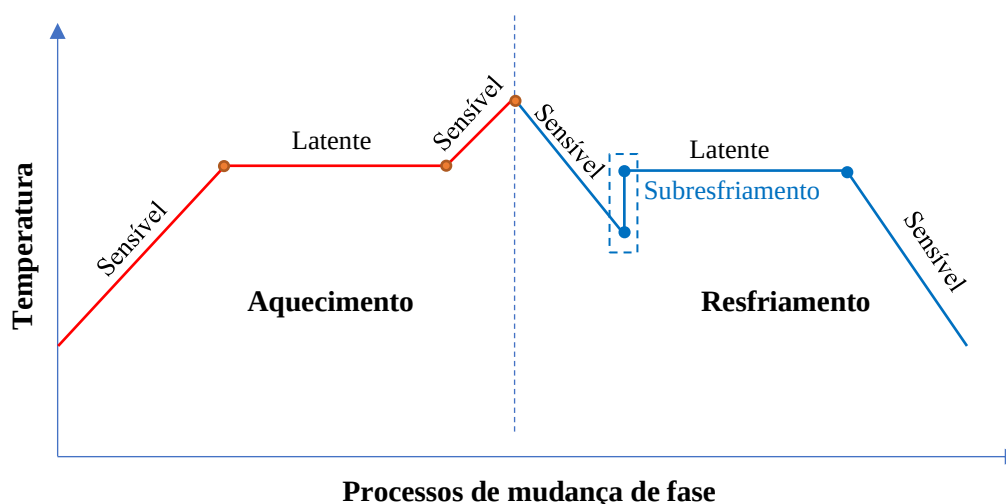


Figura 6. Diagrama esquemático das mudanças de temperatura x processos de fusão e solidificação em um MMF com subresfriamento (adaptado de KIBRIA *et al.*, 2015).

O grau de subresfriamento (ΔT) é medido segundo a Eq. 10:

$$\Delta T = T_{\text{fusão}} - T_{\text{subresfriamento}} \quad (10)$$

Onde $T_{\text{fusão}}$ é a temperatura de fusão do NaMMF e $T_{\text{subresfriamento}}$ é a temperatura do super-resfriamento do NaMMF.

2.4.6 Viscosidade dinâmica

A adição de nanopartículas no MMF pode influenciar o valor da viscosidade dinâmica. A dispersão, comumente, aumenta o valor dessa propriedade. Um valor alto representa uma maior energia de pressão a ser aplicada ao fluido, isso em aplicações em que o NaMMF esteja em circulação sobre a ação de uma bomba.

A viscosidade dinâmica nos NaMMF depende da quantidade de nanomaterial adicionado e da temperatura. O valor dessa propriedade diminui em NaMMF com o aumento da temperatura.

O modelo de *Brinkman* é empregado por pesquisadores para calcular (estimar) a viscosidade dinâmica em NaMMF com nanopartículas esféricas, e recomendado para aplicações com frações de NP < 3%. Eq. 11 (MAHBUBUL; SAIDUR; AMALINA, 2012):

$$\mu_{NaMMF} = \frac{\mu_{MMF}}{(1 + \phi)^{2,5}} \quad (10)$$

Onde μ_{NaMMF} é a viscosidade do NaMMF e μ_{MMF} [kg/m·s] é a viscosidade do MMF [kg/m·s].

Existem outros modelos que predizem a viscosidade dinâmica em NaMMF:

- *Krieger-Dougherty*: aplicados em nanopartículas em formatos de diversos, tamanho de partículas > 1000 nm, temperaturas entre 20 e 40 °C em valores de concentração de volumétrica entre 1 e 2%.
- *Vajjha*: usados em nanopartículas com tamanho entre 10 e 100 nm, temperaturas entre 20 e 90°C e fração volumétrica entre 1 e 10% de alumina e 1 a 6% de óxido de cobre.
- *Corcione*: empregados em nanopartículas com tamanhos entre 20 e 200 nm, temperaturas de 20 e 60 °C,

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O armazenamento de energia térmica por meio do calor latente é conhecido na literatura científica. Em diversas áreas do conhecimento tem-se estudado formas e melhorias do uso dessa tecnologia com diversos fins.

A seguir são destacados estudos do uso de MMF aplicados na refrigeração comercial e industrial, isto é, em equipamentos responsáveis pela conservação, resfriamento e congelamento de produtos, com destaque para o evaporador, componente do sistema frigorífico onde são inseridos a maioria dos acumuladores de energia, senão vejamos.

3.1 PESQUISAS DE MMF DESENVOLVIDOS PARA REFRIGERAÇÃO COMERCIAL E INDUSTRIAL

Onyejekwe (1989) aponta em sua pesquisa a possibilidade de usar MMF, água + NaCl, em um *freezer* para armazenamento de energia térmica latente. Na pesquisa o MMF é primeiramente avaliado em diversas configurações construtivas do local para estocagem do MMF: paralelepípedo, cilíndrico e esférico, sendo no experimento a configuração geométrica em forma de um paralelepípedo a que mais apresentou possibilidade de troca de energia, uma vez que o coeficiente convectivo foi o mais alto, comparativamente.

Após essa averiguação, uma análise experimental, com uso de termopares, e numérica é realizada no *freezer*, em dois momentos, um com o *freezer* sem o MMF e outro com o uso do MMF. O *container* com o MMF foi alocado nas posições horizontal e vertical para definição do melhor local para instalação, verificou-se, portanto, a posição ideal sendo na horizontal, perto do evaporador. Importante destacar como conclusão o uso de 10 litros do MMF água + NaCl, manteve a temperatura do freezer em -18°C por 38 horas.

Em sua pesquisa (AZZOUZ *et al.*, 2005) avaliou o uso de MMF, solução de sal eutético com ponto de fusão variando entre -6°C e 0°C , em forma de placa em um dos lados do evaporador, Fig. 7, objetivando a melhoria da performance do sistema, bem como a diminuição de demanda de energia elétrica em momentos de pico. A placa de MMF tinha $0,075\text{ m}^3$ de volume.

Um modelo matemático é desenvolvido para analisar a capacidade de refrigeração, o consumo elétrico, temperaturas de evaporação e condensação. O refrigerador não possuía o compartimento de congelados, sendo sua temperatura interna mantida a 4°C , temperatura externa a 20°C e algumas informações, como o coeficiente de performance (COP) e a capacidade de refrigeração foram obtidas experimentalmente.

As simulações foram realizadas sem MMF e com o MMF para várias temperaturas de mudança de fase, várias temperaturas ambientes e alterando a espessura das placas. Como resultados dessa modelagem numérica, houve um aumento de 72% na performance do sistema de refrigeração e uma redução de 25% no tempo global de uso do compressor, razão esta proporcionada pela fusão do material com mudança de fase quando da ausência de energia elétrica no sistema.

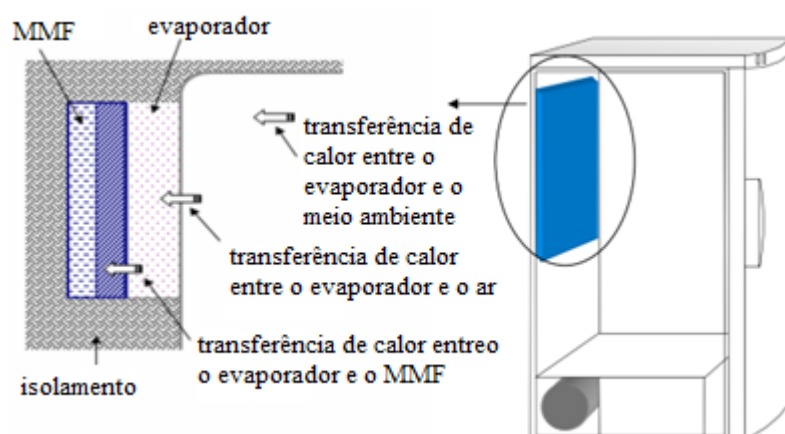


Figura 7. Esquema do refrigerador doméstico com MMF. Fonte: (Azzouz *et al.*, 2005).

Os pesquisadores (AZZOUZ; LEDUCQ; GOBIN, 2009) realizaram um estudo na França em um refrigerador doméstico com MMF, água ou uma mistura eutética com ponto de fusão de -3°C , colocado em forma de placa, com variação da espessura, $0,005\text{ m}$ e

0,0010 m no evaporador conforme ilustrado na Fig. 8. O laboratório para ensaio teve temperatura e umidade controladas, com variações $\pm 0,1$ °C e $\pm 0,1\%$, respectivamente.

Os testes foram realizados com água e repetidos com a mistura eutética para as seguintes condições: uso no protótipo de placa de espessura menor, depois na placa de maior dimensão e sem uso do MMF no refrigerador, com variações de carga térmica. Para cada situação os experimentos observavam três ciclos: no primeiro, o MMF está derretido e é congelado; no segundo, o MMF não pode derreter completamente (alta carga térmica); no terceiro, o MMF não pode congelar completamente (baixa carga térmica). O objetivo da pesquisa é avaliar a capacidade de armazenamento de calor com uso do MMF, o desempenho do sistema de refrigeração e comparar os resultados sem a presença do material com mudança de fase na geladeira.

Como resultados os autores afirmam que a eficiência da geladeira, com a adição de MMF, é fortemente influenciada pela carga térmica; com uso do MMF, é possível o uso do equipamento de refrigeração em um intervalo de 5 a 9h, contra 1 a 3h sem o MMF; em termos comparativos, a água armazena melhor a energia térmica que a mistura eutética; esta, porém, mantém a temperatura no compartimento do evaporador baixa durante o processo de fusão.

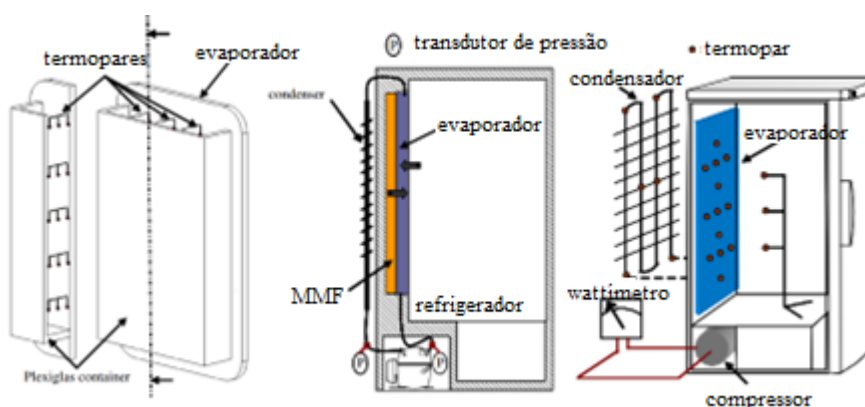


Figura 8. Representação esquemática do refrigerador com MMF. Fonte: (Azzouz et al., 2009).

TULAPURKAR *et al.* (2010) desenvolveram uma modelagem matemática, validada por um ensaio experimental, usando MMF (com temperatura de fusão abaixo de zero grau), para fornecimento de energia latente acumulada em horários de pico em uma

geladeira convencional com evaporador duplo sequencial, isto é, compartimentos distintos e separados, um para congelamento e outro, resfriamento.

Duas seções foram avaliadas, a de alimentos frescos e de congelados. Os MMF foram inseridos em duas seções da geladeira tipo dual (compartimentos separados para congelados e alimentos frescos), Fig. 9 Como resultados os autores constataram: a flutuação de temperatura é menor com o uso do MMF, tanto na seção de alimentos frescos quanto na de congelados; some-se a isto a redução no coeficiente de performance com integração do MMF ao ciclo de refrigeração.

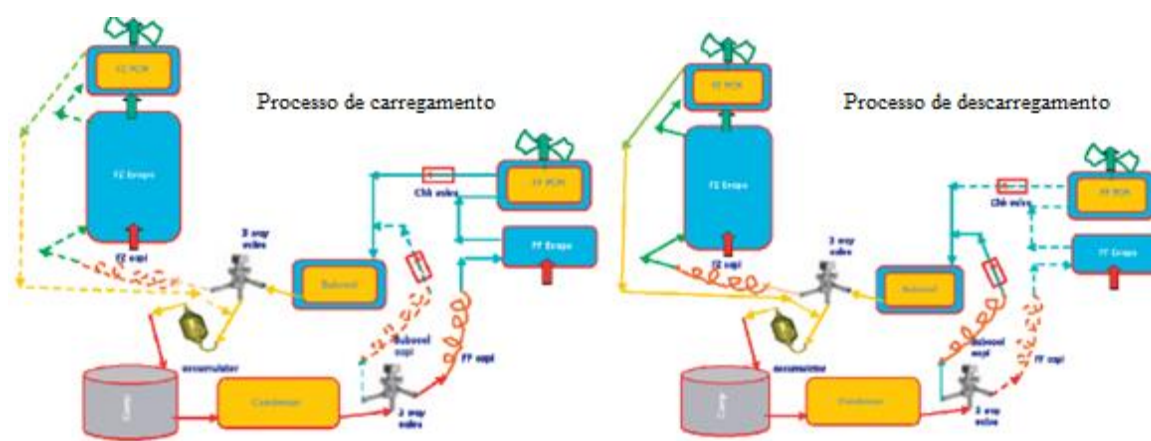


Figura 9. Refrigerador tipo dual, integrado com MMF. Fonte: (Tulapurkar et al., 2010).

Gin e Farid (2010) investigaram o uso de placas de MMF, composição eutética de água e cloreto de amônia, nas paredes internas de um freezer vertical, volume de 153 l, para armazenamento de sorvete e carne, objetivando auxiliar a remoção de carga térmica proveniente dos produtos.

O MMF foi envolto em papel alumínio e posicionado conforme ilustrado no Fig. 10. Para obtenção do efeito comparativo, os testes foram realizados durante duas semanas, com e sem MMF, para obtenção do efeito que a perda de energia elétrica causa na temperatura dos produtos (perdas diárias durante as semanas), perda por cotejamento na carne (parte líquida resultante das mudanças de temperatura, causando uma diminuição na massa e preço final do produto) e tamanho dos cristais de gelo no sorvete.

Como conclusão os autores destacam para uma perda de energia de três horas, com MMF a menor temperatura no freezer é de $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto sem MMF a temperatura atingiu $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$; as perdas por gotejamento, após duas semanas, foram de 10% com MMF e 17% sem; os tamanhos médios dos cristais de gelo no sorvete foram mantidos constantes ($40\text{-}50\mu\text{m}$) com uso de MMF durante a perda de energia, por outro lado, sem MMF, teve o tamanho aumentado ($70\text{-}80\mu\text{m}$).

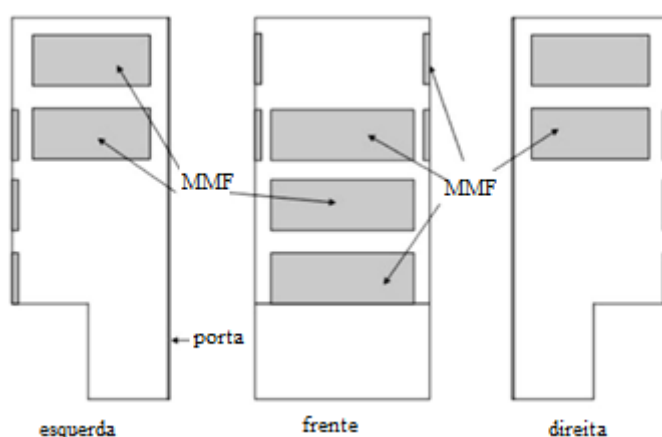


Figura 10. Posição dos painéis de MMF dentro do freezer. Fonte: (Benjamin Gin & Farid, 2010).

Gin, Farid e Bansal (2010) pesquisaram o efeito que a abertura de portas, o descongelamento e a perda de energia causam nas temperaturas do produto e interna do ar em um refrigerador doméstico com e sem uso de MMF, solução aquosa de cloreto de amônia. Os sistemas de degelo e abertura da porta, do freezer, foram modificados para melhor controle dos testes. Devido ao efeito corrosivo do MMF, este foi colocado envolto em alumínio anodizado (proteção contra corrosão), sete painéis são usados nos experimentos, dispostos conforme a Fig. 11 (mesma figura do estudo de 2011 do mesmo autor), ocupando 3% em volume do espaço interno do refrigerador.

Os experimentos ocorreram em uma sala com temperatura ($10\text{-}50^{\circ}\text{C}$) e umidade ($40\text{-}80\%$) controladas. As temperaturas foram medidas por meio de termopares posicionados no interior da máquina, sob orientação da norma australiana AS/NZS 4474.1:2007. Como carga térmica, um pacote M-pack de 500 g e garrafas de gelo com 13 kg de água simularam a carga de produtos.

Cada teste deu-se com e sem MMF. Como resultados os pesquisadores apontam: durante o degelo, os valores de temperatura no produto e no ar são menores em 1°C e 2,9 °C, respectivamente, com MMF; o consumo de energia elétrica, no degelo (11-7%) e na abertura de portas (15-21%) é reduzido com uso de MMF para as mesmas situações, degelo (8%) e aberturas de portas (7%).

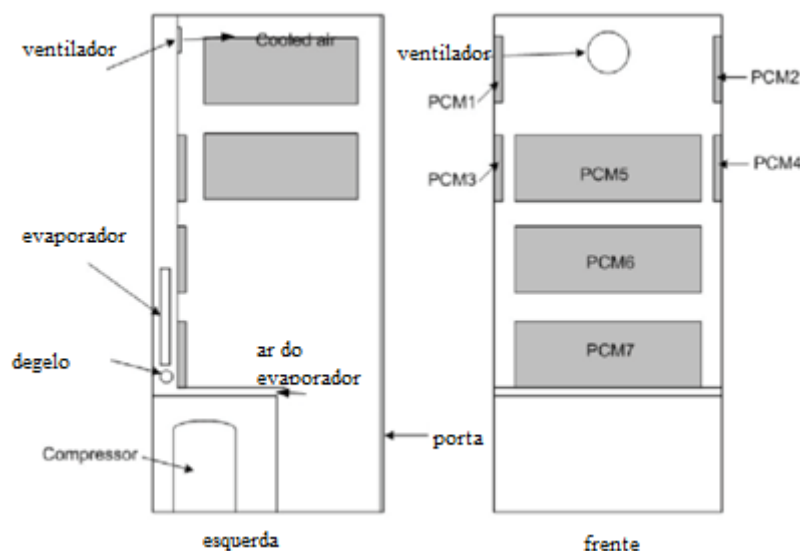


Figura 5. Freezer nas posições lateral (esquerda) e frontal (direita) indicando a posição dos painéis de MMF. Fonte: (Benjamin Gin et al., 2011).

Gin, Farid e Bansal (2011) aplicaram em um freezer painéis de MMF (solução eutética) em suas paredes combinado com uma modelagem transiente 3D via CFD (dinâmica dos fluidos computacionais) em uma câmara fria, validada pelo estudo experimental, para investigar como a perda de energia elétrica afeta a temperatura do ar em ambientes refrigerados.

Os painéis de MMF são de alumínio anodizado (externamente) e os testes foram realizados, com interrupção da energia elétrica, após estabilização do sistema de refrigeração, com e sem o material de mudança de fase.

Em suas conclusões os autores confirmam que o uso do MMF limita o aumento da temperatura no espaço refrigerado quando da interrupção no fornecimento de eletricidade; o modelo construído a partir da validação dos dados experimentais, expandido para um

ambiente maior, uma câmara fria, corroboram que o MMF presente limita a temperatura do ar, para a situação já exposta.

MARQUES *et al.* (2013) desenvolveram um modelo, via dinâmica dos fluidos computacional, comparando a performance da temperatura de um refrigerador doméstico com diferentes MMF. A simulação via ANSYS avaliou o fluxo e a distribuição da temperatura por convecção natural com a presença do MMF, objetivando indicar a configuração mais eficiente para o conjunto MMF/evaporador.

Cada simulação variava a posição (horizontal ou vertical) nos dois MMF, água e solução eutética, acondicionado em cobre. Uma bancada experimental foi montada para validação do modelo CFD: consistia em um refrigerador doméstico, resfriado por um sistema de refrigeração externo, a razão era proporcionar um regime estacionário e evitar ciclos de temperaturas (encontrados em ciclo de compressão por vapor).

Os resultados via CFD mostraram: para manutenção de uma temperatura interna menor que 5°C, a solução eutética é a preterida e uma combinação de MMF horizontais e verticais apresenta uma melhor eficiência em comparação com outras configurações, uma vez que a temperatura média interna e a máxima foram as menores, em termo comparativos.

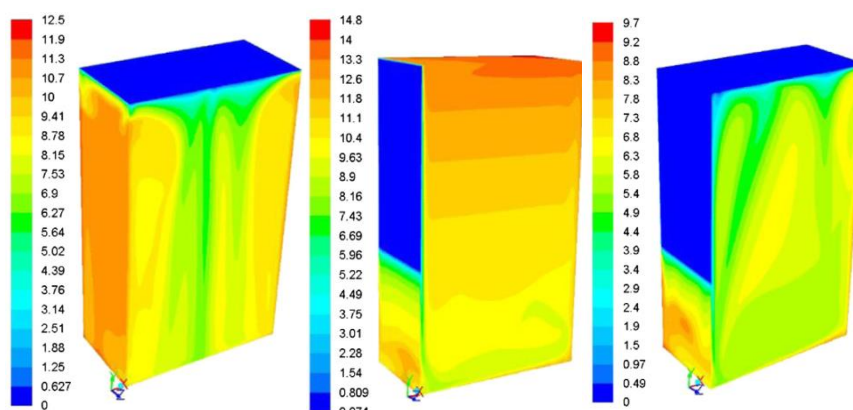


Figura 6. Distribuição de temperatura no evaporador com diferentes orientações do MMF (horizontal, esquerda; vertical, centro; horizontal e vertical, direita). Fonte: (Marques et al., 2013).

Khan e Afroz (2013) investigaram experimentalmente o efeito que o MMF tem sobre o desempenho uma geladeira convencional (porta única), variando a quantidade de material de mudança de fase.

Uma caixa de ferro galvanizado com o MMF, volume de $0,11\text{m}^3$, englobava o gabinete do evaporador ($0,03\text{ m}^3$ de volume interno), o espaço entre a caixa de ferro e o gabinete, $0,006\text{ m}$, foi preenchido com MMF, em contato direto com a serpentina, Fig. 7. Foram usados água e uma solução eutética ($90\% \text{H}_2\text{O} + 10\% \text{NaCl}$) como armazenadores de calor latente, cargas térmicas diferentes ($0, 5, 10$ e 20W) e quantidades de MMF diferentes, $0,003\text{ m}^3$ e $0,00425\text{ m}^3$.

Em seus resultados os autores atestaram sobre o COP: a depender do tipo e da quantidade de MMF, pode-se obter uma melhoria entre 20 a 27% em seu valor; o COP é maior 6% para uma maior quantidade de material de mudança de fase; a solução eutética contribui mais para o coeficiente de desempenho; quando maior a carga térmica, isso para com e sem MMF, menor o COP. Sobre os resultados observando compressor: com MMF, o tempo médio do ciclo de funcionamento foi reduzido (2 a 36%); essa redução depende do tipo de MMF e da quantidade; a solução eutética, em baixas cargas térmicas (0 e 5W), apresentou um menor tempo reduzido no compressor em comparação a água, o efeito inverso é observado para cargas térmicas mais elevadas.

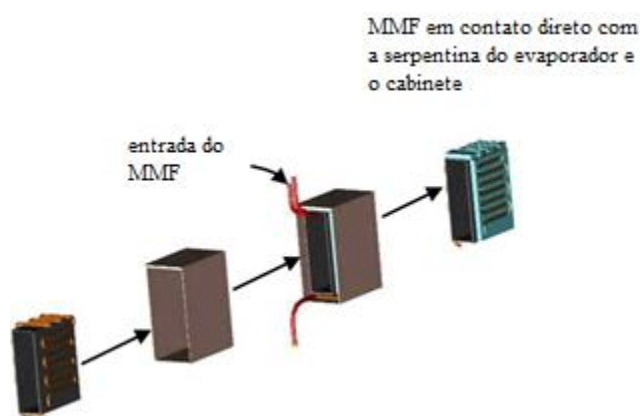


Figura 7. Configuração no evaporador com MMF incorporado nos estudos de Khan & Afroz. Fonte: (KHAN e AFROZ, 2013).

Em outro estudo (MARQUES *et al.*, 2014) avaliaram, via simulação numérica (validada por um experimento), a influência de diferentes tamanhos de compressores do

tipo velocidade contínua em sistemas de compressão por vapor e como o MMF, água, contribui para melhoria da eficiência.

Os testes nos compressores seguiram os parâmetros: temperatura de condensação de 35 °C, temperatura ambiente de 25 °C e superaquecimento do evaporador de 1 K e temperatura de sucção de 15°C. A eficiência isentrópica foi calculada com o auxílio do software RS+3 da Danfos e do programa *coolpack* e teve como resultados, em geral, compressores maiores (deslocamentos) são mais eficientes, porém o excesso de resfriamento não é usado efetivamente no refrigerador e um número maior de ciclos acontece para maiores compressores, se comparado a um compressor menor.

Para superar essas limitações, os autores propuseram o uso de MMF como acumulador de energia. Para tanto, várias espessuras (2, 3, 4 e 5 mm) de MMF foram testadas numericamente, com uma carga térmica de 23,8 W, assim como variações na temperatura ambiente (20°C, 25°C e 30 °C) e temperatura de evaporação (-15 °C e -10 °C).

Em suas conclusões apontam: a substituição de um compressor com 4 cm³ para um de 8 cm³ aumentou a eficiência isentrópica em 50%, porém por ser maior, mais ciclos liga/desliga propicia uma diminuição da eficiência global do sistema; entre as várias possibilidades, a integração do MMF (espessura de 5mm) no evaporador, permite uma autonomia de uso sem compressor por um tempo entre 3 e 5 horas, a depender da carga térmica. De outro modo, a integração de um compressor de grande porte com um MMF tem potencial para aumentar a eficiência geral do refrigerador.

Os pesquisadores (VISEK et al., 2014) avaliaram o efeito, no consumo, de um refrigerador convencional do tipo duplo evaporador sequencial, com MMF (2,2 l de água envolvido em uma bolsa plástica) introduzido no evaporador de alimentos frescos (RC, Fig. 8), além de componentes suplementares (válvula de bloqueio, válvula de retenção e ventiladores no condensador) são avaliados em termos de importância para o circuito.

A seção de alimentos frescos tinha volume de 209 l e 83 l no congelador (FC, Fig. 8). Os testes foram realizados em uma sala com temperatura de 20 °C. A temperatura era mantida entre 3 e 6°C no compartimento RC, e -18 °C a -21 °C no FC, sem presença de carga térmica. Cinco testes de consumo, com variações das configurações no sistema de refrigeração foram realizados.

Destacam-se, em seus resultados: o uso dos componentes suplementares somado ao uso do MMF fornece uma economia geral de 5,6% no consumo elétrico e uma diminuição da temperatura de evaporação.

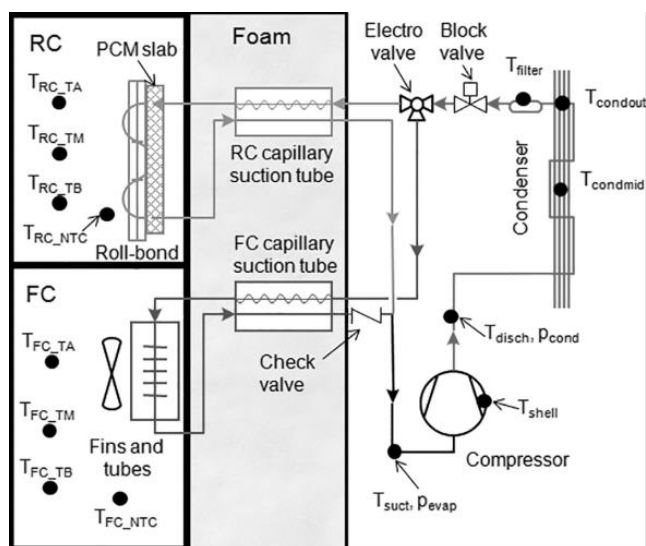


Figura 8. Posição dos termopares e configuração do sistema de refrigeração, com componentes suplementares e MMF acoplado ao RC. Fonte: (Visek et al., 2014).

Khan e Afroz (2014) pesquisaram sobre a influência de dois MMF (água e 90% H_2O + NaCl 10%) na variação da temperatura interna do evaporador em uma geladeira doméstica de porta única. A configuração do evaporador (volume interno $0,03 \text{ m}^3$) está apresentado nas Fig. 15.

Por ter caráter experimental, instrumentos como termopares e transdutores são dispostos no evaporador, condensador e compressor, Fig. 9. A temperatura a ser mantida, nos testes, dentro do evaporador é de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$, o compressor então é desligado, sendo acionado novamente quando a temperatura atinge $-3,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesse período, são avaliados os efeitos da flutuação da temperatura no evaporador com e sem MMF.

Como resultados, em termos comparativos, o uso de MMF diminui as flutuações das temperaturas no interior do evaporador; a solução eutética apresentou menor variação da temperatura interna se comparada a água (apenas para baixas cargas térmicas).

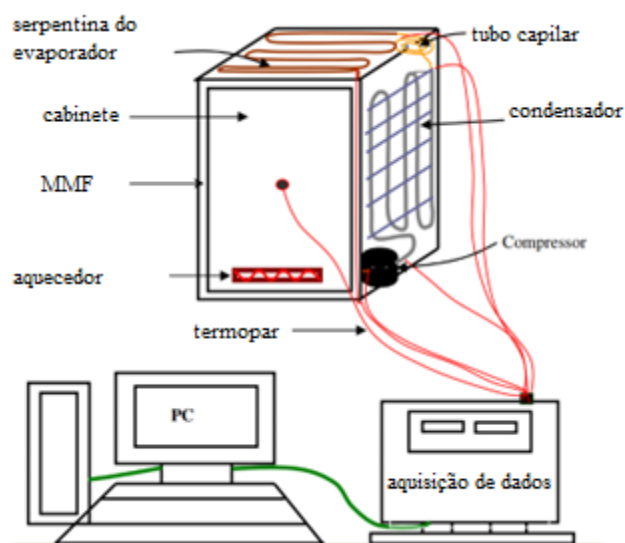


Figura 9. Aparato experimental de Khan e Afroz. Fonte: (M. I. H. Khan e Afroz, 2014).

Yusufoglu *et al.* (2015) testaram quatro tipos de MMF (com pontos de fusão diferentes, variando entre 0°C e -10°C) em dois tipos de refrigeradores. Foi inserido nos tubos do evaporador com a finalidade de melhoria do desempenho energético.

O refrigerador 1, tipo porta única, possuía volume de 130 l; o segundo equipamento, volume de 350 l. Os PMC eram embalados em papel alumínio com polímero como revestimento: 1,8 kg em formato de placa de 5 mm (mesmo formato do evaporador) foi inserido na geladeira 1; 0,950 kg, foi usado na geladeira 2 em contato direto com os tubos do evaporador. Os ensaios experimentais seguiram a norma europeia EN62552, com e sem MMF, em sala com temperatura ambiente de 25°C . No refrigerador 1, apenas água como MMF foi testado; no 2, água e outros 3 MMFs desenvolvidos pelos autores são utilizados.

Em seus resultados os pesquisadores demonstraram: a temperatura de evaporação e de condensação aumentaram em 2°C e 4°C , respectivamente, com o uso de MMF; os tempos liga/desliga do compressor foram otimizados com MMF; a geladeira 1 atingiu uma economia de 8,8%; a 2 de 9,4%; um aumento na área de transferência de calor do condensador, com MMF, incrementou em 20% o efeito do MMF; por fim, após uma análise ambiental e econômica, é recomendada o uso de MMF, haja vista os benefícios.

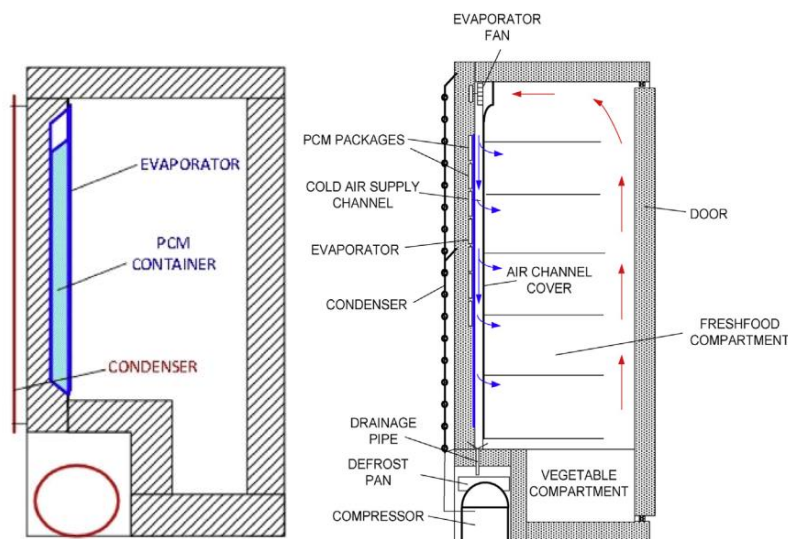


Figura 10. Esquema do refrigerador 1 e posição do MMF (à direita); Esquema do refrigerador 2 e posição do MMF (à esquerda). Fonte: (Yusufoglu et al., 2015).

Khan e Afroz (2015) também investigaram o efeito do MMF, no ciclo liga-desliga do compressor de um refrigerador doméstico, uma vez que na literatura são apontadas as perdas na eficiência em ciclos *on-off* variando de 3 a 37%.

A configuração do evaporador bem como a geladeira foram similares ao do estudo de 2013, com uma pequena alteração no tamanho do evaporador (0,09 m³ de volume interno), Fig. 7 e 9 (mesmo autor). Os testes experimentais foram realizados com variações da carga térmica, uso de um aquecedor (0, 5, 10 e 20 W) sob condições de controle de temperatura e umidade ambiente, com medição da temperatura por meio de termopares e transdutores de pressão em diversos equipamentos dos circuitos de refrigeração. Como MMF, foram usadas duas soluções eutéticas distintas, 90% H₂O +NaCl 10% e 80% H₂O +NaCl 20%. A temperatura nos testes, no evaporador, foi programada para oscilar entre -3,9 (acionamento do compressor) a -5°C (temperatura desejada internamente).

Os resultados mostraram que, em termos comparativos: com MMF, ocorre uma redução de 3 a 5 vezes no ciclo de funcionamento do compressor; a solução eutética com 10% de NaCl apresentou uma redução menor em comparação com o outro MMF; com a presença do MMF a flutuação da temperatura foi menor; o tempo médio de funcionamento do compressor foi reduzido entre 5-30% com MMF, isso incluso a carga térmica; com carga térmica baixa (0 e 5 W) o MMF com 20% de NaCl reduziu o tempo de

funcionamento do compressor por ciclo, devido a menor temperatura de fusão e consequentemente, maior taxa de transferência de calor.

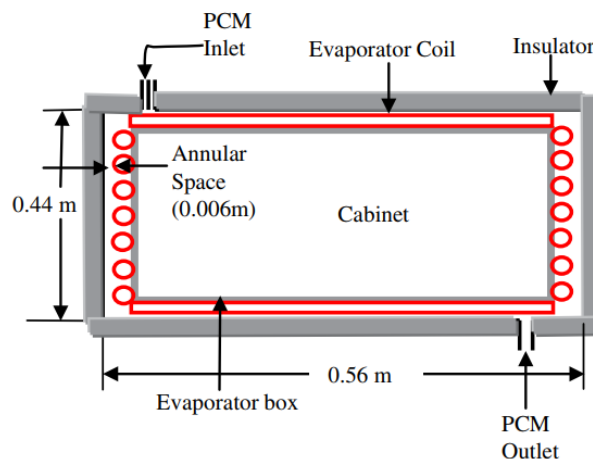


Figura 11. Vista frontal no evaporador com MMF incorporado nos estudos de Khan e Afroz. Fonte: (Imran Hossen Khan e Afroz, 2015).

Khan, Afroz e Karim (2017) estudaram de modo experimental o efeito que a abertura de portas causa na flutuação da temperatura em uma geladeira doméstica, capacidade interna de 50 l, e a falha de energia, com e sem a presença de MMF (armazenado em um recipiente de aço inoxidável), polietilenoglicol-400 (aplicados em baixas temperaturas, -14°C a -30°C), Fig. 12.

A pesquisa aponta o número de vezes, estimado, em que a porta de uma geladeira é aberta no café da manhã, almoço e jantar, 10, 10 a 20 vezes e mais de 20 vezes por dia, respectivamente. Como carga térmica, 12 maçãs, totalizando 2 kg foram utilizadas. A temperatura e a umidade, no decorrer do experimento, foram mantidas entre $22\text{-}24^{\circ}\text{C}$ e 55-60%, respectivamente. O compressor era desligado por duas horas para investigação da flutuação da temperatura. A temperatura interna da geladeira desligar era mantida entre $3\text{-}5^{\circ}\text{C}$.

Em seus resultados destacam-se: o MMF funcionou como um amortecedor na temperatura, quando a porta era aberta, permitindo uma variação menor da temperatura interna, por volta de $3\text{-}5^{\circ}$ mais baixa, em termos comparativos; quando desligado, a presença do MMF retardou o ligamento do compressor, diminuindo os ciclos liga-desliga,

some-se a isso que a temperatura interna foi mantida 3°C mais baixa na situação de falha de energia, se comparada sem o MMF; para a maçã, o MMF ajudou na manutenção da temperatura em sua superfície, uma vez que nesse alimento, uma alteração significativa pode causar um ressecamento, bem como prejudicar em sua estrutura física.

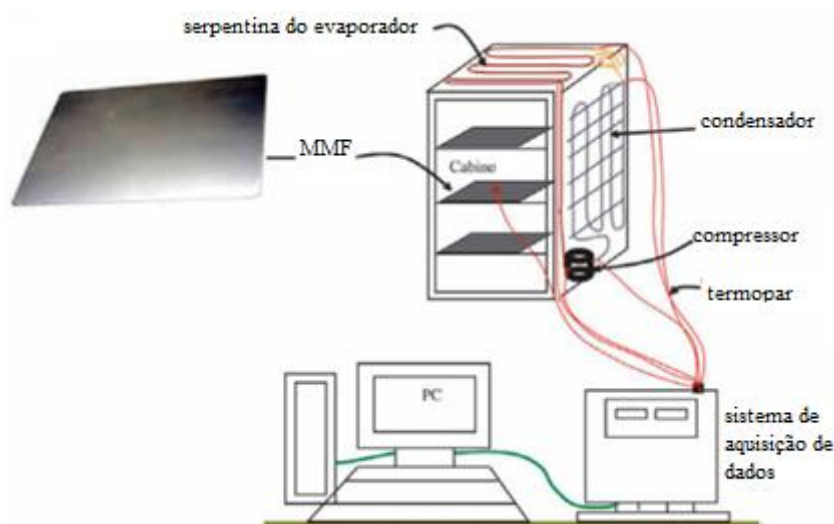


Figura 12. Configuração do experimento e posicionamento do MMF. Fonte: (Khan et al., 2017).

Os pesquisadores (YANG *et al.*, 2017) realizaram um estudo sobre aplicação do calor latente em uma câmara frigorífica de alta temperatura (0°C e 5°C), para armazenamento do frio e posterior reutilização.

Para tanto, foi desenvolvido via simulação computacional uma sala refrigerada isolada termicamente com poliuretano, 1.000 Kg de batata (produto a ser conservado) e placas de MMF, no caso água, conforme o esquema especificado na Fig. 13. O sistema como um todo funcionava durante o horário em que o custo da energia elétrica era mais baixo, denominado preço de vale. No horário de pico, em que o valor do consumo elétrico era mais elevado, o sistema de refrigeração era desligado, sendo, portanto, a manutenção da temperatura dentro da câmara fria dada, por um determinado período, pela energia armazenada no MMF.

A pesquisa aponta para uma economia no consumo de energia elétrica com o uso do MMF, chegando a uma redução nos gastos de operação de, aproximadamente, 300 *Renminbi* (moeda chinesa) por ano.

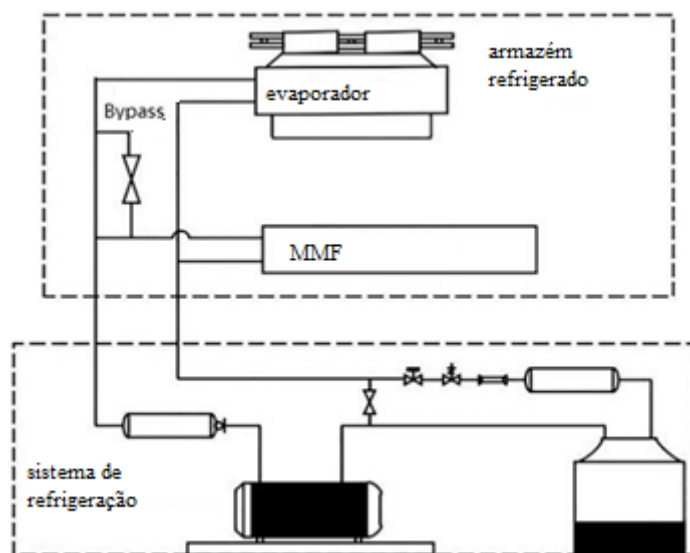


Figura 13. Diagrama esquemático de aplicação de armazenamento frio de claro latente em uma sala refrigerada. Fonte (YANG, 2017).

A pesquisa experimental e numérica de (WANG *et al.*, 2017a) aponta uma redução no consumo elétrico de uma câmara fria, isolada termicamente com poliuretano e com uso de uma parede de MMF, água, como fonte de armazenamento de calor latente. No estudo há uma avaliação termodinâmica, através do estudo de transferência de calor por condução, regime transiente, nas paredes da câmara fria. Tanto no experimento quanto na simulação, condições de temperatura e valores do consumo elétrico foram postos com referência aos valores encontrados na China.

A energia no MMF era utilizada nos períodos de maior consumo de energia elétrica. Tanto a simulação quanto o experimento não inseriram uma carga térmica de produtos em sua análise. Como resultado, constatou-se uma economia de 1,5 RMB (moeda chinesa) por dia, e um retorno financeiro do investimento do uso de MMF em 4,1 anos.

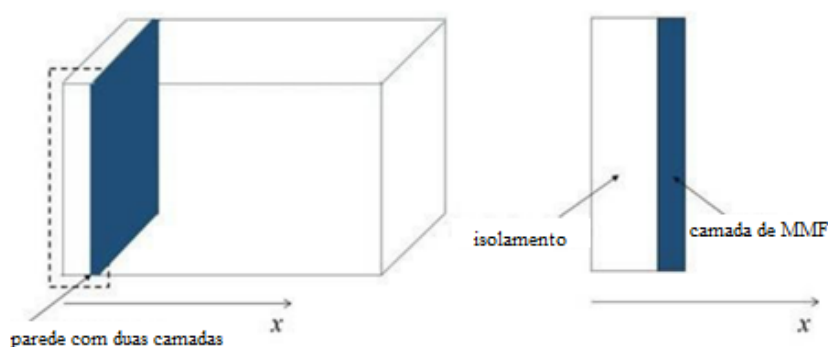


Figura 20. Diagrama esquemático de câmara fria com MMF. Fonte (Wang, 2017).

Anandakumar, Pajaniradja e Kichena (2017) implementa dois MMF, 22,85% de Propano-1, 2-diol + 77,15% de água DI e 25% de Etano-1, 2-diol + 75% de água DI, envoltos em um evaporador tubular.

A razão o uso do MMF nesta configuração maximizar o processo de transferência de calor por condução e minimizar as perdas por convecção. Cada MMF possuía massa de 0,983 kg e espessura de 0,004 metros. Os experimentos objetivavam observar o consumo de energia elétrica e a variação na temperatura no evaporador com MMF (realizado a -11°C) e sem MMF (realizado a 0°C) para refrigeração de uma carga térmica de 12 kg de água. O compressor, em cada teste, funcionava até o congelamento da água.

Como resultados dos autores destacam uma economia, com o uso de MMF (os dois), entre 20 e 25%; o COP, dos MMF, foi maior que sem o uso do material de mudança de fase; a manutenção da temperatura do evaporador foi mantida, após o congelamento, com o uso do MMF; o tempo de solidificação foi reduzido com o uso do MMF.

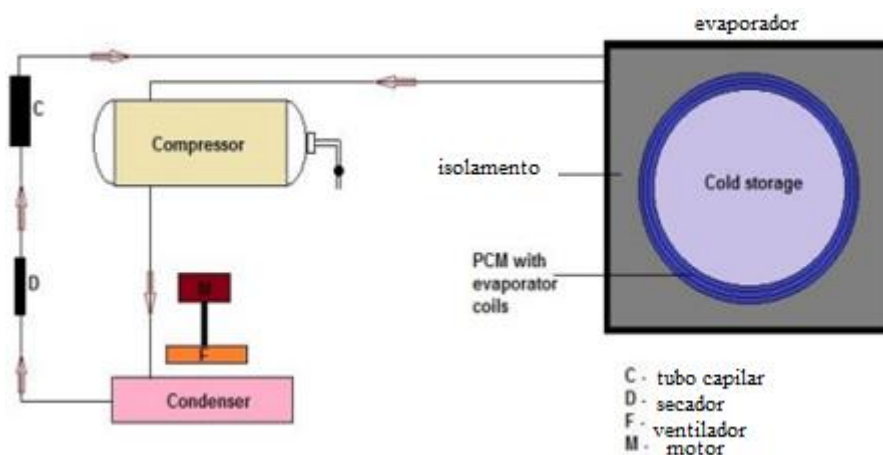


Figura 14. Esquema do freezer mostrando as posições dos termopares, a colocação dos M-packs (carga térmica) e MMF. Fonte: (Anandakumar *et al.*, 2017).

Liu *et al.* (2017) apresentam em sua pesquisa experimental um esquema de um refrigerador doméstico, integrado com 7 kg de MMF, água desmineralizada com 18% de NaCl, 5% de SAP e 0,03% de diatomita, conforme ilustrado na Fig. 15.

Testes foram realizados no refrigerador avaliando o período de congelamento (24h com compressor ligado para estabilização da temperatura interna) e descongelamento (onde foi investigado o efeito do armazenamento latente proporcionado pelo MMF, durante 8 horas fora do horário de maior consumo elétrico) com o refrigerador com e sem o material com mudança de fase. Os testes eram conduzidos de modos independentes nas duas seções do *frost-free* responsável pelo resfriamento de alimentos e a outra pelo congelamento.

Em seus resultados tem-se: a adição de MMF promove um abrandamento no aumento da temperatura interna do refrigerador, seção esta responsável pelo resfriamento dos alimentos (até 8°C); no evaporador, cuja função é o congelamento de gêneros alimentícios, também verificou que o MMF proporciona um maior tempo para diminuição da temperatura interna; nos horários de pico, isto é, maior consumo de energia, tanto na seção de congelamento quanto na de resfriamento do refrigerador um aumento no consumo de energia, em torno de 4,9% por causa do uso contínuo do ventilador; no geral ocorreu um retardo na ativação do compressor na ordem de 13,6%. Destaca-se em uma das suas conclusões a não vantagem do uso do MMF, no refrigerador, conforme proposto inicialmente.

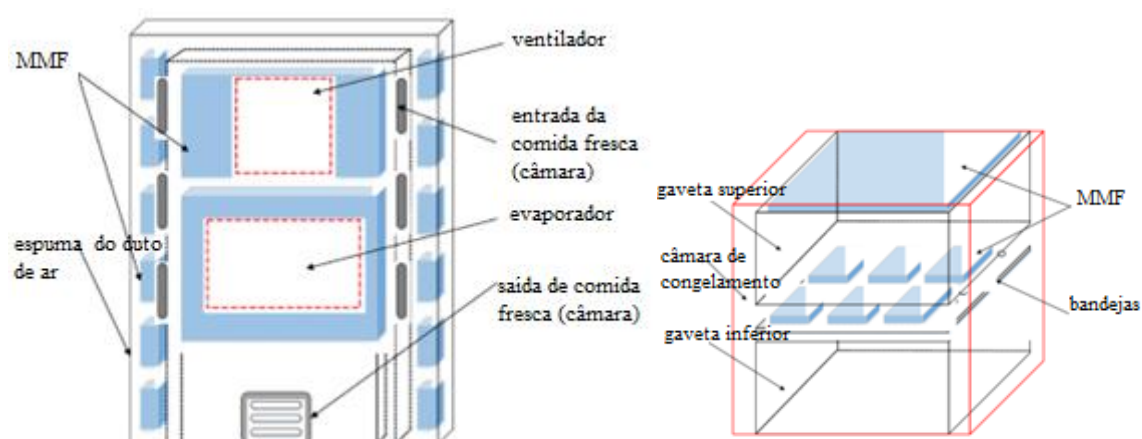


Figura 15. Localização dos principais componentes da câmara de alimentos frescos (esquerda) e evaporador (direita). Fonte: (Liu et al., 2017).

Os pesquisadores (ELAREM *et al.*, 2017) realizaram um estudo experimental onde MMF, A4 PlusiICE orgânico, 12 tubos cilíndricos em formato de U, contornavam o evaporador, Fig. 16, foram adicionados em uma geladeira convencional, 136 litros de capacidade, com o objetivo de estabilizar as variações de temperatura nesse compartimento. Além disso, uma simulação computacional também foi realizada para demonstrar a melhor condição de arranjo (posicional) do MMF proposto, observando a distribuição de temperatura e os vetores de velocidades.

Os ensaios foram realizados com a geladeira com e sem o MMF, sob as mesmas condições de umidade e temperatura ambiente, 50% e 22°C, respectivamente. Em seus resultados os autores afirmam: o consumo elétrico máximo da geladeira foi menor com o MMF; o calor perdido com o MMF é menor, o que infere em maior COP para o refrigerador; usando água como carga térmica, o tempo médio de uso do compressor é menor, o que acarreta um menor consumo.

Em suas conclusões, indicam uma redução no consumo de 12%, além do aumento do COP em 8% com o uso do MMF. A configuração espacial ideal dos MMF foi encontrada no estudo, com uso do MMF no evaporador, nos racks (seções internas da geladeira) e em uma das paredes da geladeira.

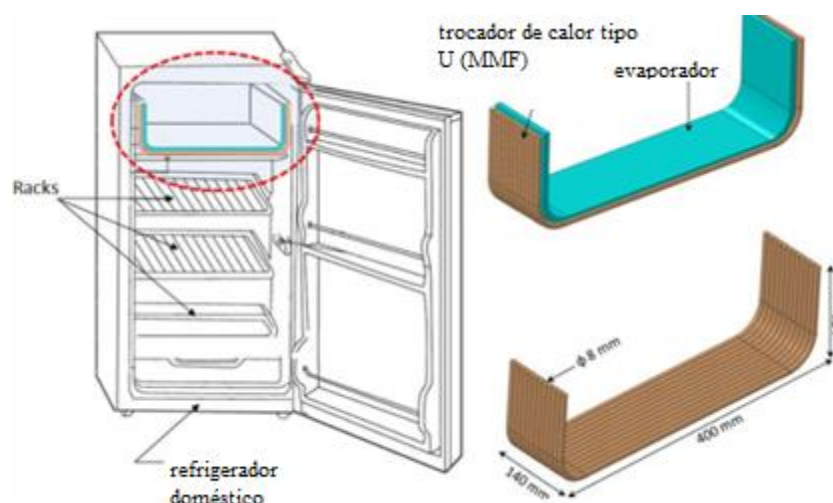


Figura 16. Esquema do refrigerador com MMF distribuído internamente. Fonte: (Elarem *et al.*, 2017).

Um estudo experimental indiano de Niyaj e Sapali (2017) usam em um refrigerador doméstico (45 l) aplicando R209 (propano) como refrigerante e etilenoglicol, MMF. O objetivo da pesquisa é verificar essa configuração da geladeira proposta manter a temperatura em padrões aceitáveis de conservação de alimentos por 15 horas.

A disposição dos termopares, medidores de pressão são indicados na Fig. 17. Os experimentos foram realizados em ambiente controlado, dada o risco com a operação com o referido fluido refrigerante. Após acionado, o sistema é mantido ligado por 5 horas, com medições dos dados a cada 15 minutos. Foi medida uma taxa de transferência de calor global para o refrigerador de $21,3 \text{ W} / \text{m}^2\text{K}$. Os experimentos eram conduzidos com e sem MMF, com e sem carga térmica.

Os autores comprovaram que a presença do MMF: a proporção entre o tempo de fusão (no MMF) é 9 vezes mais lento que o de solidificação; a temperatura interna foi mantida abaixo de 10°C por um período de 16 horas; redução de 17 a 30% no tempo de funcionamento do ciclo do compressor.

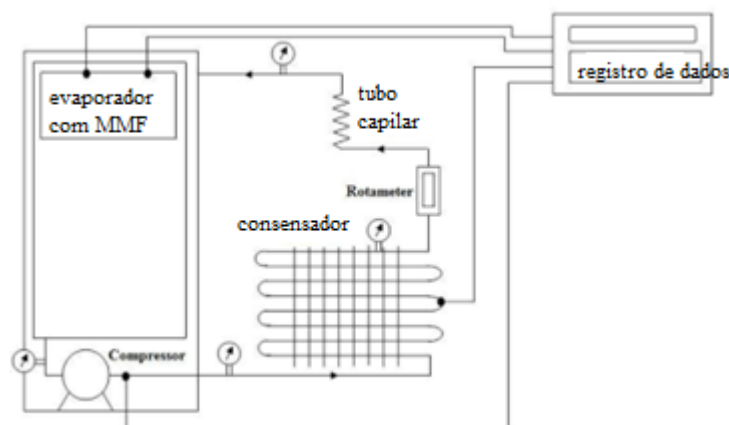


Figura 17. Configuração do experimento. Fonte: (Niyaj e Sapali, 2017).

Geete, Singh e Somani (2018) aplicaram, para análise de melhoria em refrigerador, MMF microencapsulado (englobam partículas de sólido, líquido ou gás com diâmetros menores que 1 mm e maiores que $10 \mu\text{m}$).

O etilenoglicol foi usado como material de mudança de fase e é encapsulado para não afetar a função do material onde será inserido. Uma placa do MMF com $0,03 \text{ m} \times 0,45 \text{ m} \times 0,5 \text{ m}$ foi instalada ao lado do evaporador de uma geladeira convencional. Os testes são realizados com e sem a presença do MMF no sistema de refrigeração, sob várias

condições de cargas térmicas, com intento de avaliar a capacidade de armazenamento de energia térmica.

É constatado que a presença do MMF mantém a temperatura dentro do evaporador constante em -10°C por 6 horas; melhoria de 20% no COP; a depender da carga térmica o tempo médio de funcionamento do compressor é reduzido na ordem de 17 a 30%.

TK e RAJ (2018) usaram como MMF, Polietilenoglicol 400, para estudo da estabilidade térmica de uma câmara fria, de forma experimental, aplicando o MMF em formato de bandejas com dimensões adequadas as prateleiras da câmara fria em análise. Cada bandeja de MMF possuía 2,8233 kg de polietilenoglicol 400, ocupando um volume de aproximadamente, 2,76% do espaço interno do espaço refrigerado, ilustrado na Fig. 18.

Os pesquisadores realizaram alguns testes após a incorporação do MMF: testes com portas abertas, falha de energia, analisando em ambas as situações a existência da economia de energia. Os resultados foram confrontados com o sistema de refrigeração operando com e sem o MMF.

Os autores apontaram os ganhos ao se usar MMF na câmara fria, a saber: A temperatura se manteve entre 1 e 4°C mais baixa que o equipamento sem o MMF nos testes de aberturas das portas; de 1 a $4,5^{\circ}\text{C}$ nos testes do corte do fornecimento de energia para o compressor; em uma hora de energia cortada, o MMF absorveu 3,115 kJ, diminuindo o valor absorvido depois desse tempo.



Figura 18. Câmara fria com incorporadas com bandejas de MMF nas prateleiras. Fonte: (TK e Raj, 2018).

Um estudo colombiano de (COFRÉ-TOLEDO *et al.*, 2018) aplica dois tipos de MMF, PlusICE E-10 e uma solução aquosa de 19,5% de NH_4Cl , no evaporador de uma geladeira convencional com dois compartimentos, objetivando avaliar o desempenho do consumo de energia e variação de temperatura. Por ser uma mistura eutética, os materiais com mudança de fase apresentam como desvantagem a corrosão e o super resfriamento.

Os ensaios foram padronizados e orientados pela Norma Técnica Colombiana NTC5891. M-pack foram usados para simulação da carga térmica. Os MMF foram colocados em 12 tubos cilíndricos de alumínio com 0,5m de comprimento, dispostos no evaporador, conforme a Fig. 19. Os testes foram realizados, em ciclo de funcionamento de 24h, com e sem MMF.

Em seus resultados constataram que a temperatura média de conservação dos alimentos foi reduzida em 37,2% e no congelador, 56,9% com E-10; redução na temperatura de 37,8% (conservação de alimentos) e 49,0% (congelador) com 19,5 % de NH_4Cl ; o consumo de energia foi diminuído em 1,74% para uso do evaporador com MMF E-10 e 5,81%, para a solução de 19,5 % de NH_4Cl ; o tempo de funcionamento do compressor foi atenuado em 3,71% (E-10) e 9,5% (NH_4Cl)

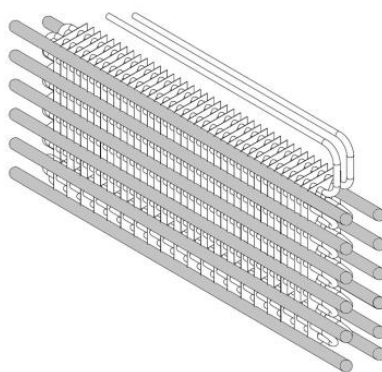


Figura 19. Esquema da configuração do MMF no evaporador. Fonte: (Cofré-Toledo *et al.*, 2018).

Berdja *et al.* (2019) desenvolveram um modelo matemático (que estima a quantidade de massa de MMF, água, e o tamanho ideal de um trocador de calor, tipo leito), a ser integrado em sistemas de refrigeração convencionais com o escopo de estender o tempo de inatividade da geladeira, bem como reduzir o consumo de energia elétrica e superar a queda de pressão observada em evaporadores ventilados.

Essa modelagem numérica foi desenvolvida de acordo com as especificações técnicas e condições de operação do refrigerador, além das propriedades termofísicas do MMF. A geladeira estava equipada com um evaporador com aletas e o trocador de calor MMF foi configurado de modo que sua superfície só entra em contato com o ar dentro do refrigerador, conforme mostrado na Fig. 20.

No estudo de caso proposto, constatou que para um refrigerador de 600 litros, com 7,9 litros de água (MMF) foi possível manter o compressor desligado por 12,6h, com 1,2% de ocupação do MMF no refrigerador.

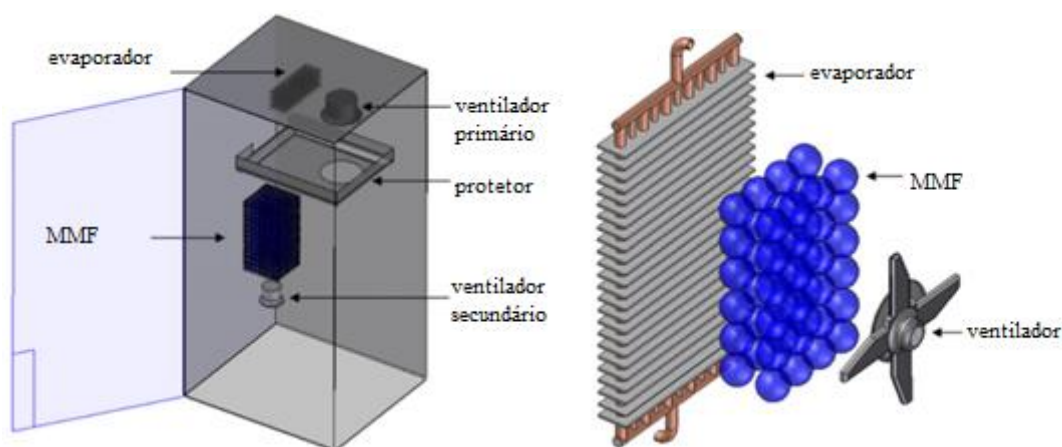


Figura 20. Esquema geral do refrigerador doméstico utilizado (esquerda); configuração do trocador de calor proposto com MMF. Fonte: (Berdja *et al.*, 2019).

Abdolmaleki, Sadrameli e Pirvaram (2020) aplicaram em um congelador vertical, 180 litros de capacidade, um MMF, solução eutética de etilenoglicol. O MMF foi aplicado em cada bandeja da máquina de refrigeração e a temperatura a ser mantida era de -18°C . O objetivo da pesquisa consistia em obter a temperatura e quantidade de MMF (e massa) a ser usada em refrigeradores para diminuição do consumo de energia elétrica e redução da flutuação de temperatura.

Uma mistura do PEG 200 e PEG 300 foi usada para obtenção da temperatura a ser mantida internamente. Os MMF eram embalados com papel alumínio, a carga térmica foi simulada por meio de 60 kg de M-packs, com ponto de congelamento a 5°C (cada M-pack possui como composição 232 g de oximetilcelulose, 725 g de água, 43 g de cloreto de sódio, e 0,6 g de polietilenetereftalato). A disposição dos sensores foi segundo a norma

ISIRI 13700 (Irã). Os testes foram realizados em uma sala com temperatura e umidade controladas, e executado em três etapas: congelador acionado sem MMF e sem carga térmica, durante 24h, para monitoramento da temperatura; depois, o procedimento foi repetido, usando os M-packs e por último o teste contemplou o congelador com aplicação do MMF e M-packs, conforme a Fig. 21.

Os autores verificaram que a presença de MMF pode diminuir o consumo de energia até 8,37%; o consumo diminui com o aumento da quantidade de MMF até certo ponto; a flutuação da temperatura é diminuída em até 40,59%; o ponto ótimo é encontrado com $T = -20^{\circ}\text{C}$ e 1,61 kg de MMF em uma redução de 8,14% no consumo e 37,67% na flutuação de temperatura.



Figura 21. Esquema do freezer mostrando as posições dos termopares, a colocação dos M-packs (carga térmica) e MMF. Fonte: (Abdolmaleki *et al.*, 2020).

Os pesquisadores (SONNENREIN *et al.*, 2020) estudaram o efeito de um MMF derivado de parafina orgânica ligados a polímeros, processados em folhas laminadas (Fig. 22), na capacidade de refrigeração, tempo de incremento da temperatura e no consumo de energia segundo o padrão global de testes, IEC 62552: 2015, padrão este que vem sendo adaptado em diversos países do mundo.

O teste para determinar a capacidade de resfriamento determina o tempo necessário para resfriar uma carga específica (4,5 kg a cada 100 litros de capacidade o refrigerador ou freezer) de 25°C a 10°C ; testes verificar o tempo que a temperatura leva, nas carga para

aumentar de 8° C para 11°C, quando do desligamento do sistema de refrigeração; os de consumo foram realizados a uma temperatura de 25 °C. Oito modelos de geladeiras foram avaliados (com e sem MMF) e os medidores de temperaturas foram dispostos a atender referida norma. A quantidade do MMF utilizado variava de acordo com o tamanho de armazenamento da seção de alimentos frescos e do número de prateleiras das máquinas de refrigeração.

Os pesquisadores constataram: para todas as geladeiras, o uso de MMF reduz o tempo de resfriamento de produtos entre 16 e 33%; o tempo de aumento de temperatura pode ser aumentado com uso do MMF entre 75% e 145%; apesar dos aumentos da capacidade de refrigeração e do tempo de elevação da temperatura, o consumo elétrico não foi afetado.

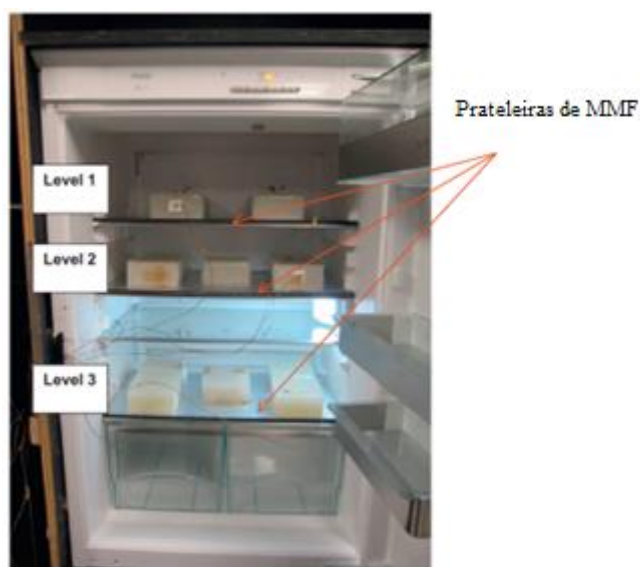


Figura 22. Posição das placas de MMF e dos pacotes M-pack. Fonte: (Sonnenrein *et al.*, 2020).

Nos estudos listados acima, é demonstrado que a presença do MMF em sistemas de refrigeração comercial e industrial:

- Influencia positivamente no coeficiente de performance do sistema;
- Soluções eutéticas estão presentes na maioria das aplicações;
- É dependente do tipo de material de mudança de fase utilizado;

- A configuração (localização) do uso do MMF influencia no desempenho;
- A espessura do MMF é fator a ser observado quando do uso desse material;
- Em sua maioria promovem redução no consumo elétrico;
- A flutuação interna da temperatura nos diversos equipamentos é diminuída;
- Manutenção da temperatura dos produtos dentro de valores aceitáveis, por tempos maiores, em termos comparativos, prevenindo a deterioração ou prejuízo em casos de falta de fornecimento de energia elétrica;
- É possível a operação do sistema frigorífico, por um intervalo de tempo maior, com o compressor desligado, podendo ser adotado um rodízio que promova o uso em horários de tarifa energética mais econômica;
- Melhor uso dos recursos naturais, uma vez que países que utilizam fontes poluentes para produção de energia elétrica, podem diminuir o tempo do sistema acionado.

Tabela 9. Resultados da aplicação de MMF em refrigeração Comercial. Adaptado de (SELVNES *et al.*, 2020)

Configuração do sistema	Teórico (T) Experimental (E)	MMF (Temperatura de fusão °C)	Principais Resultados	Referência
Prateleira de armário com tubos de calor e MMF	E	Água deionizada com 2% de bórax (-0,5)	Redução da temperatura dos alimentos durante o degelo (3,5 °C) Pico de temperatura reduzido durante o degelo (1,5 °C)	(LU <i>et al.</i> , 2010)
Prateleira de armário com tubos de calor e MMF	E	RT3, RT4 e RT5	Flutuação de temperatura do produto redução (83,3%) Diferença de temperatura do produto redução (80%)	(WU <i>et al.</i> , 2017)
Radiador MMF-HEX (heat exchanger) no duto de ar do gabinete	T/E	Água com agente nucleante (-2)	Economia de energia (até 5%) Redução no máximo temperatura do gabinete (2 K) Ciclos de iniciar / parar reduzidos do compressor (27%)	(ALZUWAID <i>et al.</i> , 2015, 2016)
Tubo de aleta MMF-HEX no duto de ar do gabinete	E	Água / gelo (0)	Redução no máximo temperatura do gabinete (1 K)	(BEN-ABDALLAH <i>et al.</i> , 2019)
MMF-HEX de três fluidos no duto de ar do gabinete	T	Água / gelo (0)	Função de resfriamento MMF-HEX (1,7 kW) Alta capacidade de armazenamento (6 kWh por metro de largura)	(SEVAULT <i>et al.</i> , 2018)
MMF-HEX de três fluidos	T	Água / gelo (0)	Redução no máximo temperatura do ar do	(JOKIEL <i>et al.</i> , 2019)

Configuração do sistema	Teórico (T) Experimental (E)	MMF (Temperatura de fusão °C)	Principais Resultados	Referência
no duto de ar do gabinete			gabinete durante o degelo (10 K)	
CTES (Cold thermal energy storage) integrado em sistema de refrigeração de CO ₂	T	Água / gelo (0)	Potência máxima do compressor redução (50%) Consumo total de energia redução (14,4%)	HEERUP <i>et al.</i> , 2014
CTES integrado em sistema de refrigeração de CO ₂	T	Água / gelo e MMF (0 e 15)	Potência máxima do compressor redução (15%) Consumo total de energia redução (5,6%)	FIDORRA <i>et al.</i> , 2015
CTES integrado em sistema de refrigeração de CO ₂	T	Água / gelo (0)	Redução de potência do compressor durante a alta (5% a 68%)	FIDORRA <i>et al.</i> , 2016
MMF-HEX em duto de ar de um refrigerador vertical de bebida	E	Água / gelo e RT4 (0 e 4)	Consumo de energia redução (4-10%) Aumento do compressor tempo de ciclo (118%)	(BEEK; JONG, 2014)
Placa MMF no evaporador de um refrigerador vertical de bebida	T/E	Água / gelo (0)	Compressor reduzido relação liga / desliga (36% a 26%)	(EZAN <i>et al.</i> , 2017)
CTES para dispensador refrigerador vertical de bebida	E	Água / gelo (0)	Consumo de energia redução (15%)	(MAĐERIĆ; PAVKOVIĆ; LENIĆ, 2019)

3.2 PESQUISAS DE MMF ADITIVADOS COM NANOPARTÍCULAS

É evidente a progressão no uso da nanotecnologia em diversas aplicações. Na literatura científica, estudos sobre a dispersão de nanopartículas, termo usado por alguns autores em referência aos nanomateriais, em MMF, é bem menor se comparadas as outras áreas de aplicação dos materiais em nanoescala.

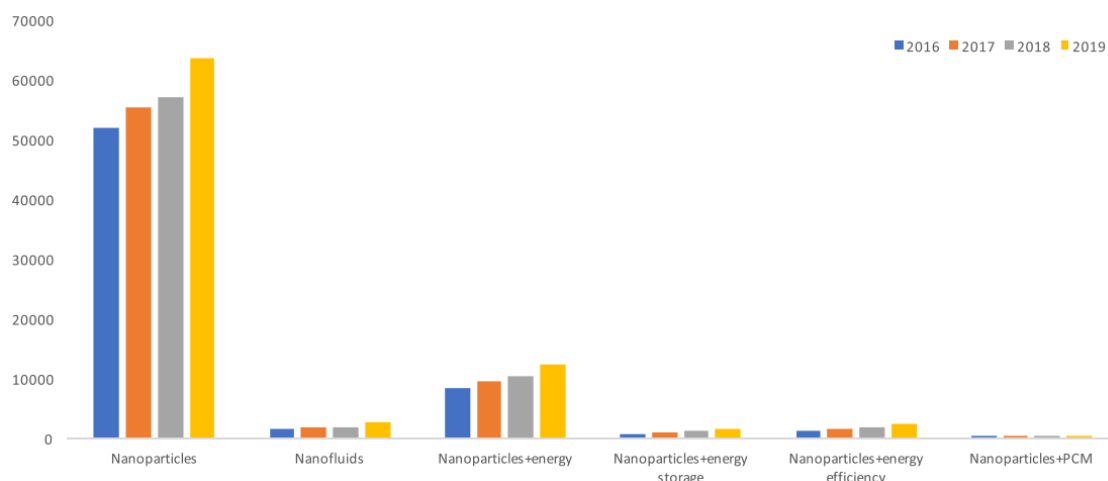


Figura 30. Crescimento dos estudos relacionados ao uso de nanopartículas. Fonte: (NIŽETIĆ *et al.*, 2020)

Em um estudo de revisão (NIŽETIĆ *et al.*, 2020) apresenta recentes aplicações do aprimoramento de materiais de mudanças de fase (compósitos ou fluidos) com adição de nanopartículas empregados em armazenamento de energia. A seguir são postos uma série dos NaMMF condensados pelos pesquisadores, com ênfase ao efeito obtido na condutividade térmica:

Harish *et al.* (2015) desenvolveram um nanocompósito de mudança de fase (MMF), o n-Ácido dodecanoóico (ácido láurico), com ponto de fusão em 44°C e entalpia de 180 kJ/kg. Foram dispersas nanoplaquetas de grafeno (espessura 5-10 nm) esfoliadas em fase líquida com várias camadas, nas seguintes frações de volume: 0,1%, 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1%. O aumento máximo de condutividade térmica de 230% para adição de grafeno de 1%.

Nourani *et al.* (2016) utilizaram parafina (MMF), ponto de fusão de entre 54-58 °C, com surfactante, *sodium stearyl lactylate* (SSL), para estabilização. Alumina, Al_2O_3 , é a nanopartícula dispersa no MMF, em proporções de 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0%

do peso. O mais alto valor da condutividade térmica ocorreu com adição de 10% (do peso) de alumina; incremento de 31% da condutividade térmica efetiva na fase sólida e 13% na fase líquida; ocorreu também uma redução no tempo de aquecimento e derretimento, em torno de 27%.

Warzoha, Weigand e Fleischer (2015) verificaram o efeito, no MMF parafina orgânica (IGI 1230A), com ponto de fusão de 56 °C, da incorporação de nanopartículas de grafite herringbone, com diâmetro médio de 100 nm e comprimento, 20 µm. As frações de volume na nanopartícula, no estudo, foram de: 0,5%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 2,8%, 5,8%, 8,5%, 11,4%. Para o percentual de 11,4%, a condutividade térmica indicou seu valor mais elevado no MMF, para a fase sólida.

Sharma *et al.* (2016) averiguou a possibilidade de uso do MMF ácido palmítico (ponto de fusão 60-62 °C, tamanho 21 nm), adicionado de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) para armazenamento de energia. As porções de TiO₂ foram dispersas, em várias frações da massa: 0,5%, 1%, 3% e 5%. Entre os resultados, destaca-se um aumento da condutividade térmica de cerca de 80% para TiO₂, com 5% de nanopartícula.

Lin e Al-kayiem (2016) examinaram no MMF (cera de parafina), o resultado nas propriedades térmicas que nanopartículas de cobre (20nm) conferem. Os percentuais, em termos de fração de massa, das nanopartículas foram: 0,5%, 1%, 1,5% e 2%. Os resultados demonstraram que a condutividade térmica aumentou em 14%, 23,9%, 42,5% e 46,3% quando 0,5%, 1%, 1,5% e 2% era disperso no MMF, respectivamente.

Colla *et al.* (2017) analisaram, entre outras propriedades, o resultado na condutividade térmica, da adição de nanopartículas de alumina (diâmetro de 10 nm) e carbono-preto em formas de cadeias esféricas (15-20 nm) em dois tipos de cera de parafina comercial. A fração, em massa, foi fixada em 1%, sendo nos testes (RUBITHERM® RT20, temperatura de fusão: 29 °C; RUBITHERM® RT25, temperatura de fusão 25°C). A alumina, para ambos os MMF, diminuiu o valor da condutividade térmica; o carbono-preto, elevou a condutividade térmica em 35% (RT20) e 24% (RT25).

Wang *et al.* (2016) observaram a implicação da adição de nanopartículas de grafeno (< 30 nm) dispersas na emulsão do MMF parafina (ponto de fusão 58-60 °C)

/água. Surfactante (álcool polivinílico) foi usado na emulsão. As frações mássicas de nanopartículas usadas são de 0,05% e 0,1%. Destaca-se, nos resultados, o incremento de 20% na condutividade térmica do MMF para 0,1% de nano-grafeno.

Wang *et al.* (2017b) sopesaram 30 % de OPE10 (material de mudança de fase orgânico com ponto de fusão entre 8-10 °C) emulsificado em água, como MMF, aditado com nanopartículas de grafeno (<30 nm) a ser empregadas em armazenamento de energia térmica fria. Surfactante foi utilizado para evitar a aglomeração do nanomaterial. Um dos objetivos da pesquisa era investigar a condutividade térmica. Diferentes frações de grafeno foram postas: 0,25%, 0,50%, 1%, 2% e 4%. Um crescimento de 88,9% no valor da condutividade térmica da emulsão para uma fração mássica de 2% de grafeno.

Shao *et al.* (2017) pesquisaram a decorrência do uso de duas nanopartículas usadas simultaneamente (nanotubos de TiO₂, 9-10 nm, e nanoplaquetas de TiO₂, 50-80 nm) em água deionizada (MMF) e seus efeitos no subresfriamento e tempo de congelamento. Várias combinações são aplicadas em termos de fração da massa: nanotubos de titânio em 0%, 25%, 50%, 75% e 100%; as nanoplaquetas, 0,1%, 0,2% e 0,3%. Em seus resultados, foi constatado para o PMC híbrido comparado ao MMF sem nanopartículas, um incremento de 23% na condutividade térmica para uma combinação de 0,1% de TiO₂ com 25% de nanoplaquetas TiO₂.

Bahiraei, Fartaj e Nazri (2017) desenvolveram três nanocompósitos aplicando a cera de parafina (MMF, temperatura de fusão, 60 °C) nanomateriais de nanofibra de carbono (NFC), nanofibra de grafeno plaquetas (GNP) e nanopós de grafite (GrP) como nanopartículas, avaliando, de modo experimental e numérico, algumas propriedades termofísicas e a transferência de calor na mudança de fase para cada configuração do NaMMF. O dispersante (PolyVinylPyrrolidone-40) é adicionado para promover a dispersão nas nanopartículas no MMF. Cada partícula gerou quatro amostras, e teve suas frações de massa como segue: 2,5%, 5,0%, 7, 5% e 10%. Entre os resultados relacionados a condutividade térmica, salientam-se: para todos as nanocompósitos, o valor de 10% em massa para qualquer nanomaterial, apresentou o maior valor da condutividade térmica e, entre as nanopartículas, destaca-se a GrP, incremento de 1100%.

Sami e Etesami (2017) pesquisaram as implicações nas propriedades térmicas e estabilidade na parafina (MMF, temperatura de fusão 54-58 °C) com nanopartículas de TiO_2 (5-20 nm), com e sem o uso de surfactante sódio estearoil lactilato (SSL). Os MMF aditivados foram preparados com 0,5%, 0,7%, 1%, 2%, 3%, 4% de nanopartículas em função do peso, com e sem SSL. O quantitativo de 3% de TiO_2 é considerado ideal pelos autores, e este indicou um crescimento de 47,85% na condutividade térmica, com SSL.

Ebadi *et al.* (2018) perquiriram, entre outros, a consequência da adição de nanopartículas de CuO (< 50 nm) no óleo de côco, (MMF biológico, temperatura de fusão 24°C). Foram fixadas as porções de massa das nanopartículas em 0,1% e 1%. Com o incremento dos nanomateriais, a condutividade térmica foi maior, em termos relativos, para os dois percentuais utilizados. A maior condutividade térmica foi observada com 1% de nanopartícula de óxido de cobre, indicando um valor 7,5% mais alto em relação ao MMF puro.

Barreneche *et al.* (2018) investigaram a influência, na condutividade térmica, entalpia e no subresfriamento, da morfologia de nanopartículas à base de carbono no MMF (água). As formas avaliadas foram esféricas, tubos e folhas para a nanopartícula de negro fumo, CB, 10 nm ; nanotubos de carbono de paredes múltiplas, NTCPM, 9,5 nm; e nanofolhas de óxido de grafeno, OG, 2 nm. As frações mássicas aplicadas no PMC de nanopartículas foram 0,01%, 0,05% e 0,1%.

Em seus resultados os pesquisadores ressaltam: a redução na temperatura de subresfriamento com a inserção de nanopartículas de carbono, independente da morfologia usada, porém a redução máxima obtida foi de 5°C para o CB, 0,1% do peso; em relação a condutividade térmica, os nanomateriais promoveram aumento nos valores dessa propriedade e, para o NTCPM com 0,1% do peso, apresentou o maior incremento entre todos, 14% para a fase sólida; o menor grau de aglomeração foi exibido pelo NTCPM e, para a entalpia, com a dispersão de nanopartículas, não sofreu alteração significativa.

Harikrishnan *et al.* (2017) avaliaram o desempenho térmico em MMF (ácido mirístico $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}]$, temperatura de fusão 52 °C aprimorados com nanopartículas de SiO_2 . Em função do peso, foram usados os seguintes percentuais em termos de massa: 0,2%, 0,5%, 0,8% e 1% de SiO_2 . Para evitar minimizar a aglomeração,

surfactante foi empregado. As amostras submeteram-se a vários ciclos térmicos, para avaliar a estabilidade a longo prazo. Nos resultados, os autores perceberam que a condutividade térmica aumenta, no NaMMF, à medida que a fração mássica, da NP aumenta, proporcionando um incremento de 87,27% para 1% de SiO₂.

Salyan e Suresh (2018) analisaram no MMF D-Manitol (C₄H₁₄O₆), um tipo álcool de açúcar, com temperatura de fusão de 165-169 °C, a influência da adição, nas características termofísicas e armazenamento de calor da nanopartícula, de óxido de cobre, CuO, tamanho 10-40 nm. As frações de massa de 0,1%, 0,2% e 0,5% de NP. Um ganho de 25% na condutividade térmica ocorreu com 0,5% da fração de 0,5% de CuO no MMF, some-se a isso, após 100 ciclos térmicos, o alto valor do calor latente e a manutenção da estabilidade química obtidos no NaMMF.

Putra *et al.* (2017) adicionaram no MMF comercial, cera de parafina RT 22 HC (ponto de fusão 22 °C), nanopartículas de grafeno (< 2nm) em proporções mássicas de: 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,20%, 0,25%, 0,30%. O objetivo era avaliar a condutividade térmica do NaMMF, bem como a estabilidade térmica após 100 ciclos, além de outras propriedades térmicas (calor latente, ponto de fusão, ponto de solidificação). Esse NaMMF, devido ao seu ponto de fusão, é aplicável em sistemas de ar-condicionado. Em suas conclusões os autores constataram: o calor latente e o calor específico diminuem à medida que as frações em massa de nanoplaquetas de grafeno são maiores; os pontos de fusão e solidificação não sofrem alterações significativas com a adição de nanomaterial; para todas as porções de grafeno, a condutividade térmica foi 89,6%, em termos comparativos, para 3% em peso da NP.

Yadav *et al.* (2017b) doparam o MMF, Magnésio Cloreto Hidratado - MgCl₂ 6H₂O (temperatura de fusão, 115-118 °C) com nanopartículas de grafite (NG) a fim de aumentar a taxa de transferência de calor no MMF por meio do aumento da condutividade térmica, propriedade essa a ser melhora coma a adição do nanomaterial. As frações em peso de NG 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5% são inseridas no MgCl₂ 6H₂O. O maior valor obtido, da condutividade térmica, foi de 308% com 0,5% de NG inserido no MMF; ressalta-se a elevação, em todas as amostras, dessa propriedade com NG.

Águila V *et al.* (2018) investigaram, entre outros, a influência da concentração de nanopartículas de óxido de cobre, CuO (75 nm) no MMF octadeano, do tipo

orgânico com ponto de fusão entre 28 e 30 °C. As concentrações de nanopartículas foram de 2,5%, 5,0%, 10,0% em função do peso e volume. A condutividade térmica é incrementada com o uso de nanopartículas, e, para uma temperatura de 40 °C, com 10% de CuO, esse valor foi 9,32% maior, em termos comparativos; porém os pesquisadores demonstraram uma diminuição da condutividade térmica, no NaMMF, à medida que a temperatura aumentava, em todas as frações de NP aplicadas.

Rufuss *et al.* (2018) estudaram na parafina (MMF), o resultado da adição de três tipos de nanopartículas, a saber: TiO₂, CuO e OG, em proporção de 0,3% do peso. Cada NP era adicionado ao MMF, criando um NaMMF, no caso, três novos NaMMF são criados. Esses materiais têm aplicação no campo da energia solar. Uma melhoria na condutividade térmica foi obtida, e seus valores para TiO₂, CuO e OG, foram 25%, 28,8% e 101%, respectivamente, comparativamente a parafina sem NP; o calor específico diminuiu em 3,06%, 2,3 e 1,3%, respectivamente; o calor latente aumentou com a adição de NP de TiO₂ em 15,7% e no CuO, 64,7% e diminuiu em 39,7% para NP de OG.

Praveen e Suresh (2018) analisaram no MMF, neopentilglicol (ponto de fusão 126°C) a influência da dispersão de nanopartícula de óxido de cobre nas proporções de 0,5%, 1% e 3% do peso, nas propriedades térmicas, química e transferência de calor. A condutividade térmica para 3% de CuO aumentou em 4,08%, isso refletiu melhorias no armazenamento e na taxa de transferência de calor em relação ao MMF sem nanomaterial; a entalpia diminuiu conforme os percentuais de NP são maiores.

Nas pesquisas supracitadas, observa-se que a presença de nanopartículas dispersas em materiais com mudanças de fase:

- Geralmente promovem um aumento na condutividade térmica, podendo ser superior a 100%, se comparado ao material sem NP.
- O calor específico, ora aumenta, ora diminui.
- Surfactante não são aplicados em todos os experimentos.
- Faz-se necessário o ensaio de ciclos térmicos, pois o NaMMF será aplicação em circunstâncias desse tipo.
- Podem contribuir para diminuição do valor da temperatura de subresfriamento;

- O calor latente decresce à medida que NP são adicionadas. Em alguns estudos, a redução é estatisticamente insignificante.

Tabela 10. Resultados de dados experimentais da capacidade térmica e calor latente correspondente a NaMMF. Adaptado de (KIBRIA *et al.*, 2015).

NP/MMF	Fração da nanopartícula no MMF	Condutividade de Térmica no NaMMF (W/mK)	Calor Latente no NaMMF	Ref.
NTC/Ácido palmítico	0,2% peso	0,23 (sólido)	200,4 kJ/kg (62.1 °C)	(WANG <i>et al.</i> , 2010a)
		0,16 (líquido)		
	0,5% peso	0,23 sólido)	197,7 kJ/kg (62.1 °C)	
		0,17 (líquido)		
	1,0% peso	0,33 (sólido)	184 kJ/kg (62.1 °C)	
		0,22 (líquido)		
NTCPM/Parafina	0,2% peso	0,39	165,4 kJ/kg	(WANG; XIE; XIN, 2009)
	0,5% peso	0,35	165,1 kJ/kg	
	1,0% peso	0,37	164,9 kJ/kg	
	2,0% peso	0,28	L_s : 163,8 kJ/kg	
Al ₂ O ₃ /parafina	5% peso	0,128 (55 °C)	225,6 kJ/kg	(HO; GAO, 2009)
	10% peso	0,142 (55°C)	212,3 kJ/kg	
Ag/Tetradecanol	9,09% peso	0,43	175 kJ/kg	(ZENG <i>et al.</i> , 2010)
	23,08% peso	0,5	159 kJ/kg	
	37,58% peso	0,61	140 kJ/kg	
	46,08% peso	0,85	109 kJ/kg	
	62,73% peso	1,46	76,5 kJ/kg	
Al ₂ O ₃ /cera de parafina	1% peso	0,27 (10 °C)	136,1 kJ/kg	(WANG <i>et al.</i> , 2010b)
	2% peso	0,26 (10 °C)	136,3 kJ/kg	
	5% peso	0,28 (10 °C)	134,1 kJ/kg	
Nanoplacas de grafite/polietilenogli	1% peso	0,45	125 kJ/kg	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012)
	2% peso	0,60	124 kJ/kg	

NP/MMF	Fração da nanopartícula no MMF	Condutividade de Térmica no NaMMF (W/mK)	Calor Latente no NaMMF	Ref.
col	3% peso	0,90	121 kJ/kg	
	4% peso	1,20	120 kJ/kg	
	5% peso	1,60	119 kJ/kg	
	6% peso	1,80	118 kJ/kg	
	7% peso	2,1	116 kJ/kg	
	8% peso	2,3	115 kJ/kg	
CuO/Ácido Oléico	0,5% peso	0,29	136 kJ/kg (fusão)	(HARIKRISHNAN <i>et al.</i> , 2017)
	1,0% peso	0,36	135 kJ/kg (fusão)	
	1,5% peso	0,40	133 kJ/kg (fusão)	
	2,0% peso	0,44	132 kJ/kg (fusão)	
NTC/parafina	0,15% vol	0,28 (20 °C)	137,20 kJ/kg (1 °C/min)	(KUMARESAN; VELRAJ; DAS, 2012)
	0,30% vol	0,35 (20 °C)	127,28 kJ/kg (1 °C/min)	
	0,45% vol	0,37 (20 °C)	129,50 kJ/kg (1 °C/min)	
	0,60% vol	0,39 (20 °C)	133,60 kJ/kg (1 °C/min)	
NTC/Compostos de ácidos graxos	10% peso	0,41	122,3 kJ/kg (fusão) 115,1 kJ/kg (solidificação)	(MENG <i>et al.</i> , 2013)
	20% peso	0,63	101,6 kJ/kg (fusão) 100,4 kJ/kg (solidificação)	
	30% peso	0,64	87,1 kJ/kg (fusão) 83,6 kJ/kg (solidificação)	
	40% peso	0,65	76,4 kJ/kg (fusão) 69,4 kJ/kg (solidificação)	

NP/MMF	Fração da nanopartícula no MMF	Condutividade de Térmica no NaMMF (W/mK)	Calor Latente no NaMMF	Ref.
			o)	
	50% peso	0,66	57,3 kJ/kg (fusão) 48,8 kJ/kg (solidificação)	
Nanofibra de grafite/Parafina	2,8 vol%	0,24 (20 °C)	252,9	(WARZOHA; WEIGAND; FLEISCHER, 2015)
	5,8 vol%	0,28 (20 °C)	251,3	
	8,5% peso	0,32 (20 °C)	250,6	
	11,4% peso	0,36 (20 °C)	242,7	
Óxido de grafeno/parafina	52,2% peso	1,04 (líquido) 0,952 (sólido)	63,11 kJ/kg 64,45 kJ/kg	(MEHRALI <i>et al.</i> , 2013a)
	52,61% peso	1,19 (líquido) 0,964 (sólido)	62,53 kJ/kg 63,34 kJ/kg	
	55,19% peso	1,45 (líquido) 1,32 (sólido)	59,12 kJ/kg 60,73 kJ/kg	
	51070% peso	0,985 (líquido) 0,932 (sólido)	60.73 kJ/kg 64,89 kJ/kg	
Grafite/parafina	1,0 (fração mássica)	0,3650	202,58	(LI, 2013)
	4,0 (fração mássica)	0,4971	193,26	
	7,0 (fração mássica)	0,5685	183,62	
	10,0 (fração mássica)	0,9362	181,81	
TiO ₂ /Água + BaCl ₂	0,167% vol	0,54 (-5 °C)	280 kJ/kg	(HE <i>et al.</i> , 2012)
	0,283% vol	0,56 (-5 °C)	258 kJ/kg	
	0,565% vol	0,58 (-5 °C)	256,1 kJ/kg	
	1,130% vol	0,60 (-5 °C)	254,2 kJ/kg	
Si ₃ N ₄ /parafina	1% peso	0,2532	192,98 J/g	(YANG <i>et al.</i> , 2014)
	2% peso	0,2605	186,05 J/g	

NP/MMF	Fração da nanopartícula no MMF	Condutividade de Térmica no NaMMF (W/mK)	Calor Latente no NaMMF	Ref.
	3% peso	0,2608	169,56 J/g	
	4% peso	0,2659	161,14 J/g	
	5% peso	0,2739	142,34 J/g	
	10% peso	0,3090	113,63 J/g	
Grafeno/Ácido palmítico	1% peso	0,34	199,65 kJ/kg	(MEHRALI <i>et al.</i> , 2014)
	2% peso	0,46	198,84 kJ/kg	
	3% peso	0,98	199,48 kJ/kg	
	4% peso	1,54	197,53 kJ/kg	
	5% peso	1,73	195,54 kJ/kg	
Grafeno/Ácido palmítico	22,01% peso	2,75(fus.) 2,54(sol.)	160,31(fus.) 168,43(sol.)	(MEHRALI <i>et al.</i> , 2013b)
	16,94% peso	2,43(fus.) 2,17(sol.)	170,72(fus.) 175,34(sol.)	
	8,06% peso	2,11(fus.) 1,84(sol.)	188,98(fus.) 191,23(sol.)	

Da extensa pesquisa de (KIBRIA *et al.*, 2015) destaca-se, para adição de nanopartículas em MMF, geralmente, um aumento na condutividade térmica e, ao mesmo tempo, redução do calor latente nos NaMMF.

Em pesquisa em janeiro de 2021, na plataforma *Web of Science*, ao usar as palavras “*NePCM*”, “*PCM*”, “*cold*”, “*thermal energy storage*” ou sinônimos em inglês, tem-se como resultado:

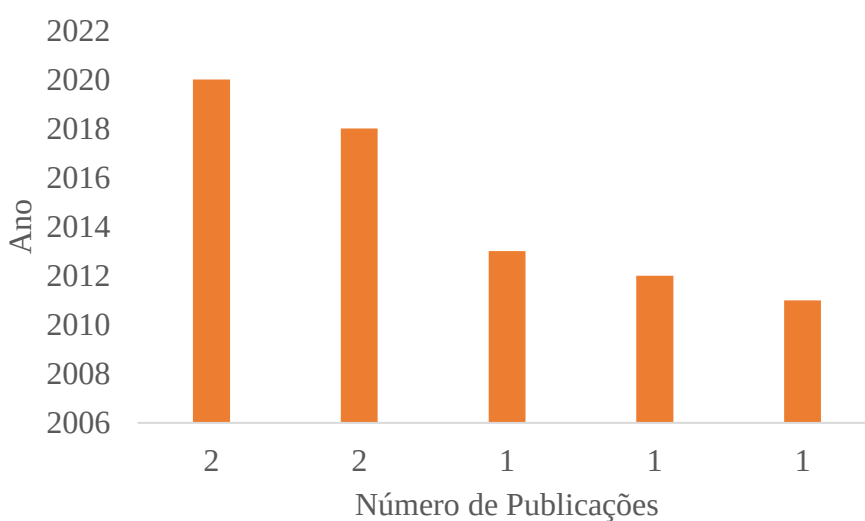


Figura 23. Número de publicações sobre a temática NaMMF aplicados em AECL a frio. (*Web of Science*, 2021).

A figura 23 demonstra o quanto a ciência é incipiente ao unir nanopartículas com materiais de mudança de fase a serem utilizados em temperaturas operadas na área da refrigeração, a saber, $<10^{\circ}\text{C}$ até valores negativos, a depender, obviamente, do produto/material a ser conservado.

Um estudo recente (JEBASINGH; ARASU, 2020) indicam, entre outros, o efeito da dispersão de nanopartículas em aplicações que envolvam temperaturas entre 20 e 37°C , isto é, condicionamento de ar, resfriamento de componentes eletrônicos, arrefecimento de painéis solares entre outros, senão vejamos:

Tabela 11. Temperatura de fusão (MMF), condutividade térmica e calor latente de NaMMF. Adaptado de (EANEST JEBASINGH; VALAN ARASU, 2020a).

MMF	Temperatura de fusão no MMF (°C)	NP	% peso	Calor latente (MMF) kJ/kg	Calor latente (NaMMF) kJ/Kg	Referência
Nanopartícula de Metal						
Eicosane	36	Ag	1	241	229	(AL GHOSSEIN; HOSSAIN; KHODADADI, 2017)
	36		2	241	208	
	36		3	241	192	
	36		5	241	177	
Nanopartícula de óxido de metal						
Octadecane	28	CuO	0,025	243,5	200,11	(SUSHOBHAN; KAR, 2017)
	28		0,05	243,5	172,94	
Nanomaterial de carbono						
1-Dodecanol	22	Nanofolhas de grafite	0,5	216,52	210,96	(FAN <i>et al.</i> , 2016)
	22		1	216,52	206,54	
RT-22	25,37	Grafeno	0,05	163,31	161,43	(PUTRA <i>et al.</i> , 2017)
	25,37		0,1	163,31	160,95	
	25,37		0,15	163,31	155,47	
Octadecanol	28	Aerogel de grafeno	6,25	238,3	207	(YANG <i>et al.</i> , 2016)
	28		9,09	238,3	202,8	
RT27	28.81	Nanofolhas de grafite	1	209,33	202,58	(LI, 2013)
	28.81		4	209,33	193,36	
	28.81		7	209,33	183,62	
Octadecane	28,91	Nanoplacas de grafite esfoliada	3	241,97	240,92	(JEON <i>et al.</i> , 2012)
Bio-	29,4	Nanoplaca	5	146,7	143,5	(YU <i>et al.</i> ,

MMF	Temperatura de fusão no MMF (°C)	NP	%peso	Calor latente (MMF) kJ/kg	Calor latente (NaMMF) kJ/Kg	Referência
baseado		s de grafite esfoliada				2014)
Octadecane	31,45	Aerogel de grafeno	3,22	205,4	195,7	(XIA <i>et al.</i> , 2017)
	31,45		2,43	205,28	200,53	
	31,45		1,96	205,28	203,98	
	31,45		1,63	205,28	205,28	
1-Dodecanol	32,33	Nanotubo de Carbono	1	231,4	220,8	(ZENG <i>et al.</i> , 2013)
	32,33		2	231,4	212,4	
Eicosane	35,7	Grafeno	1	262	260,69	(FANG <i>et al.</i> , 2013)
	35,7		2	262	257,546	
	35,7		5	262	247,85	

Semelhantemente ao estudo de (KIBRIA *et al.*, 2015), percebe-se em (EANESE JEBASINGH; VALAN ARASU, 2020a), independente do MMF ou nanomaterial, uma diminuição no valor do calor latente à proporção que nanomateriais são adicionadas no MMF.

Jebasingh e Arasu (2020) também aponta uma elevação no valor da condutividade térmica, em várias pesquisas sobre AETL a baixas temperaturas em NaMMF, pela adição de nanomateriais, inseridas justamente com esse propósito.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada, os materiais selecionados para o desenvolvimento dos NaMMF, os equipamentos, instrumentos e ensaios experimentais empregados.

4.1 METODOLOGIA

A adição de nanomateriais, geralmente, promove um aumento da condutividade térmica no MMF, sendo na verdade, a verdadeira razão de seu uso, conforme supracitado. Porém, em determinado ponto, o calor latente do NaMMF não acompanha o incremento adquirido com a nanopartícula, podendo até ser prejudicial ao material formado, anulando o benefício obtido com a adição.

Nessa vertente objetiva-se um processo que aponte um caminho de equilíbrio das propriedades condutividade térmica e entalpia, indicando uma fração de nanomateriais a ser adicionada ao material de mudança de fase que proporcione uma recuperação na taxa de transferência de calor (condutividade térmica), além de verificar o efeito no armazenamento térmico (entalpia) quando aplicado ao armazenamento de insumos em câmaras frias ou refrigeradores.

Para tanto foi elaborado um percurso em quatro etapas: seleção do MMF, seleção dos nanomateriais, formulação do NaMMF e análise de propriedades dos materiais nanoaprimorados, Fig. 24.

A primeira e segunda fases consiste na seleção de MMF já existentes, retirados de um banco de dados, isto é, materiais com propriedades termofísicas conhecidas e validadas por meio de estudos, em sua maioria, experimentais. Será dada ênfase aos materiais empregados no armazenamento a frio ou com essa possibilidade. A definição

dos nanomateriais seguirá o mesmo formato, isto é, o nanomaterial não será criado, serão adquiridas já finalizadas/fabricadas.

Selecionados os materiais de mudança de fase e nanomateriais, a próxima fase é a formulação do NaMMF. Um procedimento em oito etapas (apresentadas na seção 4.4.1) resultará no material de mudança de fase aditivado com NP.

Por fim as propriedades densidade, potencial *Zeta* (ζ), viscosidade dinâmica, condutividade térmica, ponto de fusão ou solidificação e entalpia serão avaliadas por meio de ensaios específicos.

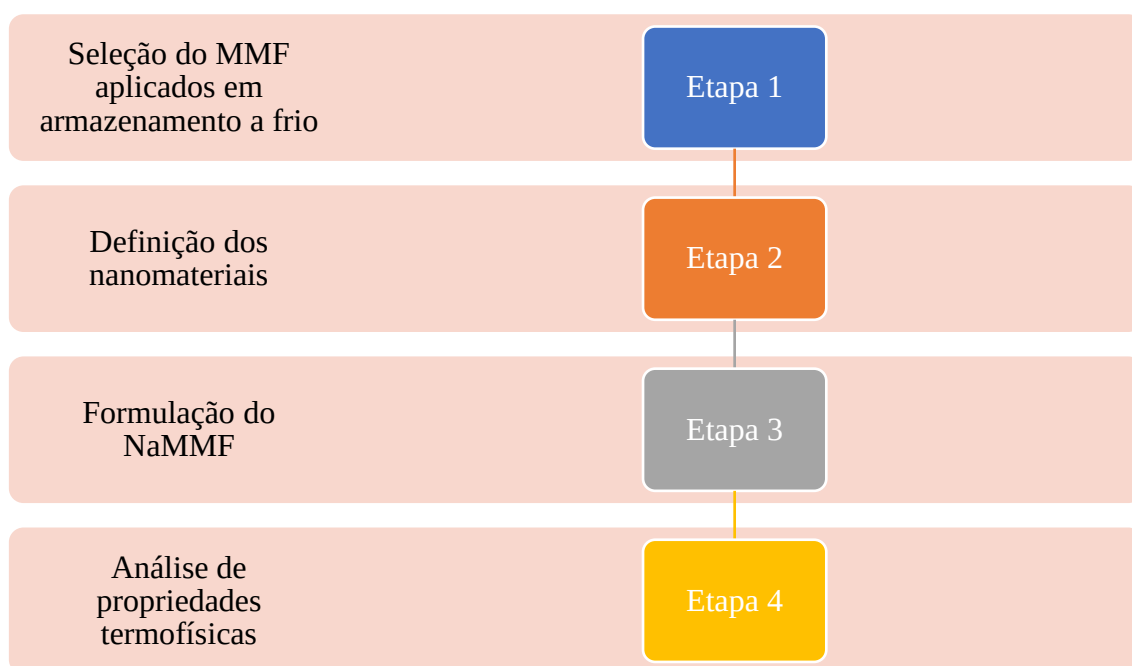


Figura 24. Fluxograma metodológico.

4.2 SELEÇÃO DO MMF

Na seleção do MMF três critérios principais são postos ao selecionar o material de mudança de fase, a saber: temperatura de mudança de fase, calor latente e condutividade térmica.

O primeiro fator é a temperatura ideal para funcionamento do sistema de armazenamento a frio, isto é, o ponto de fusão desejado. O MMF deverá mudar de fase, absorvendo e liberando a energia armazenada do sistema em que estará inserido, de nada valendo se, a faixa de temperatura de mudança de fase no MMF não acompanhar as alterações pelas quais a temperatura do meio passará. A Fig. 25 apresenta os valores de aplicação dos MMF, de acordo com as classes.

Portanto, para aplicações de conservação e congelamento, quando do armazenamento de produtos perecíveis, em específico, gêneros alimentícios, o ponto de fusão do MMF deve situar-se entre 5°C (resfriamento) e -18°C (congelamento), a depender o tipo de instalação em que será inserido, valores estes normatizados pelas comunidades europeia, americana e japonesa (SONNENREIN *et al.*, 2020), além do Brasil (INMETRO, 2015) (MAPA, 2018) (MAPA, 2019).

O segundo critério para escolha do MMF parte do princípio do armazenamento de energia, isto é, o calor latente da substância. Busca-se, então, um MMF de calor latente acentuado, uma vez que, ao se adicionar nanomateriais, haverá tendência a uma diminuição no valor da energia térmica latente, conforme mencionado em capítulos anteriores.

Uma alta condutividade térmica é o terceiro objetivo na eleição do MMF, uma vez que um valor elevado dessa propriedade contribuirá para um aumento na taxa de transferência de calor.

Por fim, na seleção, a disponibilidade, custo e sustentabilidade do MMF também é pesado, pois a soma desses fatores poderá inviabilizar a aplicação do material, ora não compensado os custos de investimento, ora denegrindo o meio ambiente.

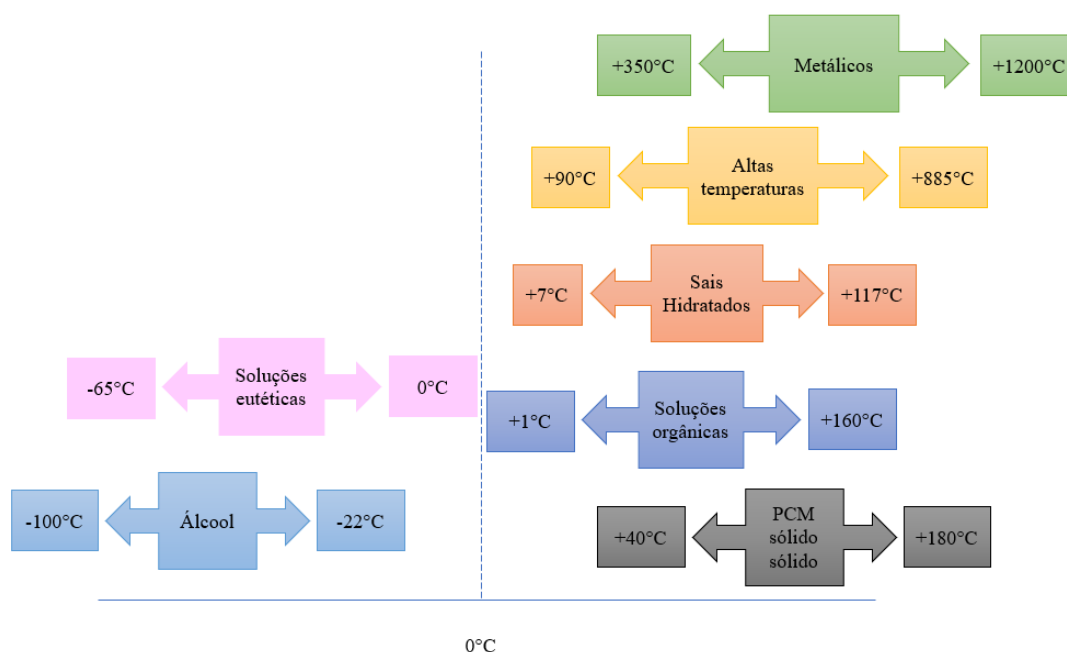


Figura 25. Faixa de temperatura operacionais das classes de MMF (PLUSICE).

Entre os mais variados tipos de MMF, a água é um dos armazenadores de energia mais utilizados, presentes em diversos estudos: (MARTIN *et al.*, 2010),

(RAHMAN *et al.*, 2014), (WU *et al.*, 2015), (BELUSKO *et al.*, 2015), (BANUBAKODE e DESHMUKH, 2017), (HOSSEINZADEH *et al.*, 2018), (SHEIKHOLESAMI 2018), (SIDDHARTH *et al.*, 2018) (ALIZADEH *et al.*, 2019), (HOSSEINZADEH *et al.*, 2019), (SHEIKHOLESAMI, 2019), (AL-WAELI *et al.*, 2019), (MAIORINO *et al.*, 2019), (ABDOLLAHI e RAHIMI, 2020).

A razão reside em suas qualidades, em termos de armazenamento de energia latente, expresso em suas propriedades condutividade térmica, calor latente e densidade de armazenamento de energia, com valores superiores, comparativamente a outros MMF (SIDIK *et al.*, 2018). A água destilada é o MMF selecionado.

Tabela 12. Propriedades termofísicas da água.

MMF - Água	
Condutividade Térmica [W/mK] - sólido	2,21
Condutividade Térmica [W/m/°C] – líquido (20°C)	0,598
Densidade [kg/m³] – sólido (0°C)	999,8
Densidade [kg/m³] – líquido (25°C)	997
Calor específico [kJ/kg·K] – sólido (°C)	4,226
Calor específico [kJ/kg·K] – líquido (20°C)	4,186
Calor latente de fusão [J/kg]	334,72
Temperatura de fusão [°C]	0

Um fator limitante do uso da água, ao se tratar de congelamento de produtos, é o ponto de fusão desse MMF, 0°C. Para aplicações em temperaturas inferiores ao ponto de fusão da água, será adicionado um anticongelante, a saber a glicerina, miscível em água, proporcionando uma diminuição da referida temperatura (MEDEIROS *et al.*, 2010) (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Tabela 13. Propriedades termofísicas da glicerina (FISPQ, 2021).

Glicerina	
Condutividade Térmica [W/mK] – líquido (27°C)	0,286
Densidade [kg/m³] - líquido	1261
Calor específico [kJ/kg·K] - líquido	2,4
Calor latente de vaporização [J/kg]	669,44
Temperatura de fusão [°C]	18

Para identificar a quantidade de glicerina a ser adicionada na água, foi definida a temperatura de fusão desejada no MMF que, no caso, serão aplicados em sistemas de

refrigeração, em específico, temperaturas próximas a zero grau.

Recorreu-se ao auxílio do *software SecCool* (disponível pela empresa IPU – Dinamarca) para estimar o percentual de glicerina a ser adicionada a água, valor este verificado em ensaios práticos para validação do valor da temperatura de fusão esperada.

O *SecCool* é um *software* livre, desenvolvido pelo projeto *DESIK* (Projeto de eficiência energética e regulação do lado secundário dos sistemas de refrigeração indireta com refrigerantes naturais) financiado pela empresa *ELFORSK* (Dinamarca) e contém uma biblioteca com dados de propriedades termofísicas usados para calcular, plotar e comparar o valor dessas propriedades em fluidos refrigerantes secundários, Fig. 26.

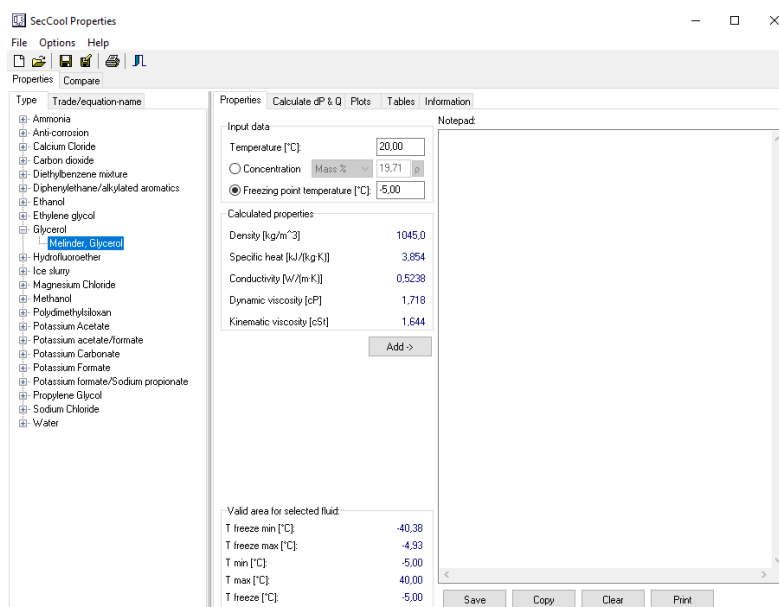


Figura 26. Interface do *SecCool*.

O ponto de solidificação, ou temperatura de solidificação, foi o parâmetro empregado para definição da quantidade de glicerina adicionada à água. Esse ponto deve estar abaixo da temperatura mais baixa esperada (MELINDER, 2007), no caso, deve estar no intervalo, para congelamento, entre 0°C e -5 °C. O percentual de glicerol adicionado a água, em função da temperatura de fusão esperada, é indicado no gráfico a seguir.

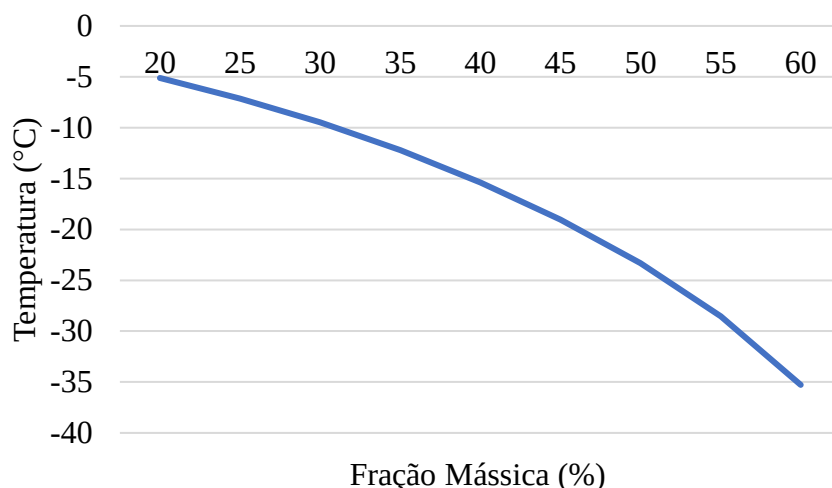


Figura 27. Temperatura de congelamento x Fração mássica do glicerol (*SecCool*).

Percebe-se, da Fig. 27, uma diminuição no valor da temperatura de congelamento à proporção que glicerol é adicionado a água. Os valores das frações mássicas de glicerol (glicerina) diluídos em água são apresentados na Tab. 14.

Tabela 14. Frações mássicas de glicerol (glicerina).

Temperatura de fusão da água adicionada de glicerol	Concentração de glicerol (% fração mássica)
$T_{\text{fusão}} (-5^{\circ}\text{C})$	19,71
$T_{\text{fusão}} (-10^{\circ}\text{C})$	31,01
$T_{\text{fusão}} (-20^{\circ}\text{C})$	46,18

O NaMMF adotado nessa pesquisa terá uma temperatura de fusão estimada em -5°C , o que, por sua vez, requer uma fração mássica de 19,71% de glicerina em relação a quantidade de água destilada.

Será desenvolvido um MMF base (água + glicerol), mistura eutética, que dará origem a doze NaMMF, distintos pelo processo de funcionalização (quitosana ou ácidos), de concentrações 0,03 g/l ou 0,06 g/l e fração mássica de nanomateriais adicionados.

4.3 SELEÇÃO DOS NANOMATERIAIS

Para seleção do nanomaterial principal foi usado o parâmetro da condutividade térmica, isto é, materiais em escala nanométrica com alto valor desta propriedade, posto

que seu aumento é a razão do incremento em materiais com mudança de fase.

Os valores de condutividade mais elevados pertencem aos nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT, *Multi-walled carbon nanotubes*, termo em inglês). Entre óxidos, o óxido de cobre (CuO); no grupo dos metais, a prata (Ag). Selecionou-se, portanto, o nano-pó seco de NTCPM, da empresa *Nanostructured & Amorphous Materiais*, pela excelente condutividade térmica intrínseca.

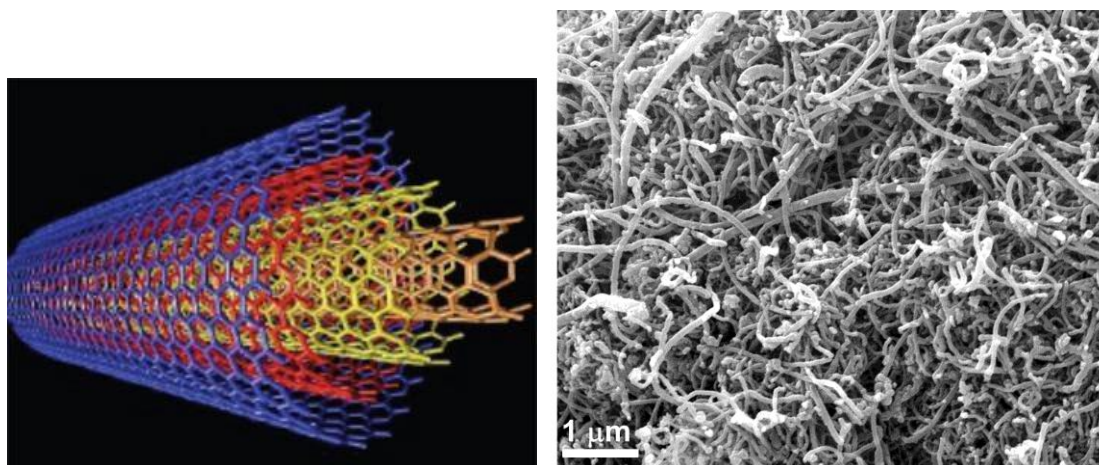


Figura 28. Estrutura química (esq.) e imagens via microscopia eletrônica (dir.) do NTCPM. (Fonte: *Nanostructured & Amorphous Materiais*; Barreneche *et al.*, 2018)

Tabela 15. Especificações técnicas do NTCPM.

Característica	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
Pureza [%]	97
Coloração	Preta
Massa molecular [g/cm ³]	101,96
Diâmetro médio da partícula [nm]	20-40
Comprimento do tubo [μm]	50
Densidade [kg/m ³]	2,10
Condutibilidade térmica [W/mK]	4000
Calor específico [J/kg/K]	773
Área superficial específica [m ² /g]	233

Mu *et al.* (2019) investigou a influência que a nanoplaqueta de óxido de grafeno (OG 2 nm) promove na estabilidade do nanotubo de carbono (NTCPM 9,5 nm) disperso em água (MMF) uma vez que, passado um ciclo de mudança de fase o NTCPM agregou-se, inviabilizando os efeitos proporcionados pelo nanomaterial, isto é, o

aumento da condutividade térmica e diminuição do subresfriamento. Foi fixada, para a mistura dos materiais de dimensões nanométricas, o valor de 0,5% em peso de 20 ml de água, com mudanças na razão de peso nos nanomateriais: 3:7; 5:5 e 7:3. Como resultados os autores confirmaram a hipótese investigativa de que a presença do óxido de grafeno promoveu uma estabilidade cíclica, não sendo necessária a presença de surfactantes e o efeito do OG manteve o valor do calor latente de fusão.

Para promoção de uma estabilidade após vários ciclos térmicos, nanoplaqueta (nanopós) de óxido de grafeno (OG) serão postos em conjunto com os NTCPM, evitando o uso de surfactantes, uma vez que tais produtos alteram algumas propriedades dos NaMMF, entre elas o armazenamento energético, tão importante em aplicações AETL.

O óxido de grafeno é classificado como um NTC com dimensões em nanoescala em duas direções, pois os átomos de carbono estão em formatos de folhas. Esses átomos de carbono estão ligados covalentemente e carregam, em seus planos basais e bordas, grupos funcionais de oxigênio, conferindo elevada estabilidade, semelhantes a um surfactante, quando inserido em água (LI *et al.*, 2013). Neste trabalho, as nanoplaquetas de OG foram cedidas pelo Departamento de Engenharia Têxtil da UFRN, obtidas por meio do método de *Hummers*, empregando como matéria-prima o pó de grafite de alta pureza. A Fig. 29 mostra um empilhamento de espessura de 8 nm nas lâminas de óxido de grafeno.

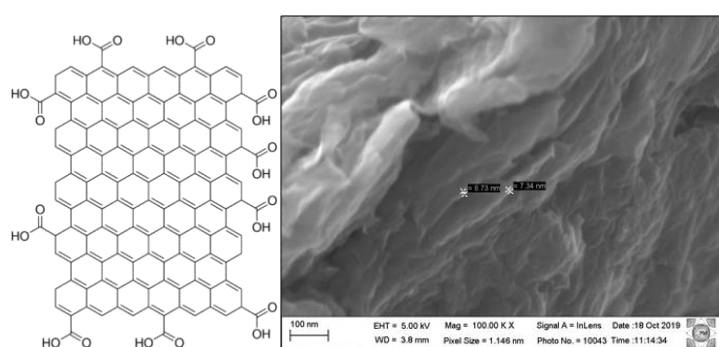


Figura 29. Estrutura química (esq.) e imagens via microscopia eletrônica do óxido de grafeno (dir.). (Fonte: Cavalcanti, 2021)

Tabela 16. Especificações técnicas do OG.

Característica	OG
Método de produção	Hummers
Coloração	Preta
Geometria	Plana (lâminas empilhadas)
Espessura da média da lâmina [nm]	8
Tamanho médio da nanopartícula [μm]	5-6
Pico de intensidade do espectro de difração [u.a.]	12,5 (posição 2O)



Figura 30. Nanopós de NTCPM e OG.

Os nanomateriais terão função distintas, o NTCPM atuará como possível agente elevador da condutividade térmica; o OG, como estabilizante do NTCPM. Serão postas no MMF em três frações mássicas: materiais de mudança de fases nanoaprimorados com 100% de NTCPM e 0% de OG; a segunda conjuntura 50% de NTCPM e 50% de OG e a terceira formação, 75% de NTCPM e 25% de OG.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO NAMMF

Esta seção está fundamentada na metodologia das seguintes pesquisas: Almeida (2015), Sá (2015), Souza (2016), Azevedo (2017), Holanda (2017), Holanda (2018), Barbosa Júnior (2018), Rodrigues (2018), De Oliveira (2018).

4.4.1 Formulação do NaMMF

Dois métodos têm sido empregados na preparação de NaMMF: o método de uma etapa e o de duas etapas. Essas técnicas são similares às praticadas na concepção de nanofluidos e isto é possível pois na fase líquida o NaMMF pode ser considerado um nanofluido (XIONG *et al.*, 2020).

No método de uma etapa, ou um passo, a preparação do nanomaterial e sua síntese com o nanofluido acontecem simultaneamente. Os nanomateriais são preparadas por deposição física de vapor (DFV) ou método químico líquido. Como vantagens são evitados secagem, armazenamento, transporte e dispersão das NP, reduzindo a aglomeração que, por sua vez, proporciona um aumento na estabilidade do fluido base. A desvantagem é a limitação quanto aos fluidos utilizados, sendo restritos aqueles de baixa pressão de vapor (LI *et al.*, 2009).

No método de duas etapas, também conhecido como “dois passos”, consiste em dispersar nanomateriais em um fluido base. Primeiramente, os materiais em nanoescala são produzidas por uma técnica de sintetização (PVD, CVD, ALV, moagem mecânica entre outros); na segunda etapa, os nanomateriais são introduzidas ao fluido. Nesse método, uma etapa representa a produção do nanomaterial, a outra, a preparação do nanofluido (nanomaterial + fluido base), no caso, MMF. As desvantagens são possíveis aglomerações nas etapas de secagem, armazenamento e transporte, agora presentes no método dois passos, podendo gerar diminuição no valor da condutividade térmica. Recorre-se ao uso de surfactantes ou agitação ultrassônica para minimizar o ajuntamento de nanomateriais.

Motivados, principalmente, pelo fator econômico, o método de duas etapas é o mais empregado, quando se deseja dispersar nanomateriais em fluidos, no caso, MMF. (LI *et al.*, 2009) (SAJID e ALI, 2018). Esse será o método aqui aplicado para síntese do NaMMF.

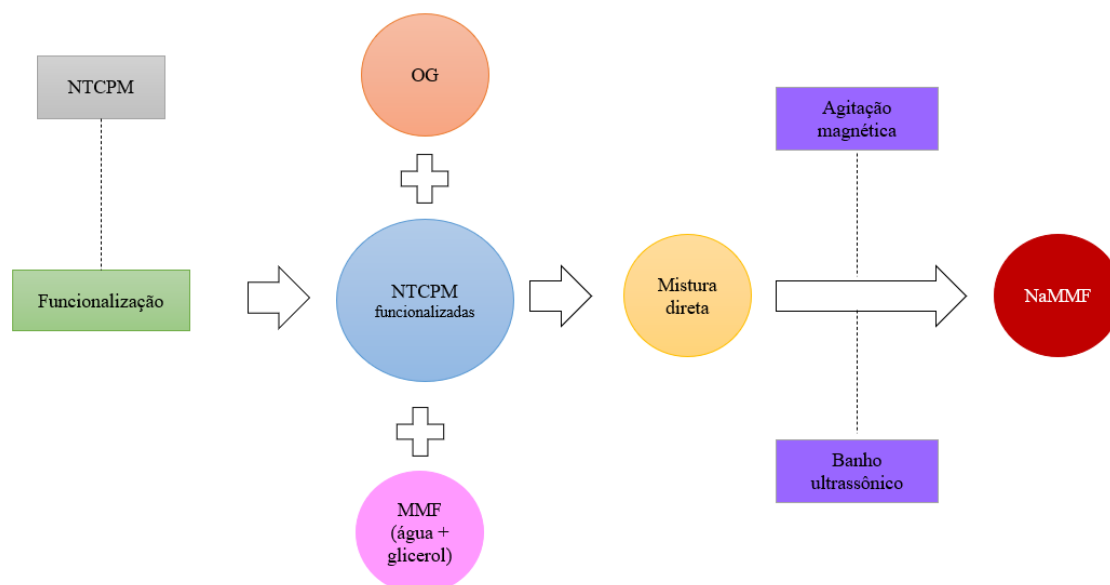


Figura 31. Procedimento para formulação do NaMMF.

Serão oito fases para formulação do NaMMF: (1) Composição do MMF (2) Aferição do volume dos MMF (3) Funcionalização das NTCPM (4) Pesagem dos nanopós (5) Adição das NPs ao MMF (funcionalizadas e não-funcionalizadas) (6) Desfragmentação (7) Dispersão e (8) Sedimentação.

(1) O MMF é formado por uma mistura de água destilada e glicerol (glicerina, fabricante Isofar), Fig. 32. Frações desse álcool são adicionadas à água, de modo a proporcionar a temperatura de fusão desejada.

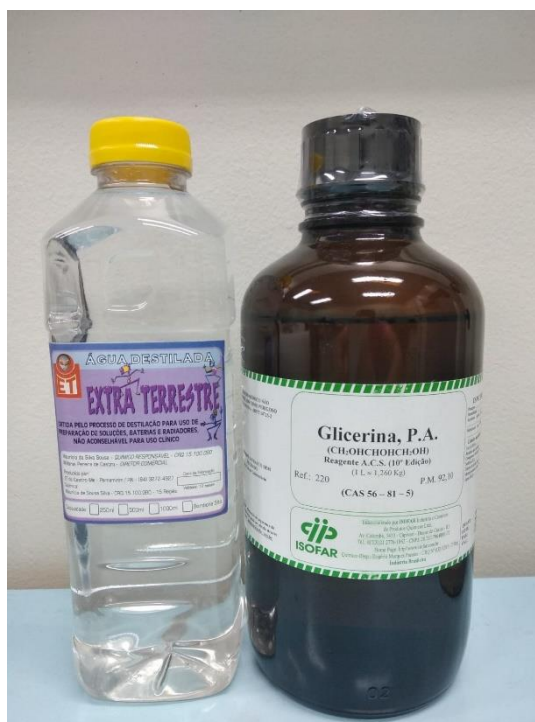


Figura 32. Água destilada (à esquerda) e glicerina (à direita).

A fração de glicerol inserida partiu da premissa do ponto de congelamento esperado para o MMF. Foi estimado $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para esse ponto, devido às aplicações em sistemas de refrigeração, portanto, com o auxílio do *software SecCool*, a quantidade de glicerol, em percentual de massa, a ser adicionada na água destilada, indicada pelo *SecCool*, é de 19%; em outros termos, para cada 1 ml de água, 0,15 ml de glicerol é adicionado (no cálculo é observado a densidade da água e do glicerol). Posteriormente, a mistura passará por um agitador magnético, com rotação de 650 rpm, durante 30 minutos, Fig. 33. Após esse processo, é obtido o MMF usado como base para os NaMMF. As amostras de MMF apresentaram um volume final de 50,6 ml, sendo 44 ml de água destilada e 6,6 ml de glicerol, foram acondicionadas em béqueres de 50 ml.



Figura 33. Foto da agitação magnética do MMF.

(2) Uma vez obtido o MMF (água + glicerol) são retiradas amostras de 45 ml, por meio de pipeta graduada e acondicionadas em um béquer de vidro graduado de 50 ml para realização dos ensaios (Fig.34).



Figura 34. Foto das amostras de MMF

(3) Os NTCPM são hidrofóbicos (SÁ, 2015; HOLANDA, 2017) e para resolver essa questão recorreu-se à funcionalização dos NTCPM, via quitosana e outra com ácidos. Uma solução de 100 ml de quitosana foi produzida com esse objetivo. Esse líquido é formado por 1 g (um grama) de quitosana em pó, acrescido de 99 ml de água

destilada e 1 ml de ácido ascético; em um béquer a solução passa por uma agitação magnética, com rotação de 700 RPM, por duas horas, por fim, é filtrada duas vezes com papel filtro (SÁ, 2015), finalizando, desse modo, a preparação da solução, conforme observados nas Fig. 35 e 36.



Figura 35. Quitosana em pó (à direita); solução de quitosana em agitação magnética (à esquerda).



Figura 36. Solução de quitosana após o processo de filtragem.

Com a solução concluída, o passo seguinte é a adição de nanomateriais de NTCPM. É pesada a massa 1 g (um grama) de NTCPM na balança de precisão e, posteriormente, colocada em um béquer com 100 ml da solução de quitosana (Sá, 2015; Holanda, 2017). Essa mistura vai para um banho de ultrassom por 2 horas e depois é agitada magneticamente a 700 rpm por 1 hora. A solução passa por um processo de secagem em uma estufa sob temperatura de 60°C por 24 h. Após esse processo a funcionalização das NTCPM é obtida. As NP de NTCPM funcionalizadas são acondicionadas em recipiente de vidro.

Outra forma de funcionalização foi aplicada, por ácidos. Um grama de NTCPM foi posto em uma solução de H_2SO_4 (75% fração volumétrica) e HNO_3 (25% fração volumétrica) durante duas horas em um banho ultrassônico, 40 KHz (fabricante SACCH), com agitação magnética de 30 min ao se completar 1 hora de sonicação e mais 30 min ao término do banho ultrassônico. Findo esse tempo, a solução ficou em repouso por 15 horas. Depois, por meio de uma filtragem (com uso de papel filtro) e lavagem com água em abundância, as nanopartículas foram retiradas e colocadas em um cadinho de cerâmica. Estas foram levadas a uma estufa, sob uma temperatura de 60°C por 24 horas. Por fim as NP de NTCPM funcionalizadas com ácidos foram armazenadas em recipiente de vidro para uso posterior.



Figura 37. Ácido sulfúrico (à esq.); ácido nítrico (à direita).

(4) Em seguida é definido o percentual de nanomateriais a serem introduzidas no MMF, formando, assim, o NaMMF. Foram aplicadas duas concentrações/densidade globais de nanopós (NTCPM + OG), a saber, 0,03 g/l e 0,06 g/l, concentrações essas

subdivididas em três categorias que expressam a variação na quantidade em massa do nanopó, de modo que, fosse avaliado a influência do OG sobre a dispersão dos NTCPM, considerada nesta pesquisa como o nanomaterial principal, isto é, responsável pelo incremento na condutividade térmica do NaMMF, dispostas conforme as Tab. 17 e 18.

Tabela 17. Concentração e proporção mássica dos NaMMF funcionalizados com quitosana.

MMF (água + glicerol)	Concentração de NTCPM + OG (g/L)	Proporção mássica de NTCPM (%)	Proporção mássica de OG (%)	Nomenclatura
T _{fusão} (-5°C)	-	-	-	-
	0,03	100	-	NaMMF-AG1
		50	50	NaMMF-AG2
		75	25	NaMMF-AG3
	0,06	100	0	NaMMF-AG4
		50	50	NaMMF-AG5
		75	25	NaMMF-AG6

Tabela 18. Concentração e proporção mássica dos NaMMF funcionalizados com ácidos.

MMF (água + glicerol)	Concentração de NTCPM + OG (g/L)	Proporção mássica de NTCPM (%)	Proporção mássica de OG (%)	Nomenclatura
T _{fusão} (-5°C)	-	-	-	MMF-AG
	0,03	100	-	NaMMF-AG7
		50	50	NaMMF-AG8
		75	25	NaMMF-AG9
	0,06	100	0	NaMMF-AG10
		50	50	NaMMF-AG11
		75	25	NaMMF-AG12

As Tabelas 17 e 18 apresentam os doze NaMMF desenvolvidos nesta pesquisa. Todos têm uma temperatura estimada do ponto de fusão em -5°C. A concentração global de NP varia em 0,03 g/l e 0,06g/l; dentro de cada concentração, existe a proporção mássica de nanopós a ser adicionado, 100% de NTCPM, 50% de NTCPM e 50% de OG e 75% de NTCPM e 25% de OG.

A pesagem foi operacionalizada por uma balança analítica digital de precisão do fabricante Tecnal, ilustrada na Fig. 38, com resolução de 0,0001g.



Figura 38. Balança de precisão.

(5) As frações mássicas dos nanomateriais foram inseridas em cada amostra de MMF (45 ml) por meio de uma paleta de aço inox ou plástico, primeiramente de modo manual. Depois o conjunto MMF+NP é submetido a uma agitação magnética de 10 min, rotação 650 rpm, temperatura ambiente, proporcionando uma melhor mistura entre sólido e líquido, formando após esse processo o NaMMF.

(6) Com objetivo de melhorar a estabilidade e minimizar as aglomerações no NaMMF, cada amostra passou por um processo de sonicação, em um banho ultrassônico (Fig. 39), 40 KHz (fabricante SACCH), por um período de 2 horas, sendo que com uma hora, o NaMMF era retirado para agitação magnética (650 rpm) por 30 minutos, voltando posteriormente ao banho.



Figura 39. Agitador Ultrassônico

(7) Em seguida, terminada as duas horas de sonicação, as amostras de cada NaMMF foram submetidas a agitação magnética por um período de 30 minutos a 650 rpm para promoção da dispersão das partículas sólidas.

(8) Por fim, os NaMMF foram avaliados quando a sedimentação por se tratar de partículas sólidas em um meio líquido, isto é, aglomeração de nanomateriais com aumento do seu diâmetro médio e favorecimento da precipitação devido a ação da gravidade. Os materiais de mudança de fase nanoaprimorados ficaram, na posição vertical e estáticos, por 24 horas no béquer. A observação primária aplicada, percorrido o referido intervalo de tempo, foi técnica de inspeção visual, posteriormente passaram pelo ensaio do potencial *Zeta* (Fig. 40).



Figura 40. Foto da máquina *ZetaPalms*.

4.5 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

Todas as amostras de NaMMF, vencidas as etapas anteriores, passaram pelos ensaios listados a seguir: densidade, potencial zeta, viscosidade dinâmica, condutividade térmica e calor latente (fusão ou solidificação).

4.5.1 Densidade

A densidade dos materiais, quer do MMF base quer do NaMMF, foi medida por meio de um picnômetro de 10 ml. Esse recipiente de vidro apresenta medidas de massa e volume fixas. Com o auxílio de uma balança digital (conforme dantes especificada), o picnômetro é pesado, 13,2306 g. Para obtenção do volume primariamente faz-se necessária uma calibração do picnômetro conforme orientação do fabricante. Depois de realizado o procedimento, o valor do volume real da vidraria é 13,49 ml.

O cálculo da densidade é dado pela relação entre a massa do fluido avaliado e o volume do picnômetro (13,49 ml). A massa do fluido é determinada do seguinte modo: primeiramente o fluido a ser aferido é inserido no picnômetro; posteriormente o conjunto picnômetro + fluido é colocado na balança de precisão e tomada a medida em massa (grama).

Por fim, é retirada o valor da massa do picnômetro (13,2306 g), ficando a massa do fluido e parte-se para a solução da divisão, cujo valor representa a densidade do fluido em análise.

4.5.2 Condutividade Térmica

Uma bancada experimental localizada no Laboratório de Energia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) foi empregada para medição desta propriedade, Fig. 41.

O aparato de medição é formado: banho termostático (*Brookfield* TC-550), equipamento KD2-PRO (*Decagon Devices*), sonda linear KS-1, receptáculo para amostras (SC-13R) e computador com *software Rheocalc* (*Brookfield* versão 3.3) para aquisição e armazenamento dos dados. A sonda KS-1 apresenta uma incerteza de medição de 5% ($\pm 0,01\text{W/mK}$).

O método aplicado foi o “fio quente” (termo traduzido do inglês *transient hot wire*). Dentro do receptáculo uma amostra (8 ml) do NaMMF, em estado líquido, era inserida, ficando em contato com a sonda linear, localizada no centro do receptáculo,

que por sua vez está conectado ao analisador KD2-Pro, Fig. 41.

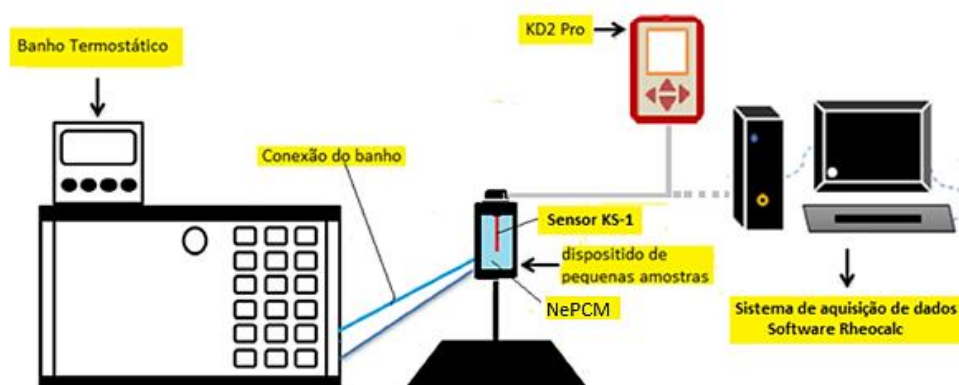


Figura 41. Aparato experimental, medição da condutividade térmica. (Adaptado de Barbosa Júnior, 2018).

As temperaturas de medição foram: 15°C até -5°C, variando de 5 em 5°C, com controle automático realizado por uma programação do *software Rheocalc*. A amostra era inserida no banho termostático e tinha sua temperatura aferida por um termopar, localizada no inferior do receptáculo SC-13R. Ao se atingir a temperatura desejada, esperava-se 15 minutos para estabilização e a leitura era realizada no espaço de tempo de 1 minuto pelo KD2-PRO (de acordo com a orientação do fabricante). Para cada temperatura foram aferidas três medições, com intervalo de 15 minutos entre cada repetição e, posteriormente, retirada a média.

A calibração do equipamento foi realizada conforme o manual de operação do equipamento, com glicerol. Durante a aferição os resultados de calibração são conforme preconizados pela empresa fabricante do equipamento.

4.5.3 Viscosidade dinâmica

Para medição desta propriedade foi utilizada uma bancada experimental, do Laboratório de Energia da UFRN, Fig. 42, composta por um reômetro (*Brookfield DVLVIII-Ultra*) + *spindle* SC4-18 (aplicável em pequenas amostras, 8 ml), banho termostático (*Brookfield TC-550*) conectados a um computador com *software Rheocalc* (*Brookfield* versão 3.3) para aquisição e armazenamento dos dados.

As medições das viscosidades dinâmicas, para cada amostra de NaMMF, foi

desde $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, variando de 5 em 5°C até temperaturas próximas ao ponto de fusão ($-5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). As coletas da viscosidade foram repetidas 10 vezes para cada temperatura avaliada. Todo o processo foi automatizado por meio de um programa inserido no *software Rheocalc*. O reômetro utilizado nos experimentos apresenta uma incerteza de medição de $\pm 1\%$.

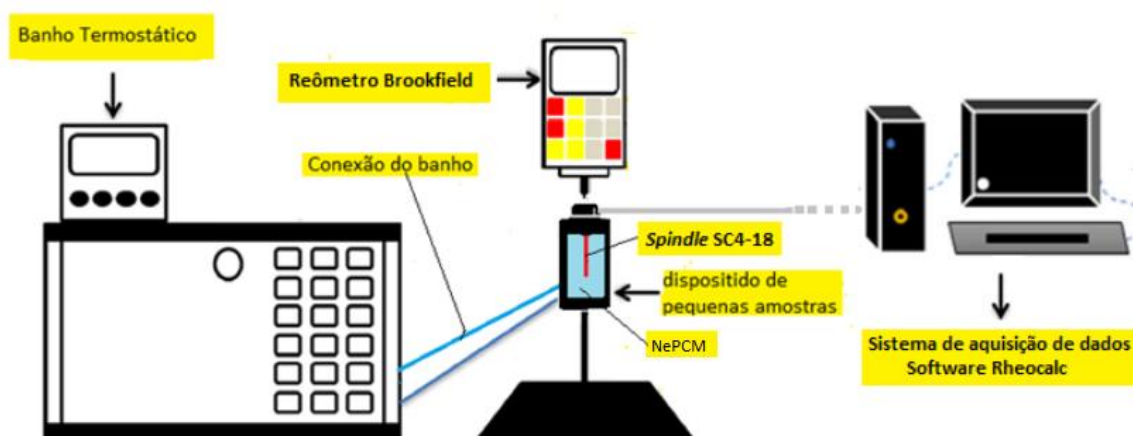


Figura 42. Bancada simplificada, medição da viscosidade. (Adaptado de Barbosa Júnior, 2018).

4.5.4 Potencial Zeta (ζ)

A estabilidade das nanopartículas no material de mudança de fase nanoaprimorados foi analisada através do ensaio de potencial Zeta, equipamento *Zeta Plus Analyser Brookhaven Instruments Corporation*, Fig. 40. Essa técnica mede o valor da carga elétrica, em mV, na superfície dos nanomateriais, quando estes estão em meio líquido (AZEVEDO, 2016; SOUSA, 2017). É uma indicação do grau de repulsão eletrostática entre as partículas e por sua vez da estabilidade da suspensão. Desse modo, quando o valor da carga indicada pelo potencial *Zeta* está no intervalo de -25 mV a 25 mV , diz-se que o material apresenta instabilidade (SINCERO e SINCERO, 2003; SÁ, 2015; HOLANDA, 2017).

Amostras (1 ml) de NaMMF no estado líquido foram colocadas em cubetas de material polimérico, inseridas na câmara localizada no interior do equipamento. São tomadas 10 medições, isto é, 10 ciclos são efetivados e o valor do potencial *Zeta* é obtido pelo cálculo da média dos valores aferidos, menos o erro associado ao

equipamento. A temperatura ambiente estava em 24°C e o potencial hidrogeniônico (PH), ajustado por soluções de HCl e NaOH no equipamento, foi de 7, neutro.

4.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O calor específico, variação da entalpia, pontos de fusão e cristalização, entre outras propriedades térmicas, são objetos de investigação por meio do ensaio denominado calorimetria exploratória diferencial (DSC, termo abreviado do inglês *Differential Scanning Calorimetry*). Durante a mudança de estado de uma determinada amostra, processos físicos (fusão, cristalização, ebulição etc.) e químicos (reações de oxidação, desidratação, decomposição etc.) ocorrem, alterando o valor da entalpia e de modo mais perceptível o calor específico, sendo possível aferir quantitativamente o valor de tais propriedades.

O ensaio consiste em medir um fluxo energético (dH/dt), entre a amostra e um material de referência, quando ambos são submetidos processo de aquecimento/resfriamento de modo programado. A temperatura da amostra varia, enquanto a do material de referência não, pois é um material termicamente inerte, ou seja, não apresenta variação durante os processos de absorção e liberação de calor (LEMOS, 2003).

No ensaio de DSC por fluxo de calor, utilizado nesta pesquisa, a amostra e o material de referência são postos em recipientes iguais (porta-amostra e porta-referência), ambos dispostos sobre um disco termoeletrônico (sensor) e aquecidos pela mesma fonte de calor. Nesse formato, o DSC mede diferença de temperatura entre amostra e referência, conforme a Fig. 43.

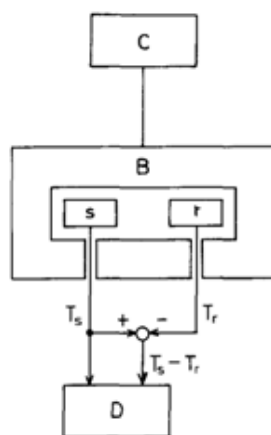


Figura 43. Diagrama esquemático do DSC por fluxo de calor. (TANAKA, 1992)

Da Fig. 43, S representa o porta-amostra e R o porta-material de referência; T_s é a temperatura da amostra; T_r representa a temperatura do material de referência; B é o forno único; C é o controlador programado de temperatura e D é o monitor. As temperaturas são aferidas por meio de termopares.

Nos resultados plotados há diferença de apresentação a depender do tipo de ensaio. Se for DSC por compensação de potência, um episódio endotérmico, isto é, variação da entalpia maior que zero é indicado graficamente por um pico ascendente; no DSC por fluxo de calor, o mesmo acontecimento é representado por um pico descendente do gráfico. Se o processo for exotérmico ($H < 0$), as indicações nos gráficos são inversas ao evento endotérmico, de outro modo, na compensação de potência o pico é descendente; por fluxo de calor o pico é ascendente.

Por meio do ensaio de DSC por fluxo de calor foram determinadas as propriedades da entalpia de fusão ou solidificação, além do ponto de fusão ou solidificação, bem como o subresfriamento, caso tenha, de cada amostra. A Fig. 44 apresenta a bancada onde foram realizados os experimentos, fabricante Shimadzu.



Figura 44. Bancada DSC, à esquerda (DSC); à direita, computador com aquisição de dados.

As curvas DSC foram obtidas e analisadas com auxílio do *software* TA-60WS da Shimadzu. Primeiramente as amostras eram pesadas em uma balança de precisão

(0,0001 g de resolução), posteriormente inseridas e hermeticamente fechadas nos cadinhos de alumínio, alocadas no local apropriados para amostras da máquina de ensaio DSC-60A, de fabricação *Shimadzu*, localizada no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR/UFRN). O material de referência foi o ar atmosférico, conforme Fig. 45. O fluxo de calor do equipamento operou com taxa de 5°C/min da temperatura de -20°C até 15 °C, em atmosfera de nitrogênio líquido (fluxo de 50 mL/min).



Figura 45. Porta amostras do DSC. À esquerda, panelinha com material de referência (ar); à direita, material a ser analisado.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção os resultados e as discussões dos experimentos serão apresentados. São eles a densidade, viscosidade dinâmica, estabilidade, condutividade térmica e entalpia. Como os NaMMF foram funcionalizados com quitosana ou ácidos, assim cada subseção seguirá essa divisão, objetivando uma comparação mais eficaz.

5.1 DENSIDADE

Buscou-se medir a densidade dos NaMMF com temperatura do laboratório entre 20°C e 25°C, temperaturas usuais na aferição de propriedades termofísicas e reproduzíveis com facilidade nos ambientes (INCROPERA, 2008; OLIVEIRA et al., 2013). O material de mudança de fase nanoaprimorados era agitado por meio de uma espátula, de modo a promover uma dispersão nas nanopartículas e, posteriormente, colocado no picnômetro (margem de erro $\pm 0,5$ ml ou em termos de densidade, 0,05 g/ml) para aferição. A densidade do MMF base é 1,1608 g/ml (kg/cm^3).

5.1.1 Densidade NaMMF funcionalizados com quitosana

A Figura 45 apresenta os valores da densidade (g/ml) dos NaMMF, com densidade de nanopartículas de 0,03 g/l no MMF, funcionalizados com quitosana e temperatura de 24,5 °C.

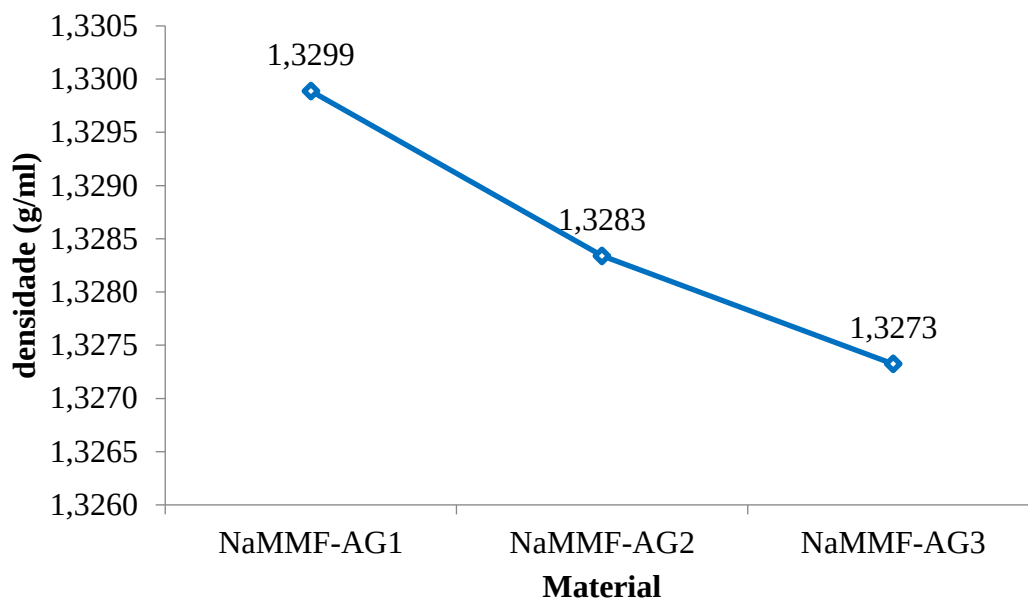


Figura 46. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG1, NaMMF-AG2 e NaMMF-AG3.

Percebe-se, da figura 46, que os valores da densidade dos NaMMF-AG1, AG2 e AG3 permaneceram praticamente constante, 1,32 g/ml, com variação máxima entre si, no valor dessa propriedade, de 0,19% (variação entre o AG1 e AG3).

Na Fig. 47, os NaMMF funcionalizados com quitosana, temperatura de 24,5 °C e densidade de nanopartículas de 0,06 g/l no MMF.

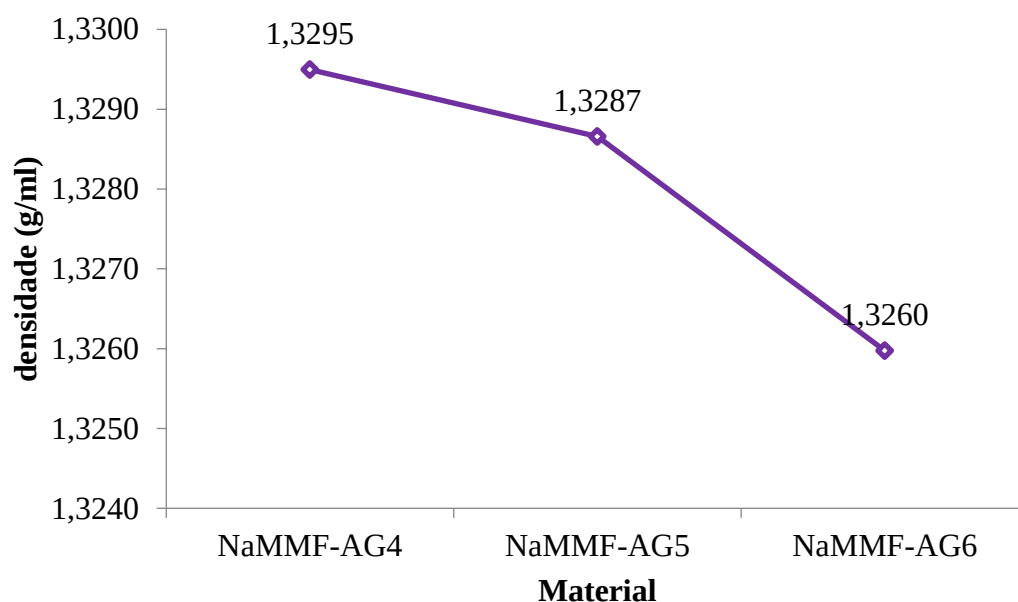


Figura 47. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG4, NaMMF-AG5 e NaMMF-AG6.

O valor da densidade dos NaMMF-AG4, AG5 e AG6, observados na Fig. 47,

variam minimamente entre si, 0,26% entre o AG4 e o AG6 (maior variação entres os NaMMF).

Um ponto a se destacar é o maior valor apresentado, quer nas amostras com 0,03 g/ml, quer com 0,06 g/ml. Houve um escalonamento: os maiores valores são dos materiais de mudança de fase nanoaprimorados com 100% de NTCPM (NaMMF-AG1 e NaMMF-AG4), seguido dos NaMMF com 50% de NTCPM e 50% de OG (AG2 e AG5) e, com menores valores de densidade, os NaMMF-AG3 e AG6 (75% de NTCPM e 25% de OG).

Ao compararmos a densidade dos NaMMF com 0,03g/l e 0,06 g/l constata-se, ao ser delimitado duas casas decimais, um valor igual a 1,32 g/l. As razões para isso residem em que as frações mássicas de nanopartículas adicionadas foram na ordem de milésimos de grama, só perceptível em uma balança de precisão com resolução de 0,0001g (no mínimo); além disso, para medição da densidade foi coletada uma amostra de 10 ml de cada NaMMF (volume do picnômetro) o que, por sua vez, pode vir com maiores ou menores quantidades de nanoparticulados no meio fluido (MMF base).

5.1.2 Densidade NaMMF funcionalizados com ácidos

A Fig. 48 apresenta os valores da densidade (g/ml) dos NaMMF, com densidade de nanopartículas de 0,03 g/l no MMF, funcionalizados com ácidos nítrico e sulfúrico. A temperatura das amostras eram de 25,5 °C no decorrer das medições.

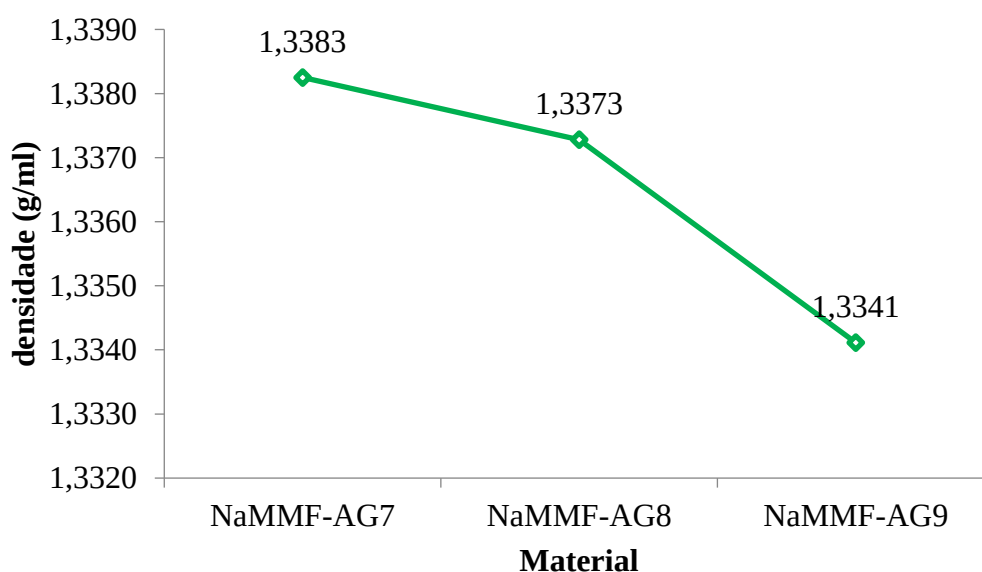


Figura 48. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG7, NaMMF-AG8 e NaMMF-AG9.

A figura 48 indica um valor praticamente inalterado na densidade, 1,33g/ml. E mesmo as variações que ocorrem na medição das amostras são exíguos, o maior valor encontrado é 0,31% (diferença entre o NaMMF-AG7 e AG9).

Na Fig. 49, os NaMMF são funcionalizados com ácidos, as amostras indicavam uma temperatura de 25,5 °C e densidade de nanopartículas de 0,06 g/l no MMF.

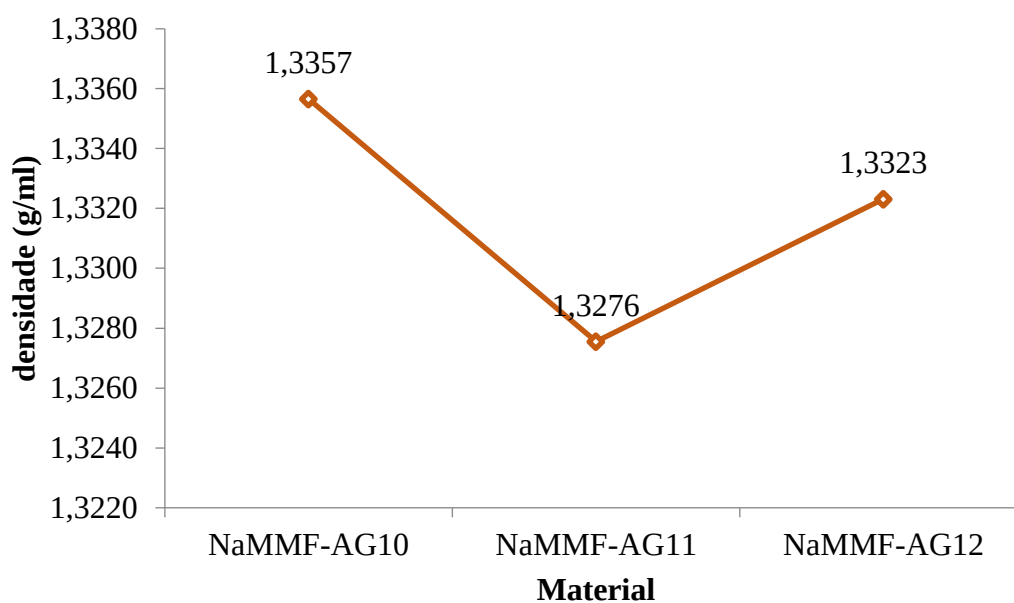


Figura 49. Densidade (g/ml) dos NaMMF-AG10, NaMMF-AG11 e NaMMF-AG12.

A Fig. 49 apresentou uma curva densidade x NaMMF diferente das anteriores. Primeiramente o valor da densidade não foi uniforme, pois os NaMMF-AG10 e AG-12 mantiveram o valor dessa propriedade em torno 1,33 g/ml; o NePMC-AG11 indicou o valor da densidade na casa dos 1,32 g/ml, além disso, foi o menor valor entre as demais.

No que diz respeito a quantidade de nanopartículas adicionadas nas proporções de 0,03 g/l e 0,06 g/l, a densidade dos NaMMF-AG7, AG8 e AG-9 é semelhante (1,33 g/l) aos NaMMF-AG10 e NaMMF-AG12, isto ao se considerar apenas as casas centesimais.

5.1.3 Comparativos entre a densidade dos NaMMF

A tabela 19 indica um resumo das densidades encontradas, considerando duas casas após a vírgula dos valores aferidos e a margem de erro do picnômetro (0,05 g/ml).

Tabela 19. Comparação entre as densidades dos NaMMF.

Concentração de NP	Quitosana			Ácidos		
0,03 (g/l)	AG1	AG2	AG3	AG7	AG8	AG9
	1,32 ± 0,05	1,32± 0,05	1,32± 0,05	1,33± 0,05	1,32± 0,05	1,33± 0,05
0,06 (g/l)	AG4	AG5	AG6	AG10	AG11	AG12
	1,32± 0,05	1,32± 0,05	1,32± 0,05	1,33± 0,05	1,32± 0,05	1,33± 0,05

As densidades indicam uma uniformidade apesar da quantidade diferente de nanomaterial adicionado ao MMF base, bem como do tipo de funcionalização adotado.

Como a quantidade de nanopartículas inserida, em termos de massa, é na ordem de milésimos de grama, o fato de ter sido duplicada (0,03 g/l para 0,06 g/l) não interferiu no valor da densidade dos NaMMF. Certamente uma quantidade maior de nanopós, acarretará sim, influência na densidade de tais materiais.

A funcionalização tinha como produto nanopós de NTCPM, isto é, as mudanças são de ordem química, com agregação de compostos que facilitam a dispersão destes nanomateriais em meio aquoso (SÁ, 2015; HOLANDA, 2017). Funcionalizações diferentes resultou em, praticamente, o mesmo valor de densidade.

5.2 ESTABILIDADE

A dispersão das nanopartículas no NaMMF foi avaliada, primeiramente, por meio do ensaio visual, em um intervalo de 24 horas, tendo como finalidade observar possíveis aglomerações. Finalizada a referida etapa, prosseguiu-se ao ensaio indicativo do potencial *Zeta*. Para tanto, antes da inserção do material na cubeta do equipamento, a amostra de NaMMF era agitada mecanicamente.

5.2.1 Estabilidade NaMMF funcionalizados com quitosana

Primeiramente são apresentados os ensaios visuais dos NaMMF: AG1, AG2, AG3, AG4, AG5 e AG6.

5.2.1.1 Ensaio visual (NaMMF com quitosana)

As figuras a seguir são imagens retiradas após a finalização do processo de formulação de cada NaMMF, funcionalizadas com auxílio da quitosana.



Figura 50. Foto dos NaMMF-AG1 (0,03 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana.



Figura 51. Foto dos NaMMF-AG2 (0,03 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana.



Figura 52. Foto dos NaMMF-AG3 (0,03 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana.

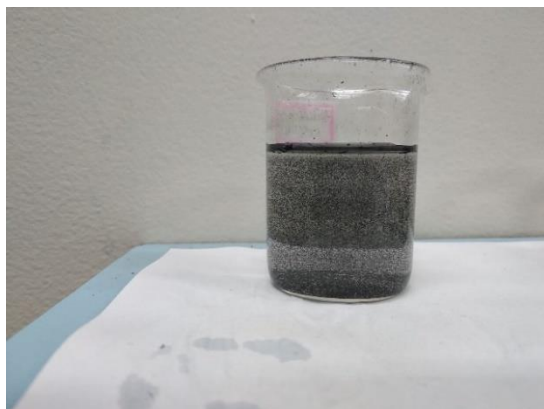


Figura 53. Foto dos NaMMF-AG4 (0,06 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana.



Figura 54. Foto dos NaMMF-AG5 (0,06 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana.



Figura 55. Foto dos NaMMF-AG6 (0,06 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana.

Percebe-se das figuras 50 a 55 a dispersão das NTCPM e OG no NaMMF. A

quitosana, portanto auxilia no melhoramento da distribuição dos NTCPM em meio aquoso. Sem a quitosana, os nanomateriais não são miscíveis e ficam aglomerados na superfície do fluido (NTCPM e OG).

Entretanto, por volta de 30 min a 1h, as NP sedimentaram no fundo no béquer devido a ação das forças gravitacionais e forças de *Van de Waal* (SAJID; ALI, 2018).

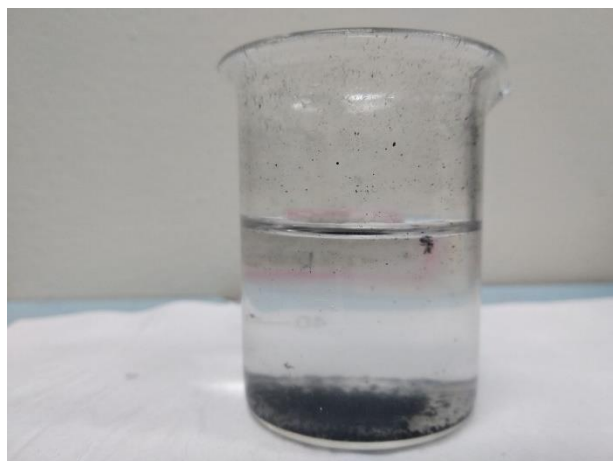


Figura 56. Foto dos NaMMF-AG1 (0,03 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana após 1h.



Figura 57. Foto dos NaMMF-AG2 (0,03 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.



Figura 58. Foto dos NaMMF-AG3 (0,03 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.



Figura 59. Foto dos NaMMF-AG4 (0,06 g/L, 100% de NTCPM), funcionalizado com quitosana após 1h.



Figura 60. Foto dos NaMMF-AG5 (0,06 g/L, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.



Figura 61. Foto dos NaMMF-AG6 (0,06 g/L, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com quitosana após 1h.

As figuras 56 a 61 demonstram a sedimentação com o tempo, independentemente da quantidade de nanopós. Porém esta condição não era definitiva, ressalta-se que, após uma agitação manual por meio de uma paleta de aço ou plástico, os NaMMF voltavam a condição das figuras 50 a 55.

5.2.1.2 Potencial Zeta (NaMMF com quitosana)

Os NaMMF eram agitados manualmente para dispersão das nanopartículas antes do ensaio. Os ensaios foram repetidos três vezes para verificação da condição de estabilidade. Em cada experimento, dez coletas eram realizadas e a média calculada (o valor final, indicado por “combined” é o resultado da subtração do valor médio menos o erro padrão “std. error” associado ao equipamento).

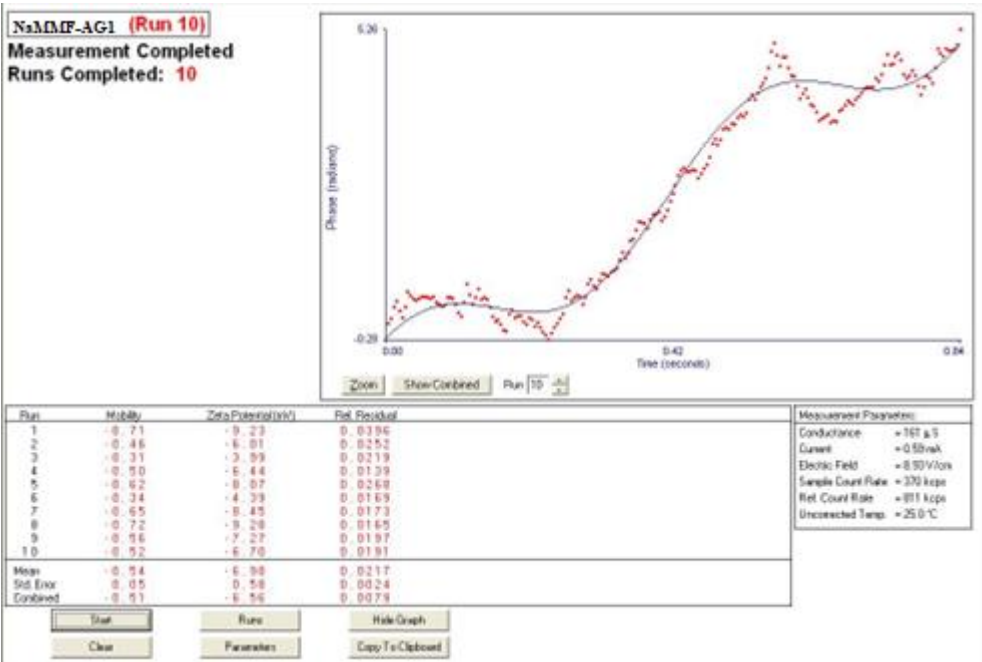


Figura 62. Potencial Zeta NaMMF-AG1 (captura de tela).

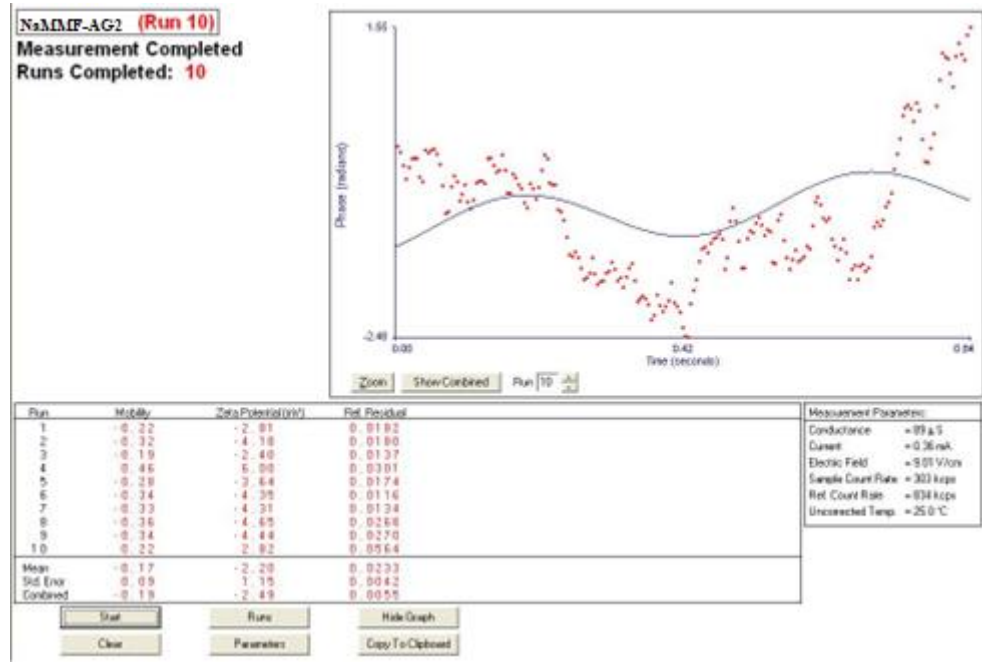


Figura 63. Potencial Zeta NaMMF-AG2 (captura de tela).

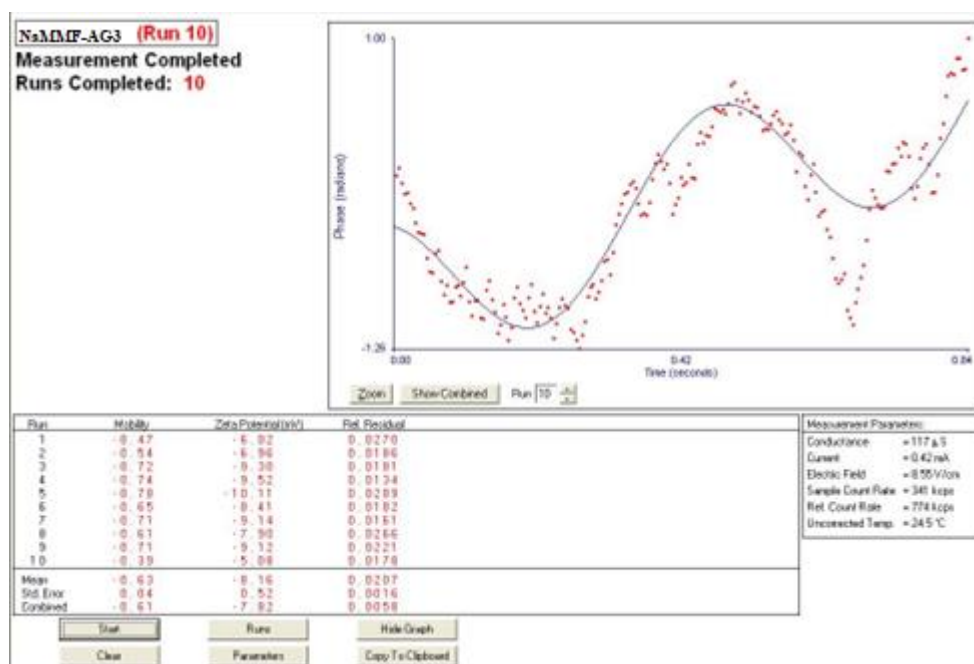


Figura 64. Potencial Zeta NaMMF-AG3 (captura de tela).

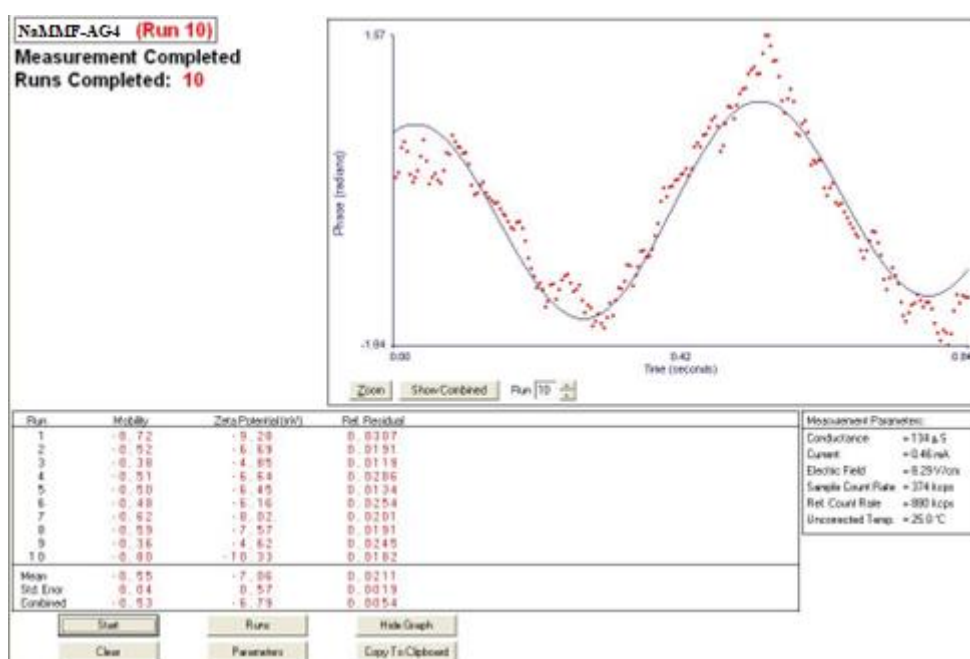


Figura 65. Potencial Zeta NaMMF-AG4 (captura de tela).

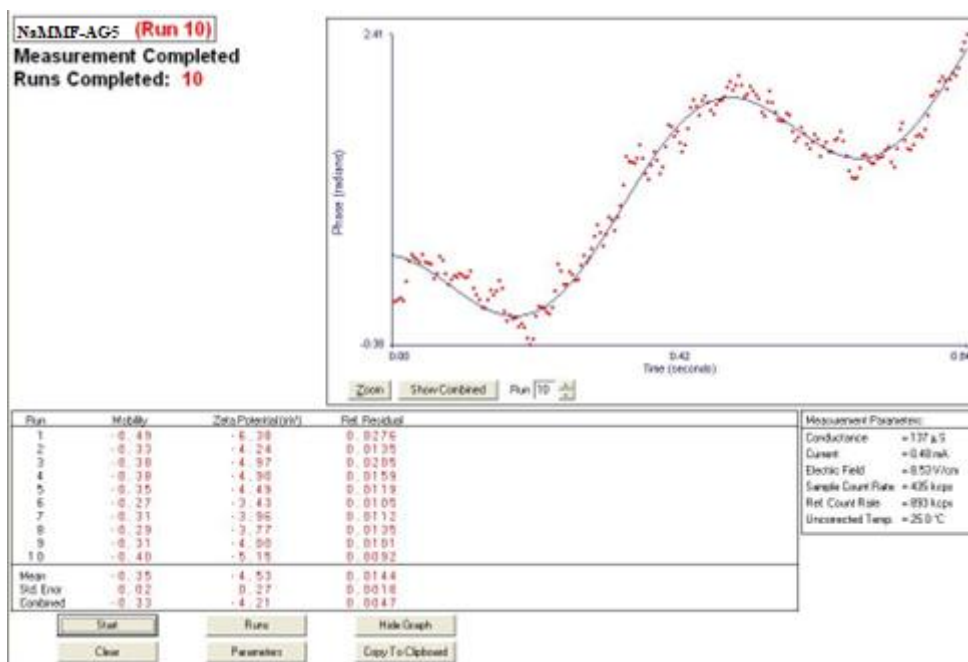


Figura 66. Potencial Zeta NaMMF-AG5 (captura de tela).

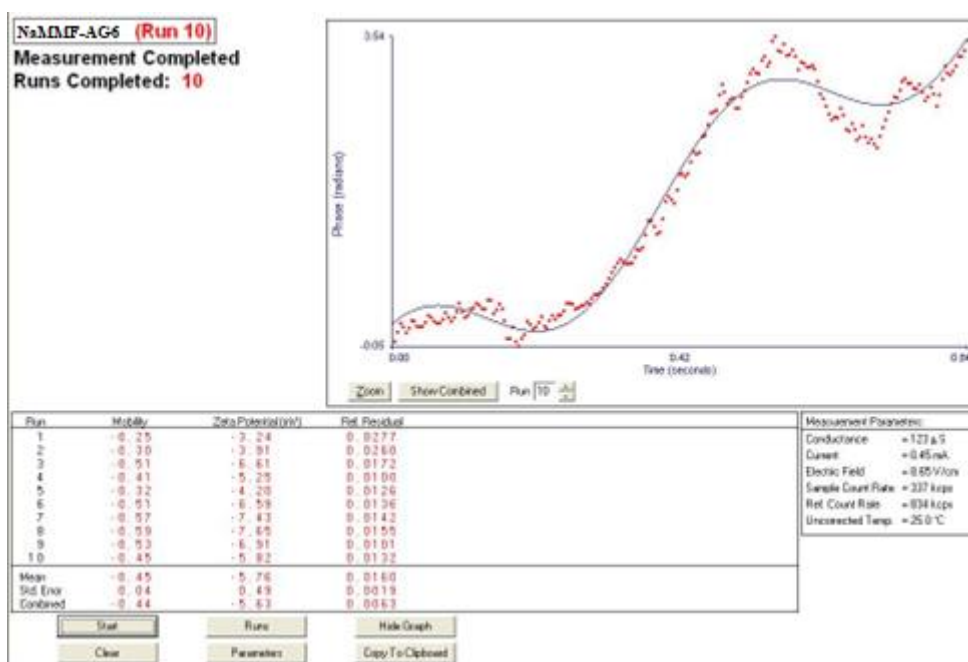


Figura 67. Potencial Zeta NaMMF-AG6 (captura de tela).

As Fig. 62, 63 e 64 indicam os NaMMF com 0,03 g/l. Em todos os experimentos o potencial *Zeta* indicou instabilidade, pois os valores aferidos (média) estão dentro do intervalo ± 25 mV (HOLANDA, 2017; SÁ, 2016).

O resultado do potencial *Zeta*, exibido nas Fig. 65 a 67 são dos NaMMF com

0,06 g/l. Também fica constata a instabilidade das nanopartículas no material de mudança de fase.

A NP de OG, inserida com objetivo de aumentar a estabilidade do NTCPM no MMF de modo a evitar ou minimizar aglomerações, não atendeu a premissa.

5.2.2 Estabilidade NaMMF funcionalizados com ácidos

Desta vez os ensaios visuais dos NaMMF: AG7, AG8, AG9, AG10, AG11 e AG12 são mostrados a seguir.

5.2.2.1 Ensaio visual (NaMMF com ácidos)

Concluída a produção dos NaMMF funcionalizadas com auxílio dos ácidos nítrico e sulfúrico, foram retiradas fotos que seguem.



Figura 68. Foto dos NaMMF-AG7 (0,03 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácidos.



Figura 69. Foto dos NaMMF-AG8 (0,03 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácidos.



Figura 70. Foto dos NaMMF-AG9 (0,03 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácidos.

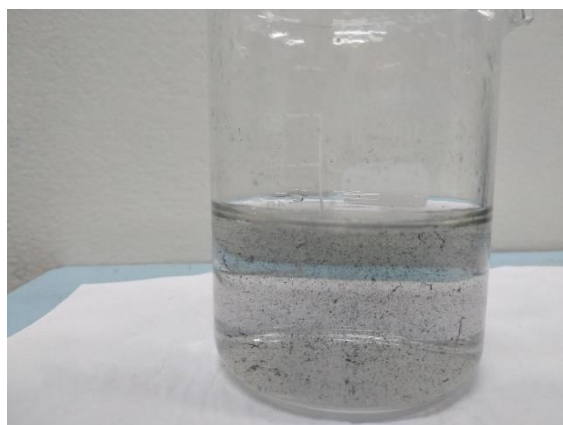


Figura 71. Foto dos NaMMF-AG10 (0,06 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácidos.



Figura 72. Foto dos NaMMF-AG11 (0,06 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácidos.



Figura 73. Foto dos NaMMF-AG12 (0,06 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácidos.

A miscibilidade em água nos materiais de mudança de fase nanoaprimorados é observada nas Fig. 68 a 73. O processo de funcionalização com ácidos nítrico e sulfúrico é eficaz nesse aspecto, conforme esperado (SÁ, 2015; HOLANDA, 2017).

As figuras 74 a 79 demonstram que, em menos de uma hora, os materiais de mudança de fase com nanopartículas sedimentaram.



Figura 74. Foto dos NaMMF-AG7 (0,03 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácido após 1h.

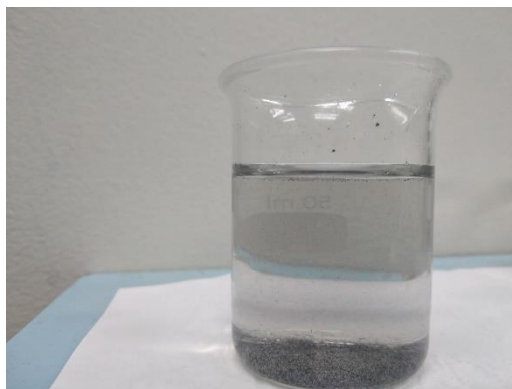


Figura 75. Foto dos NaMMF-AG8 (0,03 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácido após 1h.



Figura 76. Foto dos NaMMF-AG9 (0,03 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácido após 1h.



Figura 77. Foto dos NaMMF-AG10 (0,03 g/l, 100% de NTCPM), funcionalizado com ácido após 1h.



Figura 78. Foto dos NaMMF-AG11 (0,06 g/l, 50% NTCPM e 50% OG), funcionalizado com ácido após 1h.



Figura 79. Foto dos NaMMF-AG12 (0,06 g/l, 75% NTCPM e 25% OG), funcionalizado com ácido após 1h.

Das figuras 74 a 79 observou-se a sedimentação/aglutinação das NP, independente da composição. Esse tipo de sedimentação é denominada de dispersa (Ilyas et al., 2014) pois o acúmulo inicia-se de baixo para cima até a completa separação das fases.

A condição de sedimentação era reversível. Uma pequena agitação manual do béquer ou por meio de uma vareta inserida no NaMMF já era suficiente para condição de dispersão retornar a semelhança das Fig. 68 a 73.

5.2.2.2 Potencial Zeta (NaMMF com ácidos)

Antes do teste, o NaMMF foi agitado manualmente para dispersar as nanopartículas. O teste foi repetido 3 vezes para confirmação das condições de estabilidade. Em cada experimento dez medições do potencial *Zeta* foi avaliada e,

finalmente, calculado o valor médio.

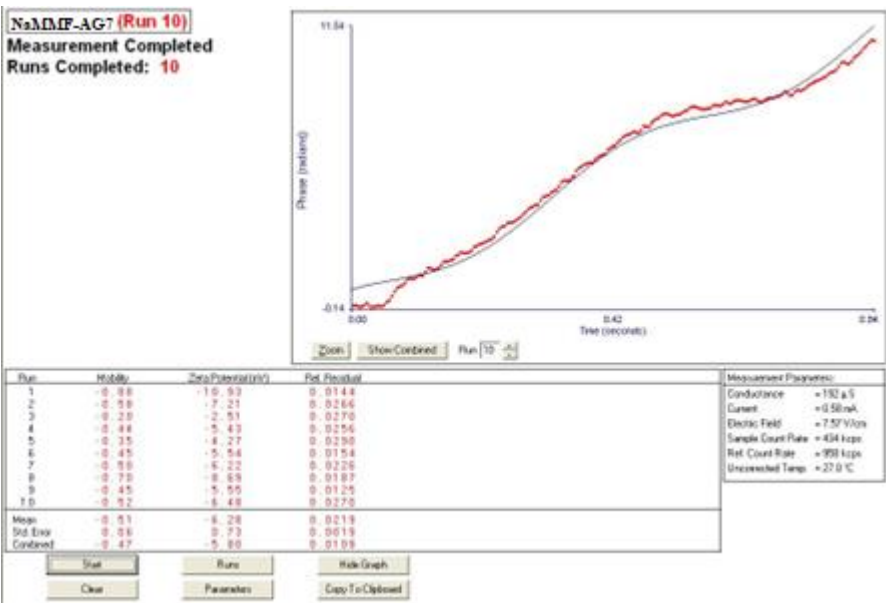


Figura 80. Potencial Zeta NaMMF-AG7 (captura de tela).

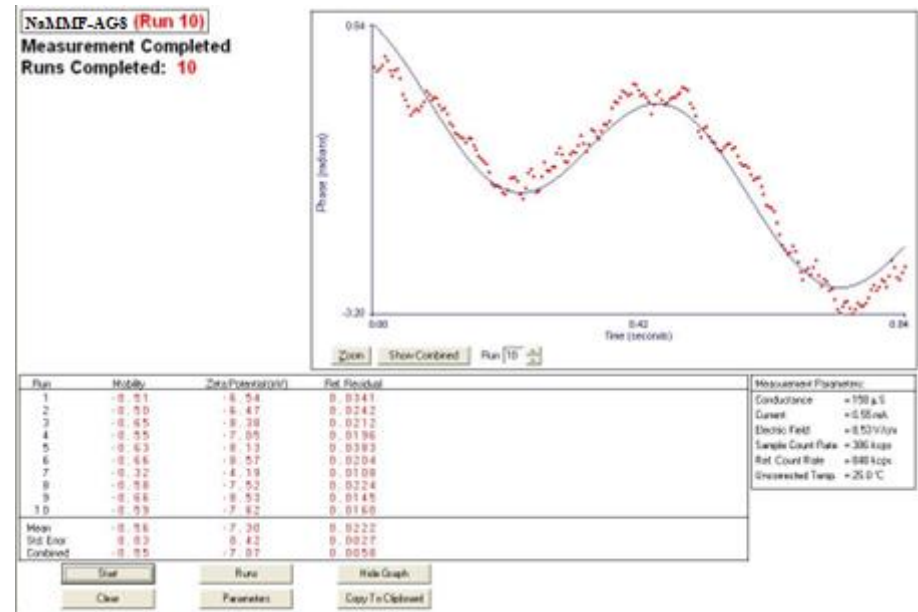


Figura 81. Potencial Zeta NaMMF-AG8 (captura de tela).

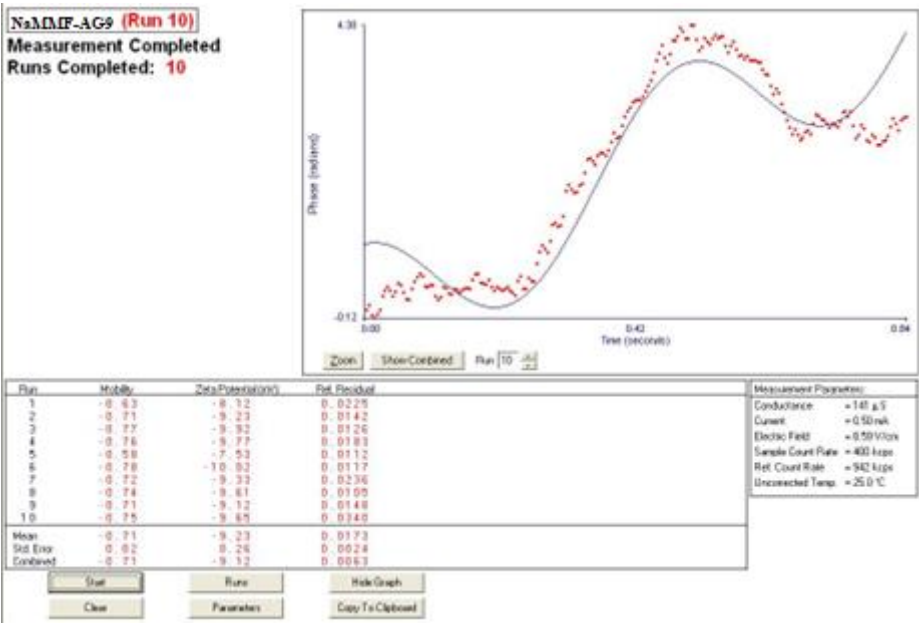


Figura 82. Potencial Zeta NaMMF-AG9 (captura de tela).

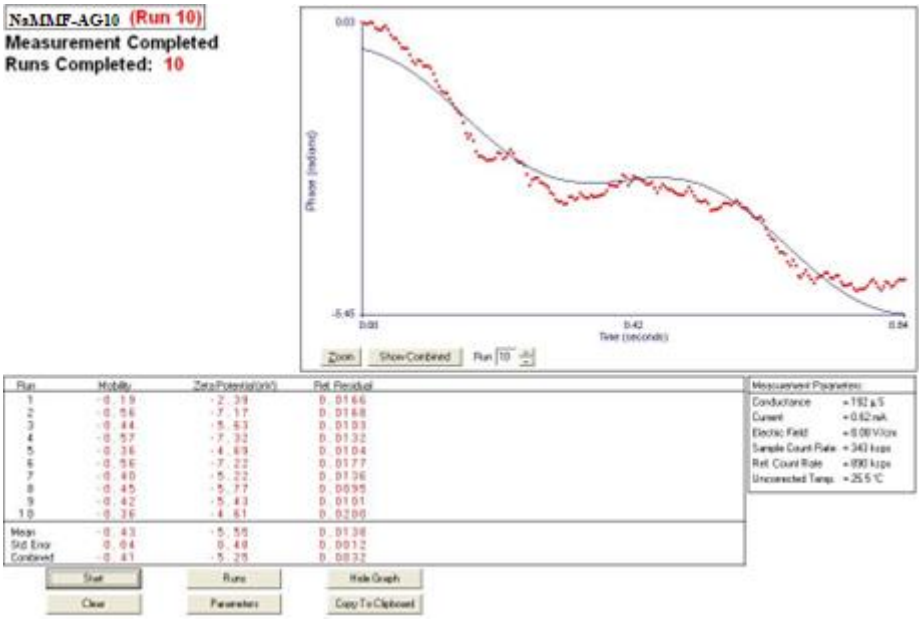


Figura 83. Potencial Zeta NaMMF-AG10 (captura de tela).

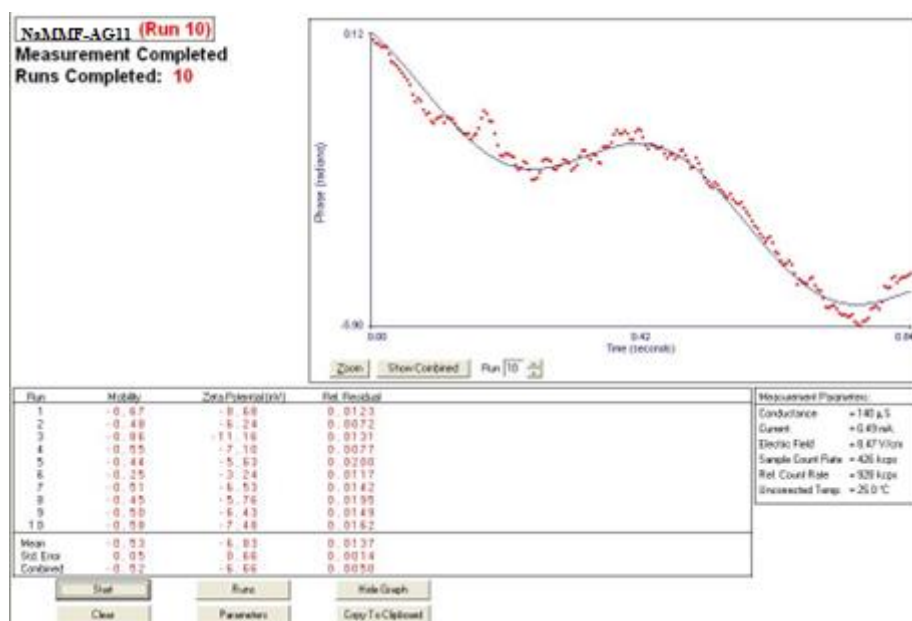


Figura 84. Potencial Zeta NaMMF-AG11 (captura de tela).

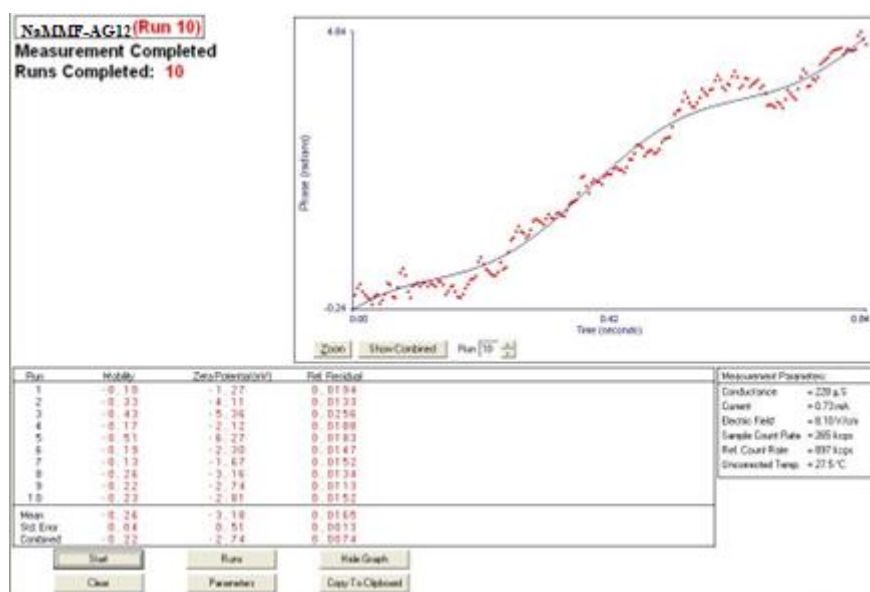


Figura 85. Potencial Zeta NaMMF-AG12 (captura de tela).

As Figuras 80, 81 e 82 representam NaMMF com 0,03 g/l. Em todos os experimentos, o potencial zeta esteve dentro da faixa de instabilidade (± 25 mV).

Os valores do potencial zeta mostrados nas Figuras 83 a 85 são de NaMMF com 0,06 g/l. Ele também mostra a instabilidade das nanopartículas nos materiais de mudança de fase nanoaprimorados.

De forma a aumentar a estabilidade do NaMMF para evitar ou minimizar a aglomeração de NTCPM, o OG NP inserido não cumpre os requisitos, condição símile

aos funcionalizados com quitosana.

5.2.3 Comparativos entre os potenciais Zetas

A tabela 20 indica um resumo das médias dos valores encontrados no ensaio potencial *Zeta* (mV), valores estes obtidos após dez leituras para cada tipo de NaMMF e já descontado o valor do erro associado ao equipamento.

Tabela 20. Comparação entre os valores médios do potencial *Zeta* (mV).

Concentração de NP	Quitosana			Ácidos		
0,03 (g/l)	AG1	AG2	AG3	AG7	AG8	AG9
	-6,98	-2,20	-8,16	-6,28	-7,30	-9,23
0,06 (g/l)	AG4	AG5	AG6	AG10	AG11	AG12
	-7,06	-4,53	-5,76	-5,55	-6,83	-3,18

No uso da quitosana enquanto agente funcionalizante dos NTCPM, os valores menores (mais próximos do zero) do potencial zeta ocorreu nos NaMMF com 50% de NTCPM e 50% de OG, isto para a concentração de 0,03 g/ml e 0,06 g/ml. O efeito das nanofolhas de grafeno não acentua o efeito da dispersão conforme observado em (MU et al., 2019).

Interessante observar que nos NaMMF funcionalizados com ácidos o efeito do OG não é semelhante aos funcionalizados com quitosana, pois não há um padrão. Para uma concentração de 0,03 g/ml o valor do potencial zeta mais próximo do zero é dado pelo NaMMF-AG7, isto é, 100% de NTCPM; com 0,06 g/ml é o NaMMF-AG12, com 75% de NTCPM e 25% de OG.

Verifica-se, portanto, que a presença de OG em materiais de mudança de fases, cuja nanopartículas de NTCPM são funcionalizadas com ácidos, em relação aos NaMMF sem a presença de OG, indicaram um valor mais distante do zero do potencial *Zeta*, isto para a concentração de 0,03 g/ml.

Da Tab. 19, as duas faixas de concentração, 0,03g/ml e 0,06 g/ml, respectivamente, o NaMMF-AG9 e o NaMMF-AG4, indicam os valores do potencial *Zeta* maiores, -9,23 mV e -7,06 mV, respectivamente.

Por fim, todas as medições, independente das concentrações indicadas ou do tipo de funcionalização aplicadas nesta tese, as NP presentes no MMF estão na condição instáveis (SINCERO; SINCERO, 2003), e mesmo em aplicações dinâmicas, pelo ensaio

do potencial *Zeta* as NaMMF mantêm-se nessa condição, apesar de, visualmente, apontarem o contrário.

5.3 VISCOSIDADE DINÂMICA

Para aplicações onde o NaMMF estará em constante deslocamento, principalmente se o meio de movimentação for através de bombeamento, a viscosidade dinâmica é de imprescindível observação. Os valores dessa propriedade são avaliados nas temperaturas de 15 °C, 10 °C, 5 °C, 0 °C e -5°C.

5.3.1 Densidade NaMMF funcionalizados com quitosana

As Fig. 86 a 88 apresentam os valores da viscosidade dinâmica (mPa·s ou cP) dos NaMMF com concentração de 0,03 g/l NP no MMF, funcionalizados com quitosana. Para cada temperatura, foram realizadas dez medições e, posteriormente, calculada a média. Os erros estão postos nos gráficos em formato de barras, com valor de incerteza $\pm 1\%$ (valor do instrumento).

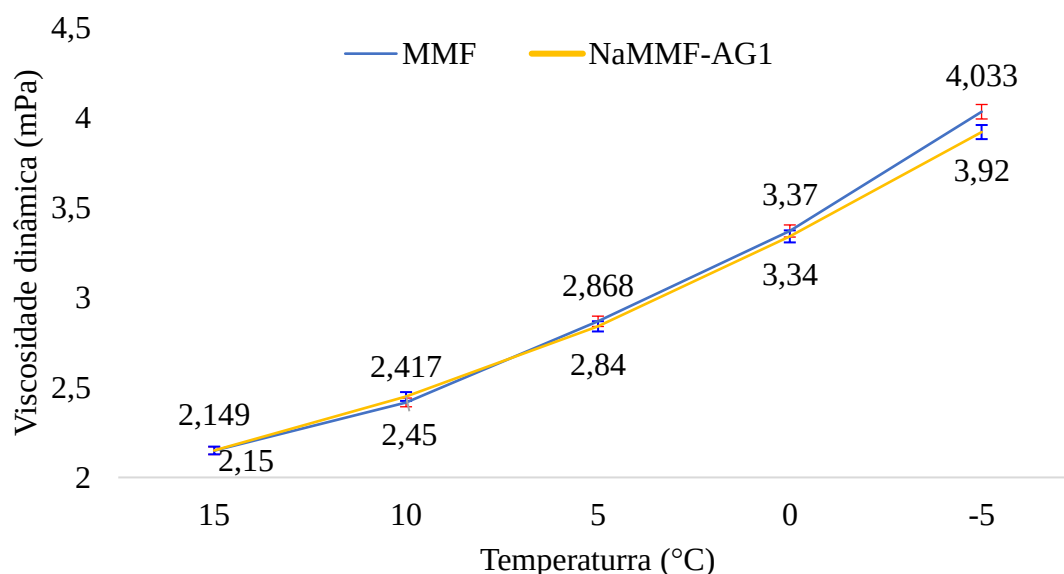


Figura 86. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG1 (mPa·s) em função da temperatura.

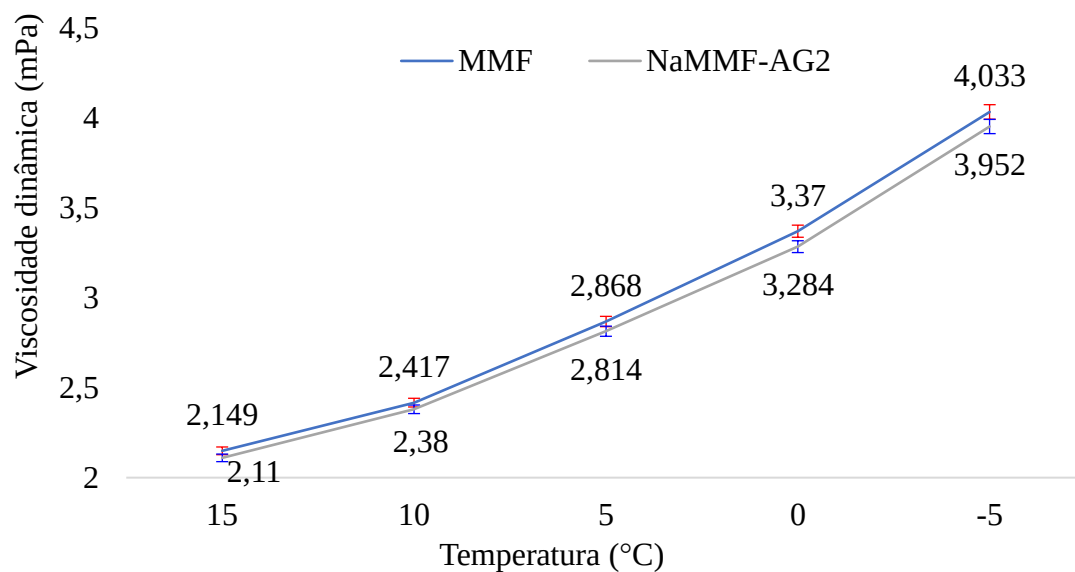


Figura 87. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG2 (mPa·s) em função da temperatura.

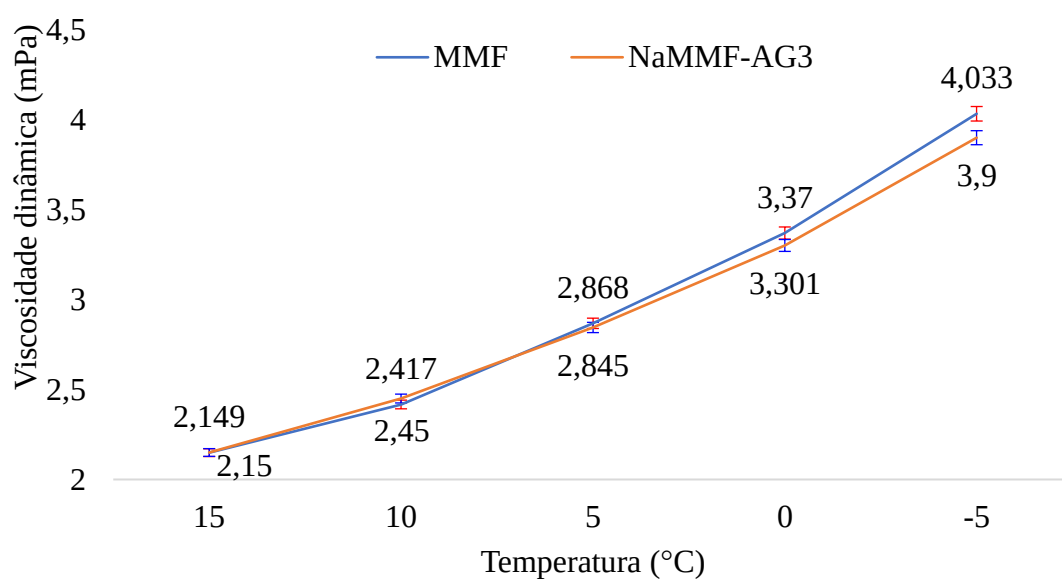


Figura 88. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG3 (mPa·s) em função da temperatura.

Das Fig. 86 a 88 destacam-se o aumento da viscosidade dinâmica com a diminuição da temperatura, conforme observado em (AZEVEDO, 2016; SOUSA, 2017; BARBOSA JÚNIOR, 2018; HOLANDA, 2018). Na temperatura de 15°C (2,11 mPa·s), 10°C (2,38 mPa·s), 5°C (2,814 mPa·s), 0 °C (3,284 mPa·s) o menor valor dessa propriedade, em termos comparativos, é indicado pelo NaMMF-AG2, de outro modo, o

NaMMF com 50% de NTCPM e 50% de OG é, globalmente (ao se avaliar todas as temperaturas), o material de mudança de fase nanoaprimorados com NP em que os valores da viscosidade dinâmica são menores, quando comparados as outras configurações de NaMMF.

A seguir, as Fig. 89 a 91, demonstram a variação da viscosidade dinâmica com a temperatura, desta vez para os NaMMF com concentração de 0,06 g/l.

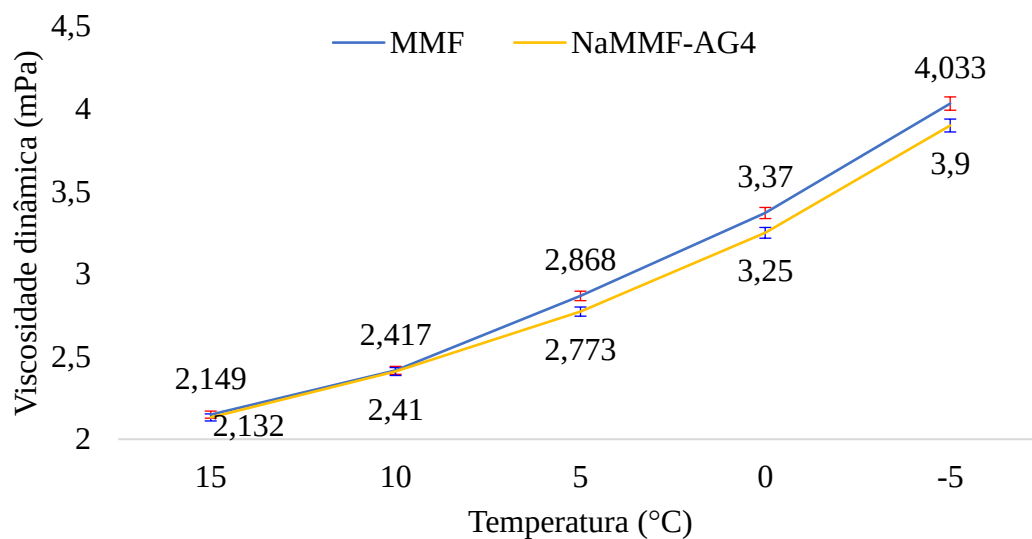


Figura 89. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG4 (mPa·s) em função da temperatura.

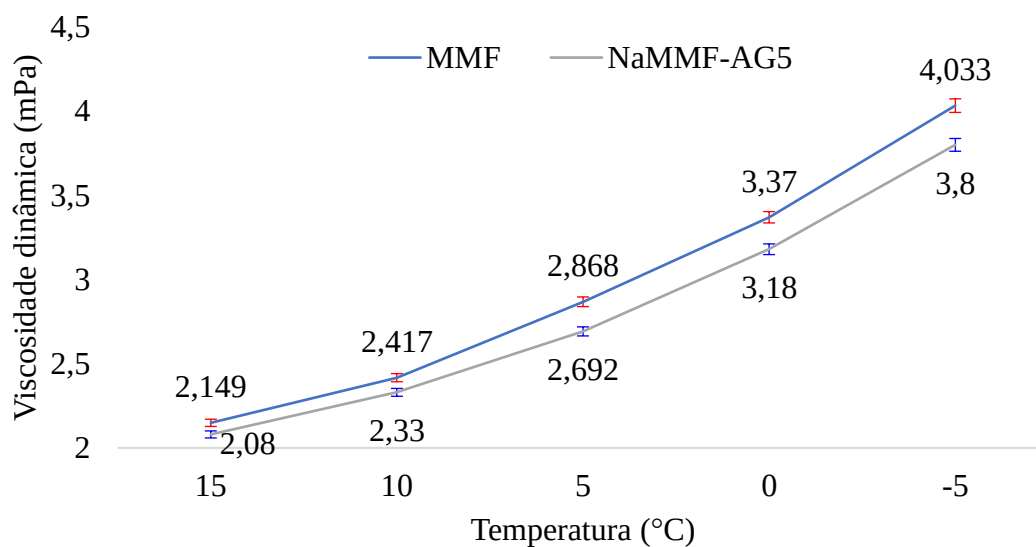


Figura 90. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG5 (mPa·s) em função da temperatura.

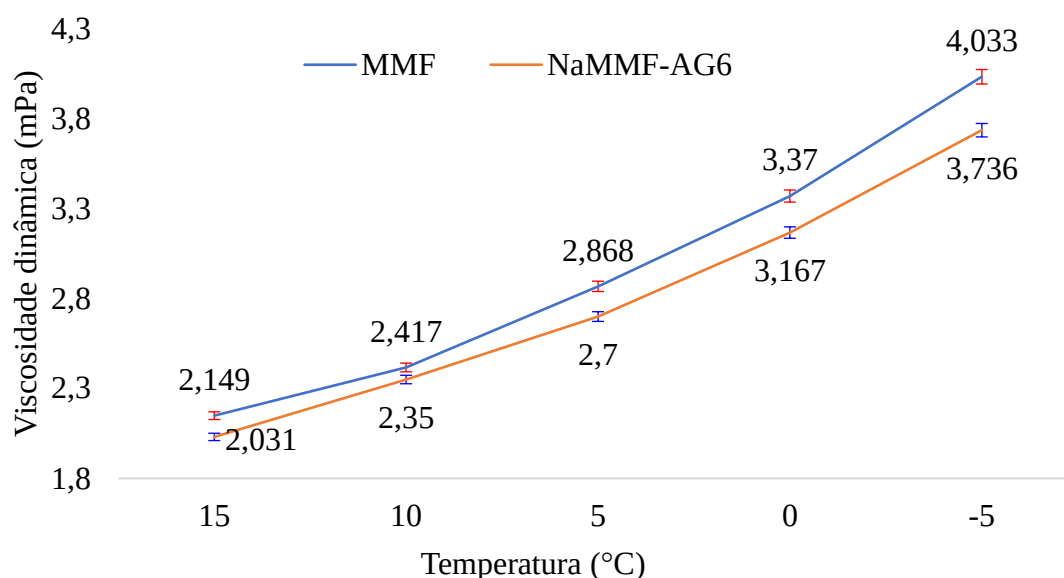


Figura 91. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG6 (mPa·s) em função da temperatura.

As Fig. 89 a 91 evidenciam o aumento da viscosidade dinâmica à medida que a temperatura é rebaixada, condição constatada por (AZEVEDO, 2016; SOUSA, 2017; BARBOSA JÚNIOR, 2018; HOLANDA, 2018).

A 10 °C (2,33 mPa·s), 5 °C (2,692 mPa·s) mPa·s e -5 °C (3,8 mPa·s), os menores valores deste atributo, em comparação, é representado por NaMMF-AG5 (50% NTCPM e 50% OG); nas temperaturas de 15 °C (2,031 mPa·s) e 0°C (3,167 mPa·s), o NaMMF-AG6 (75% de NTCPM e 25% OG) possui os menores valores da viscosidade dinâmica. É um indício NaMMF-AG com nanofolhas de grafeno contribuem para uma redução da viscosidade dinâmica, enquanto as NTCPM são funcionalizadas com quitosana.

No que se refere a concentração de NP no material de mudança de fase, em todas as faixas de temperaturas avaliadas, a concentração de 0,06 g/l de NP resulta em menores valores da viscosidade dinâmica em relação ao NaMMF com 0,03 g/l. Uma possível explicação é a maior quantidade de NTCPM funcionalizadas com quitosana, portanto, baseada nessa premissa, a quitosana contribui para uma redução da viscosidade dinâmica, uma vez que a literatura preconiza a tendência de aumento da viscosidade dinâmica com a inserção de nanomateriais (AZEVEDO, 2016; SOUSA, 2017; BARBOSA JÚNIOR, 2018; HOLANDA, 2018).

5.3.2 Densidade NaMMF funcionalizados com ácidos

As Figuras 92 a 94 mostram os valores da viscosidade dinâmica (mPa·s) nos NaMMF com uma concentração de 0,03 g/l, funcionalizados com ácidos. Para cada temperatura, dez medições são efetivadas e, em seguida, o valor médio é calculado, sendo este expresso graficamente, além da informação do erro relativo ao equipamento, $\pm 1\%$, apresentado em cada ponto avaliado, na forma de barras.

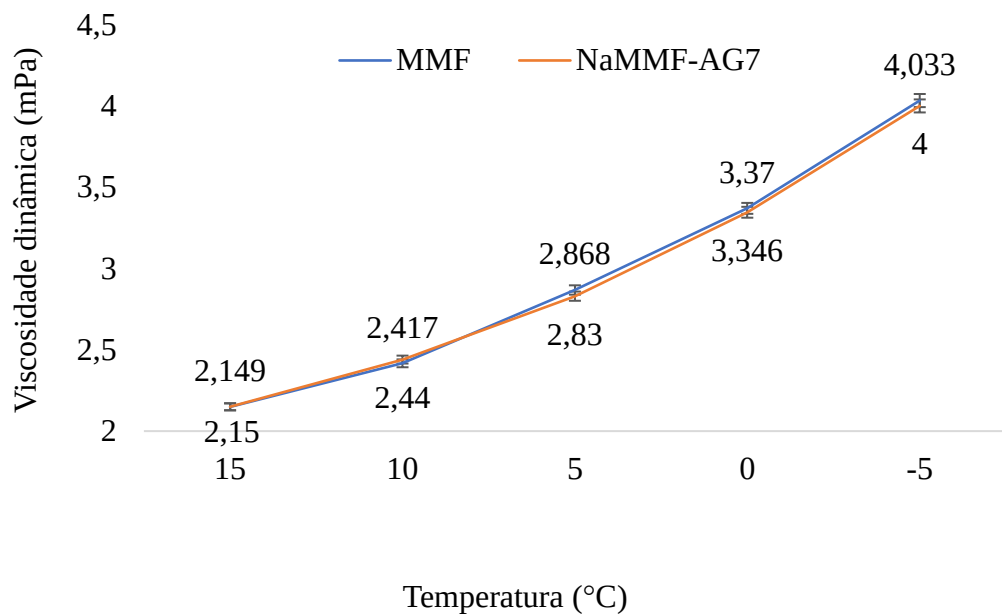


Figura 92. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG7 (mPa·s).

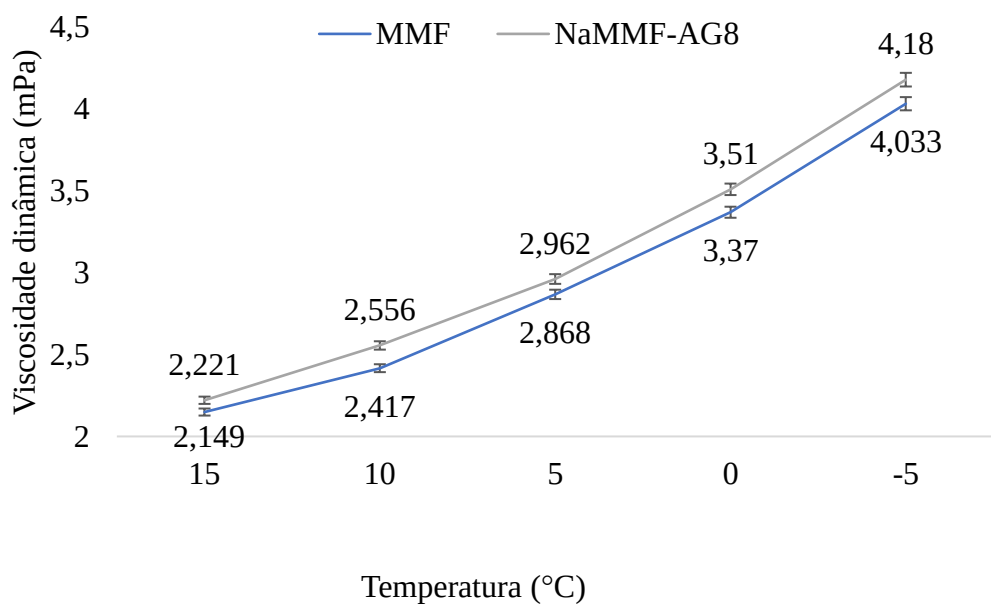


Figura 93. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG8 (mPa·s).

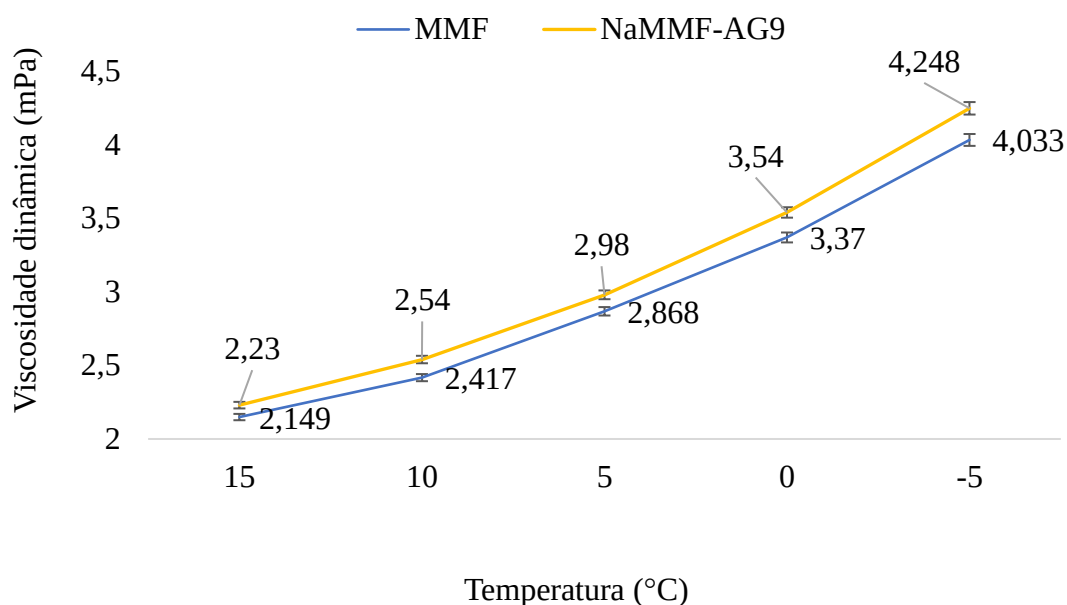


Figura 94. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG9 (mPa·s).

As Figuras 92 a 94 mostram que à medida que a temperatura diminui, a viscosidade dinâmica aumenta.

O NaMMF-AG7 mostrou um aumento de 0,04% em comparação com o MMF a 15°C; o NaMMF-AG8 mostrou um aumento de 3,35%; e NaMMF-AG9 mostrou um aumento de 3,76%.

O NaMMF-AG7, NaMMF-AG8 e NaMMF-AG9 têm maior viscosidade dinâmica a 10 °C em comparação ao MMF, 0,95%, 5,75% e 5,08%, respectivamente.

Comparativamente, à temperatura de 5°C ocorreu redução de 1,32% para NaMMF-AG7, 3,27% para NaMMF-AG8 e 3,90% para NaMMF-AG9.

Na temperatura de 0°C, o NaMMF-AG7 indicou redução de 0,71% em relação ao MMF, o NaMMF-AG8 e NaMMF-AG9, aumentaram em 4,15% e 5,04, nessa ordem.

Relativamente ao material de mudança de fase, o NaMMF-AG7, na temperatura de -5°C, reduziu o valor da viscosidade dinâmica em 0,82%, aumentou nos NaMMF-AG8 em 3,64% e NaMMF-AG9, 5,33%.

O NaMMF-AG9 (75% NTCPM e 25% OG) expõe ser pelos três gráficos anteriores, para todas as temperaturas aferidas, aquele onde os valores da viscosidade dinâmica são maiores, em paralelo aos NaMMF de mesma densidade de NP.

A funcionalização com ácidos, das NTCPM, promovem um aumento da

viscosidade dinâmica, em relação aos funcionalizados com quitosana.

As Fig. 95 a 97, expostas a seguir, revelam a variação da viscosidade dinâmica com a temperatura, desta vez para os NaMMF com concentração de 0,06 g/l.

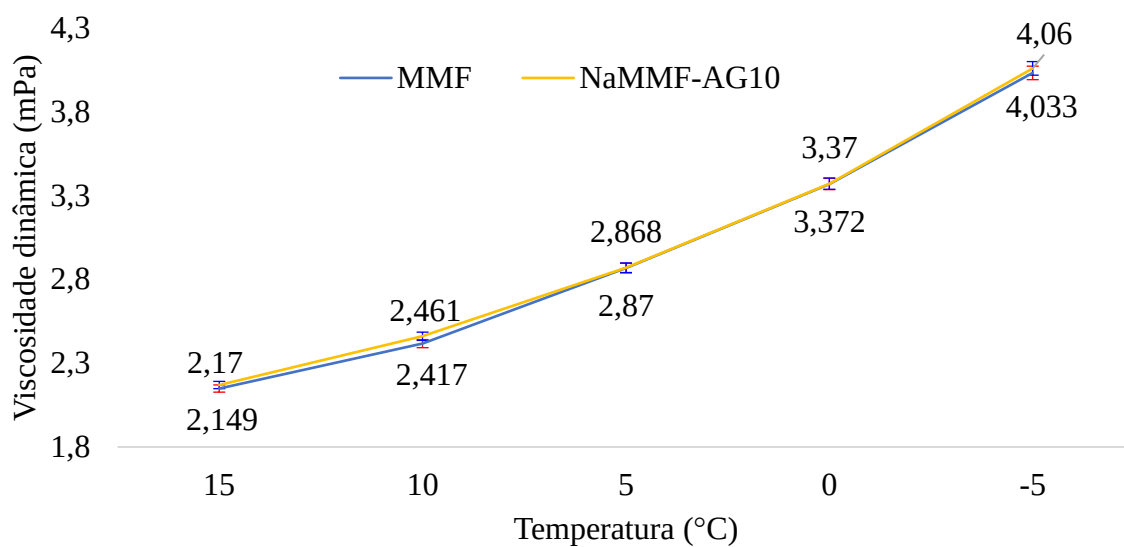


Figura 95. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG10 (mPa·s).

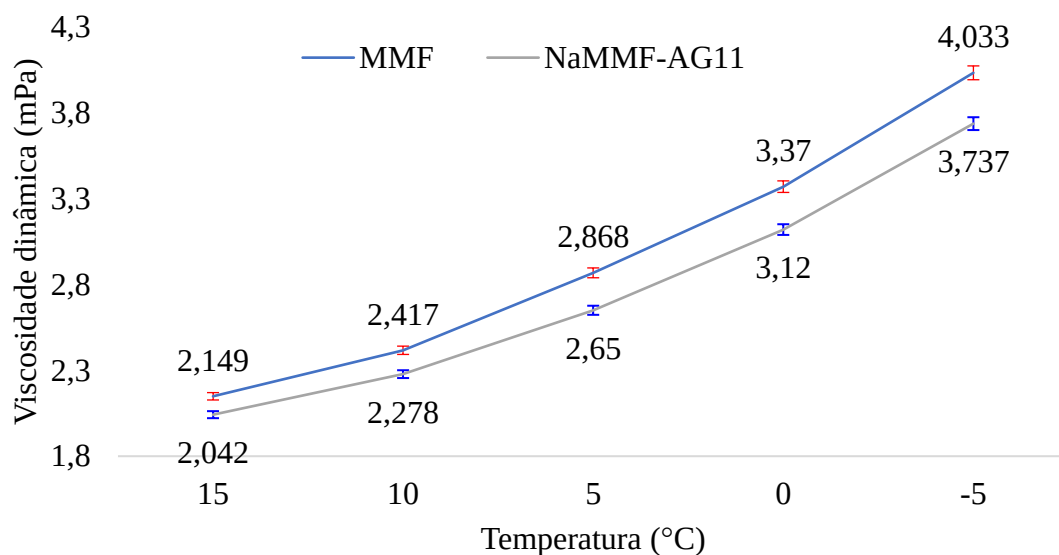


Figura 96. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG11 (mPa·s).

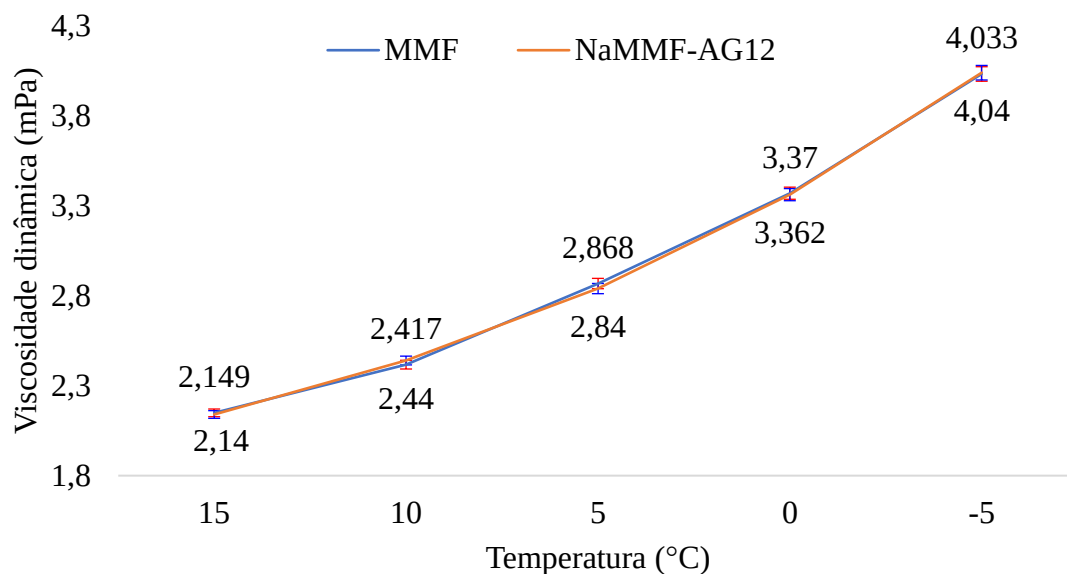


Figura 97. Viscosidade dinâmica NaMMF-AG12 mPa·s).

As Figuras 95 a 97 indicam um aumento da viscosidade dinâmica com a diminuição da temperatura.

O NaMMF-AG10 demonstrou um aumento de 0,97% em relação ao MMF a 15°C, o NaMMF-AG11 uma redução de 4,97% e o NaMMF-AG12 uma diminuição de 0,41%.

A 10 °C, o NaMMF-AG10 e NaMMF-AG12 apresentaram maior viscosidade dinâmica do que MMF, com valores respectivos de 1,82% e 0,95 % e redução de 5,75% no NaMMF-AG11.

Em contraste, a 5°C, as reduções para NaMMF-AG10 foram de 0,06%, o NaMMF-AG11, 7,60% e 0,97% para NaMMF-AG12.

Em comparação ao MMF, a 0°C, o NaMMF-AG10 cresceu 0,05%; diminuição em 7,41% para o NaMMF-AG11 e 0,23%, NaMMF-AG12.

A uma temperatura de -5°C, o material de mudança de fase NaMMF-AG10 aumentou o valor da viscosidade dinâmica em 0,66 %, enquanto o NaMMF-AG11 diminuiu em 7,33% e o NaMMF-AG12 em 0,17 %.

O NaMMF-AG11 (50% NTCPM e 50% OG) apresenta o menor valor da viscosidade dinâmica em todas as temperaturas analisadas.

Os NaMMF que possuem OG em sua composição, AG-11 e AG-12, demonstram um valor mais baixo da viscosidade dinâmica, em relação ao NaMMF-

AG10, com 100% de NTCPM.

De um modo geral um valor mais alto da viscosidade dinâmica, em relação do MMF, é encontrado na concentração de 0,06 g/l de nanopartículas. Novamente, a funcionalização dos NTCPM com ácidos, influencia negativamente a viscosidade dinâmica. A exceção é para o NaMMF-AG11 com frassão mássica de 50% de NTCPM e 50% de OG

5.3.3 Comparativos entre as viscosidades dinâmicas

A Fig. 98 mostra todas as médias dos valores encontrados das viscosidades dinâmicas (mPa·s) dos doze NaMMF em função da temperatura.

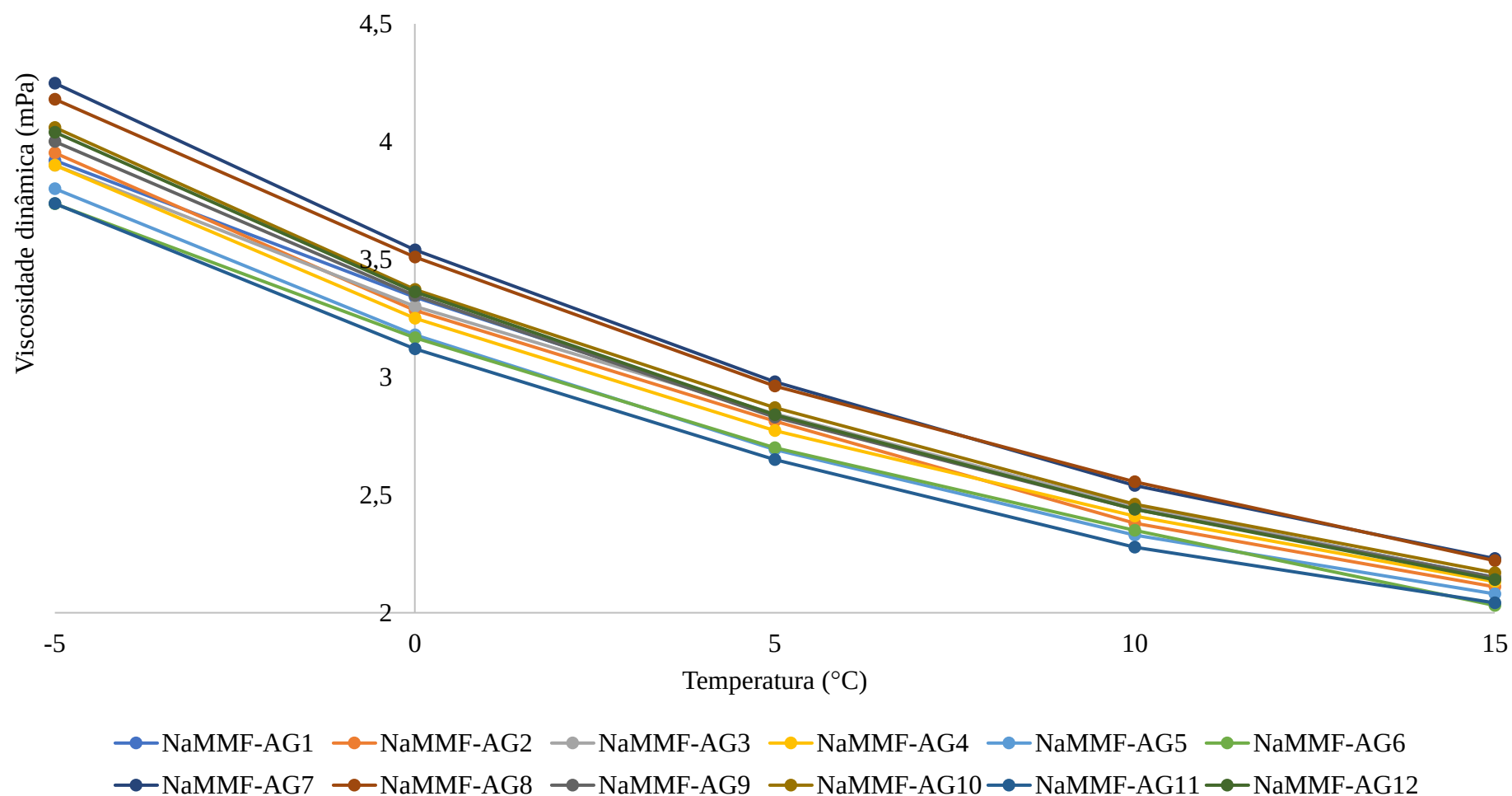


Figura 98. Viscosidade dinâmica comparativas entre os NaMMF (mPa·s) em função da temperatura.

Da Fig. 98 extrai-se que os menores valores da viscosidade dinâmica ocorrem para temperatura de 15°C (2,031 mPa·s) e -5°C (3,763 mPa·s), no NaMMF-AG6 (funcionalizado com quitosana, densidade de NP 0,06 g/l); a 10°C (2,278 mPa·s), 5°C (2,650 mPa·s) e 0°C (3,120 mPa·s), NaMMF-11(funcionalizado com ácidos, densidade de NP 0,06 g/l).

Os valores dessa propriedade são mais elevados no NaMMF-AG7 (funcionalizados com ácidos, concentração de 0,03g/l) nas temperaturas de 15 °C (2,23 mPa·s/), 5°C (2,98 mPa·s), 0°C (3,54 mPa·s) e -5 °C (4,248 mPa·s); na temperatura de 10 °C (2,556 mPa·s), NaMMF-AG8 (funcionalizados com ácidos, concentração de 0,03 g/l).

Em termos gerais, NaMMF funcionalizados com ácidos indicam um valor ligeiramente maior da viscosidade dinâmica, em paralelo aos funcionalizados com quitosana, conforme observado na Tab. 21.

Tabela 21. Quadro comparativo da viscosidade dinâmica média, agrupadas por funcionalização e temperatura.

Concentração de NP	Quitosana					Ácidos				
	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
0,03 (g/l)	2,14	2,43	2,83	3,31	3,92	2,17	2,51	2,92	3,40	4,13
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
0,06 (g/l)	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
	2,08	2,36	2,72	3,20	3,81	2,12	2,39	2,79	3,28	3,95
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%

Observação: A média, Tabela 21, é resultado das três médias individuais da viscosidade dinâmica, na respectiva temperatura e densidade, organizadas de acordo com a funcionalização.

Depreende-se da Tab. 21 que a funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas com ácidos sulfúrico e nítrico contribuiem com um aumento na viscosidade dinâmica do NaMMF, relativamente ao MMF base. Diferentemente, a funcionalização das NTCPM com quitosana reduz o valor da viscosidade dinâmica dos NaMMF.

5.4 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Os nanomateriais incrementados no NaMMF objetivam uma possível melhoria, isto é, aumento/recuperação no valor da condutividade térmica. Seguem os valores dessa propriedade, aferidas nas temperaturas de 15 °C, 10 °C, 5 °C, 0 °C e -5°C.

5.4.1 Condutividade térmica NaMMF funcionalizados com quitosana

As Fig. 99 a 101 apresentam os valores o valor da condutividade térmica (W/mK) dos NaMMF com concentração de 0,03 g/l NP, funcionalizados com quitosana. Para cada temperatura, foram realizadas três medições e, em seguida, calculada a média. O erro de $\pm 5\%$ (valor do instrumento) é indicado nos gráficos por meio de barras verticais. Os gráficos trazem também a condutividade térmica do MMF base (água + glicerol) para melhor visualização/análise dos resultados.

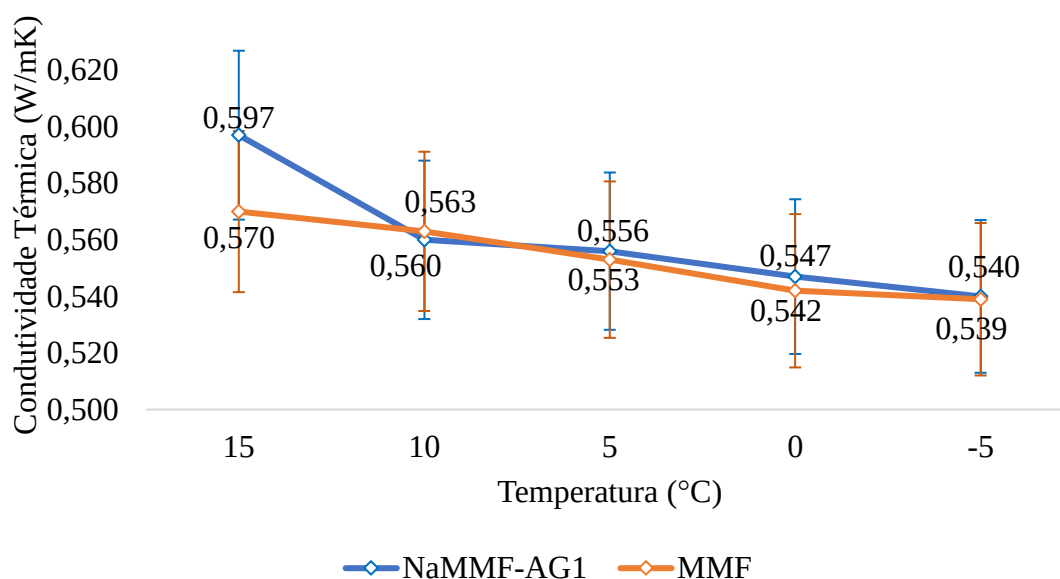


Figura 99. Condutividade térmica NaMMF-AG1 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

A Fig. 99 aponta que em quatro das cinco temperaturas, o valor da condutividade térmica do NaMMF-AG1 é maior. A 15 °C, 4,73% maior; a 5°C, 0,54% maior; a 0°C, 0,92% e a -5 °C, 0,18%.

Também é extraída do gráfico a tendência da condutividade térmica diminuir à medida que a temperatura decresce.

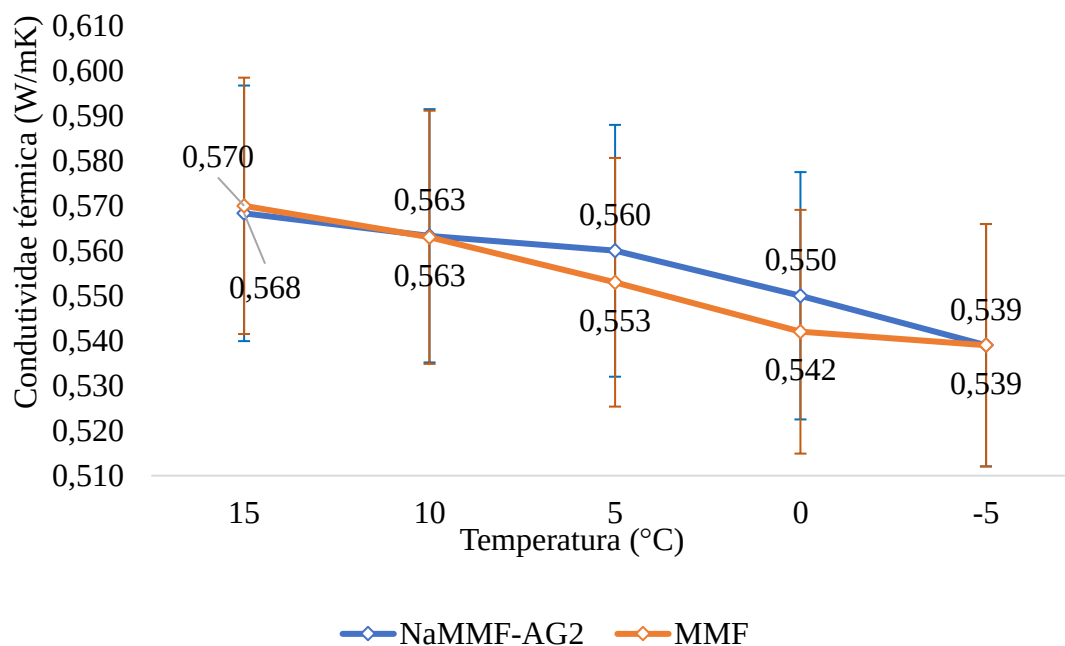


Figura 100. Condutividade térmica NaMMF-AG2 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

A Fig. 100 mostra que, nas temperaturas de 5°C e 0 °C, o valor da condutividade térmica do NaMMF-AG2 é maior, 1,26% e 1,47%, respectivamente. Nas demais, é menor ou igual ao MMF base.

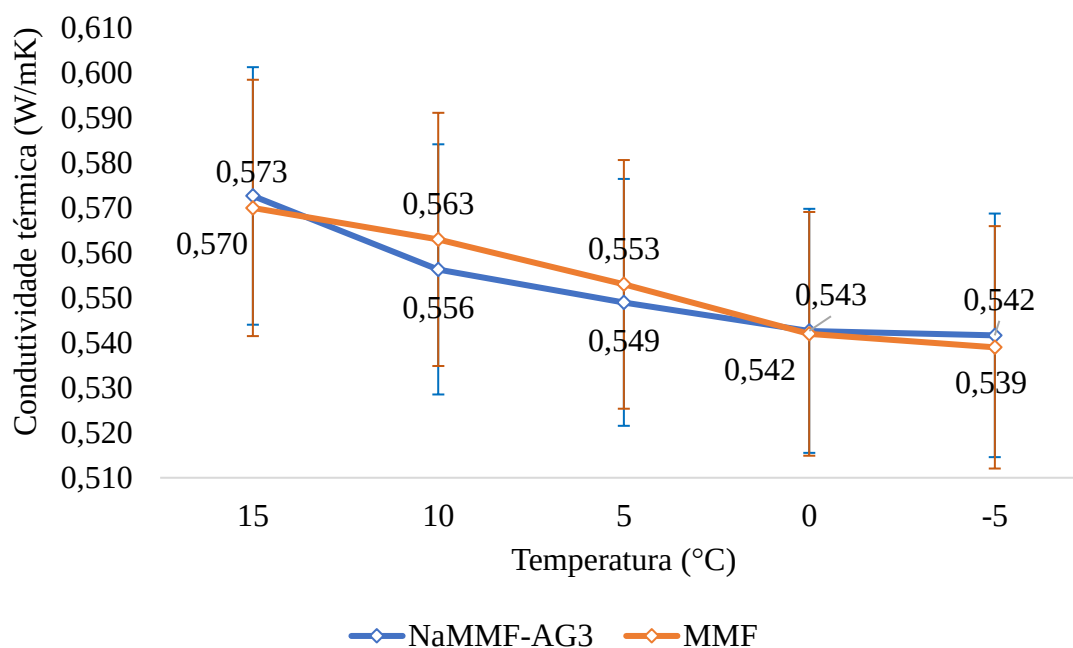


Figura 101. Condutividade térmica NaMMF-AG3 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

Em três temperaturas, 15 °C, 0 °C e -5 °C o valor da condutividade térmica do NaMMF-AG3 é maior que o MMF; 0,53%, 0,18% e 0,56%, respectivamente, de acordo com a Fig. 101.

Avaliando as Fig. 98 a 100, o NaMMF-AG1, entre os de concentração 0,03 g/l, é o que recebe maior incremento global, 1,16%, no valor da condutividade térmica.

Os gráficos das Fig. 102 a 104 apresentam os resultados da condutividade térmica dos NaMMF com densidade de 0,06 g/l de NP.

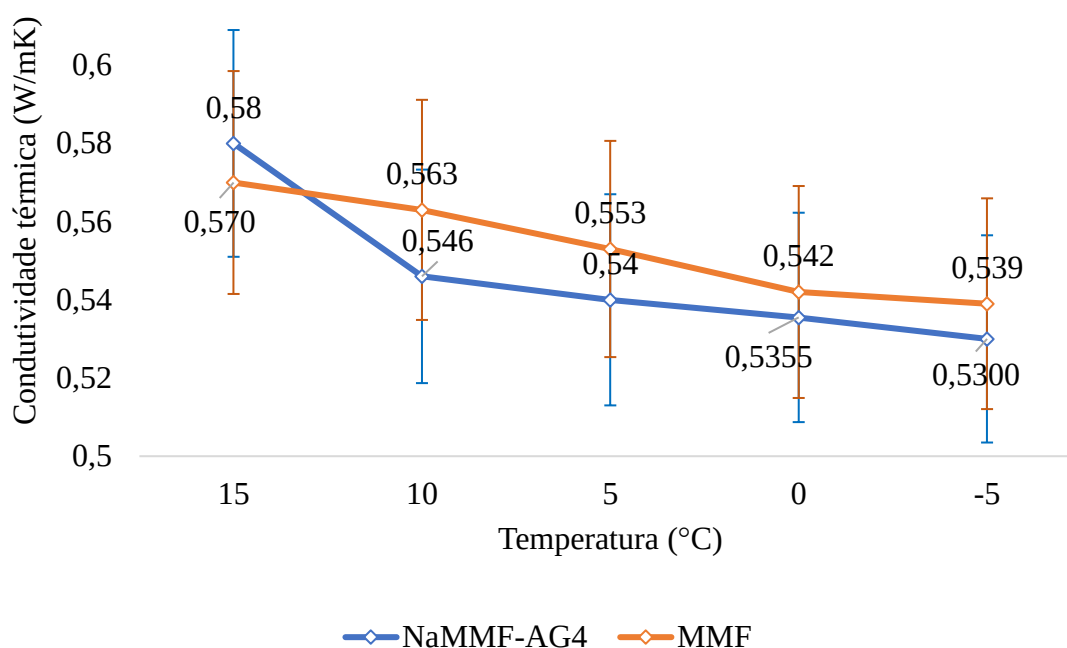


Figura 102. Condutividade térmica NaMMF-AG4 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

Apenas na temperatura de 15°C houve um incremento (1,75%) na condutividade térmica do NaMMF-AG4. Nas demais temperaturas, apesar de uma maior quantidade de nanomaterial de NTCPM e OG em relação ao NaMMF-AG1, esse acréscimo não foi refletivo no valor da propriedade analisada.

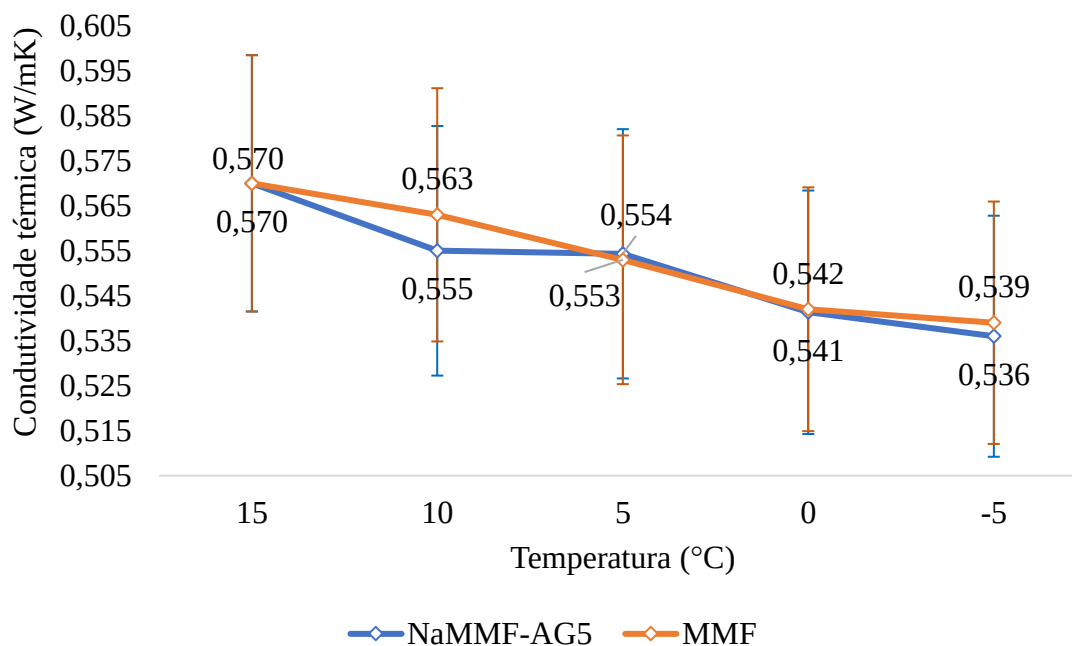


Figura 103. Condutividade térmica NaMMF-AG5 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

Da fig. 103 uma única vez a condutividade do NaMMF-AG5 é superior ao MMF. Acontece na temperatura de 5 °C com incremento de 0,18%. Assim como no NaMMF-AG4, uma maior quantidade de nanopós não é indício de maior ganho no valor da condutividade térmica do MMF base.

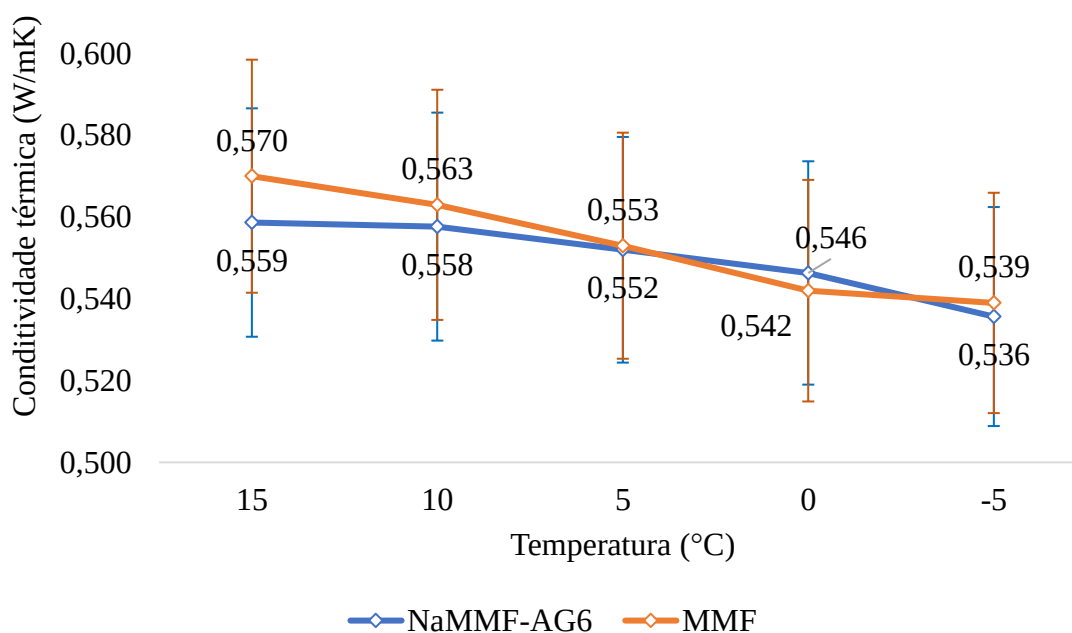


Figura 104. Condutividade térmica NaMMF-AG6 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

O ganho no valor da condutividade térmica, conforme a Fig. 104, é observado na temperatura de 0°C para o NaMMF-AG6. As NP proporcionam um aumento de 0,73% no valor dessa propriedade em relação a água + glicerol.

Em suma, quando a funcionalização dos NTCPM é por meio da quitosana, um aumento da quantidade de nanomaterial adicionado não é refletida em um acréscimo no valor da condutividade térmica do material, em contraponto ao indicado por (KIBRIA *et al.*, 2015). Foi observado que os NaMMF-AG1, com 0,03 g/l, funcionalizados com quitosana, apresentaram um acréscimo integral, ao se considerar todas as temperaturas, de 1,16%, no valor da condutividade térmica; o NaMMG-AG2, incremento de 0,37%.

Para aplicações do NaMMF em condições estáticas (como é o caso do ensaio de condutividade térmica) acontece uma maior sedimentação do nanomaterial, formando maiores agregados de particulado, isso é resultado da maior quantidade de nanopós no fluido.

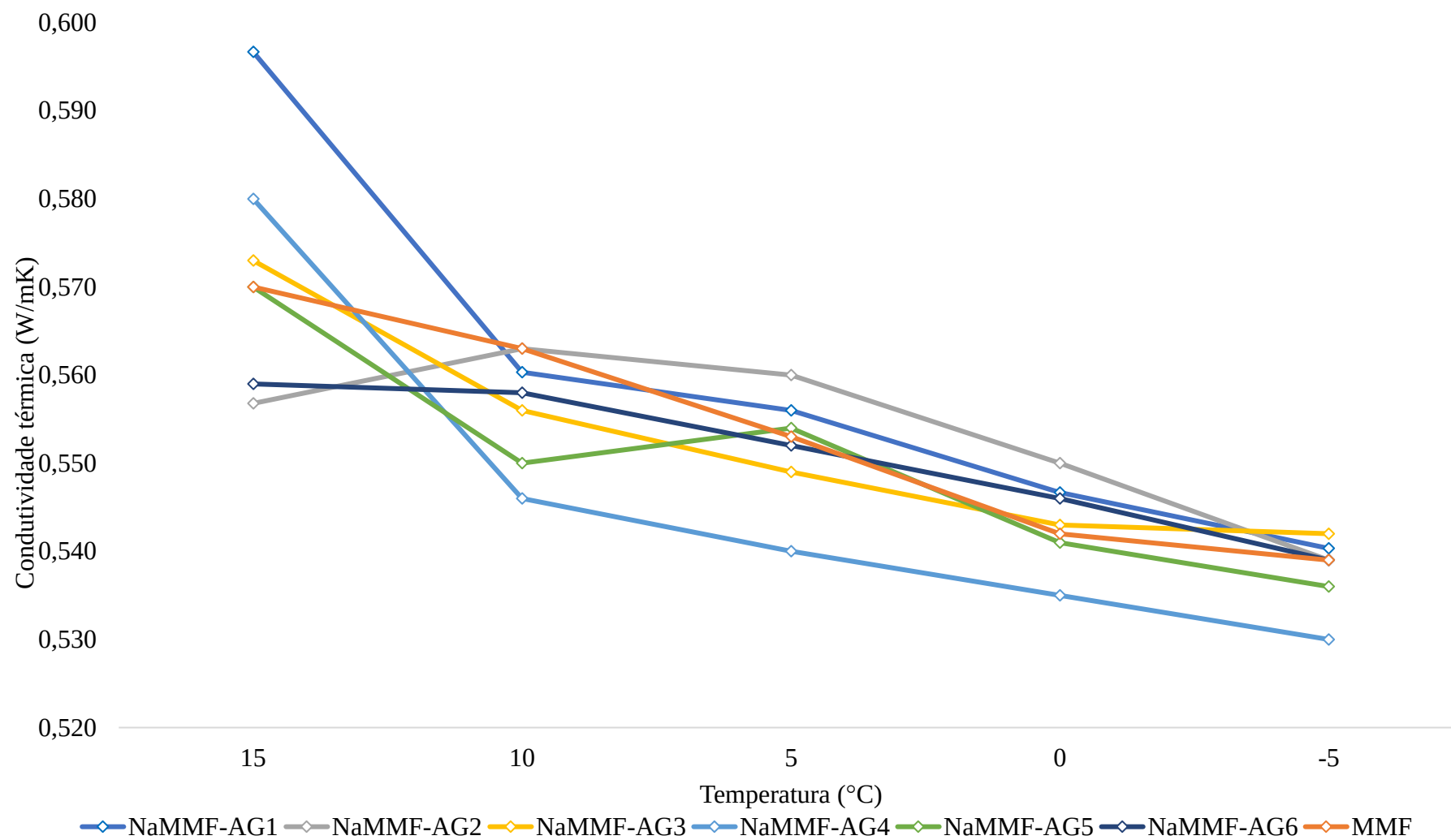


Figura 105. Condutividade térmica comparativa entre os NaMMF funcionalizados com quitosana.

Da Fig. 105 observa-se que para a temperatura de 15 °C, os NaMMF-AG2 e NaMMF-AG6 indicam um valor menor (-0,35% -1,92%, respectivamente), em termos comparativos com o MMF (água + glicerol). Em relação a densidade, na referida temperatura, os de 0,03 g/l indicou melhores resultados.

A 10°C, todos os NaMMF, exceto o AG2, possuem um valor menor (-0,53% AG1, -1,24% AG3, -3,02% AG4, -1,42% AG5 e -0,88% AG6) de condutividade térmica, em relação ao material de mudança de fase sem nanoaprimoramento (Fig. 105). Os materiais de mudança de fase nanoincrementados de concentração 0,03 g/l assinalou vantagem em comparação ao de densidade 0,06 g/l.

Quando a temperatura vale 5 °C, os NaMMF-AG3, AG4 e AG6, possuem valores da condutividade térmica, menores (-0,72%, AG3; -2,35%, AG4 e -0,18% AG6) que o MMF (Fig. 105). Os valores destacados da condutividade térmica são presentes nos NaMMF de densidade 0,03 g/l.

Na temperatura de 0 °C, o NaMMF-AG4 e AG5 em paralelo ao MMF, expõem valores inferiores (-1,29% AG4 e -0,18% AG5) de condutividade térmica (Fig. 105). A concentração que traz incremento do valor dessa propriedade é a de 0,03 g/l.

Em -5 °C, os NaMMF-AG4 e AG5 têm condutividade térmica menor (-1,67% e -0,56%, respectivamente); os NaMMF-AG2 e AG6 um valor igual ao MMF. São destaques a concentração de 0,03 g/l, NaMMF AG1 e AG3, no acréscimo da condutividade térmica do material de mudança de fase, 0,18% e 0,56%, nessa ordem.

Avaliando as densidades de cada grupo de NaMMF, o NaMMF-AG1, dos que possuem 0,03 g/l (ao ser considerado o NaMMF-AG2 e AG3 em todas as temperaturas avaliadas), indicou superioridade global de 1,16%, no valor do acréscimo da condutividade térmica. Este material nanoaprimorados possui 100 % de NTCPM.

Entre os de concentração 0,06 g/l, todos apresentaram um valor geral de condutividade térmica global inferior ao MMF base, -1,67% AG4, -0,18% AG5 e -0,18% AG6.

5.4.2 Condutividade térmica NaMMF funcionalizados com ácidos

As Figuras 106 a 108 mostram os valores de condutividade térmica (W/mK) dos NaMMF funcionalizados com ácidos a uma concentração de 0,03 g/l. Para cada temperatura, três aferições são obtidas e, posteriormente, o valor médio é calculado e o erro é mostrado por meio de barras no gráfico, com variação de $\pm 5\%$, conforme

precisão da sonda de medição. O gráfico também mostra a condutividade térmica do MMF (água + glicerina).

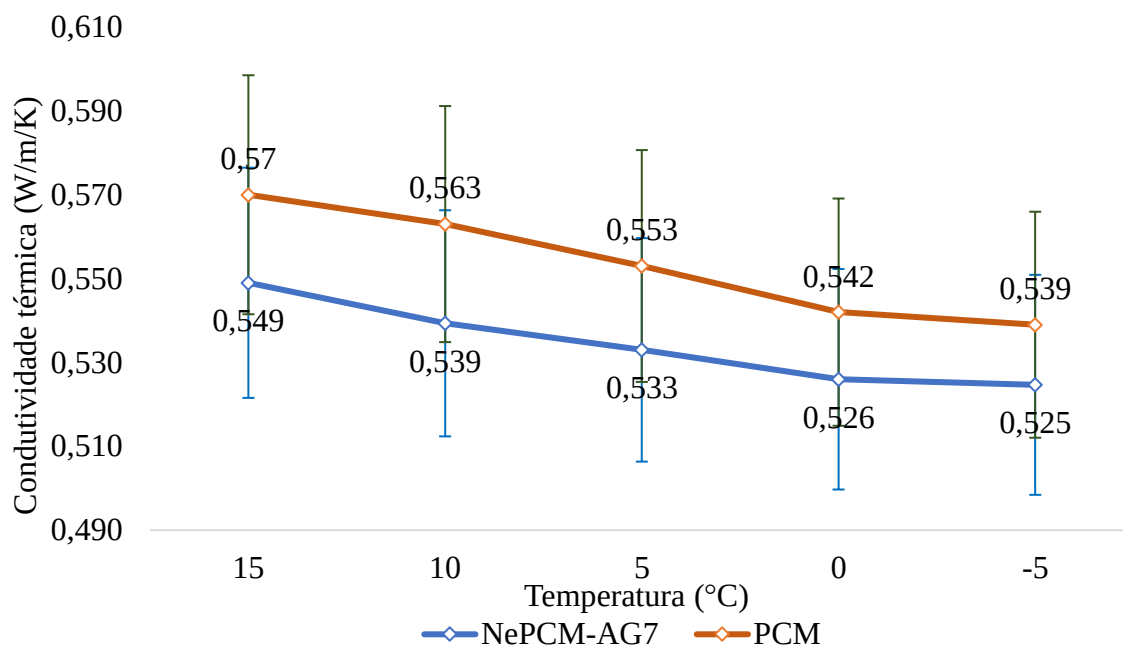


Figura 106. Condutividade térmica NaMMF-AG7 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

A Fig. 106 demonstra que não houve acréscimo no valor da condutividade térmica do MMF em nenhuma temperatura avaliada, pelo contrário, aconteceu um decréscimo, -3,68% a 15°C, -4,26 a 10°C, -3,61 % a 5°C, -2,95 a 0°C e -2,60% a -5°C.

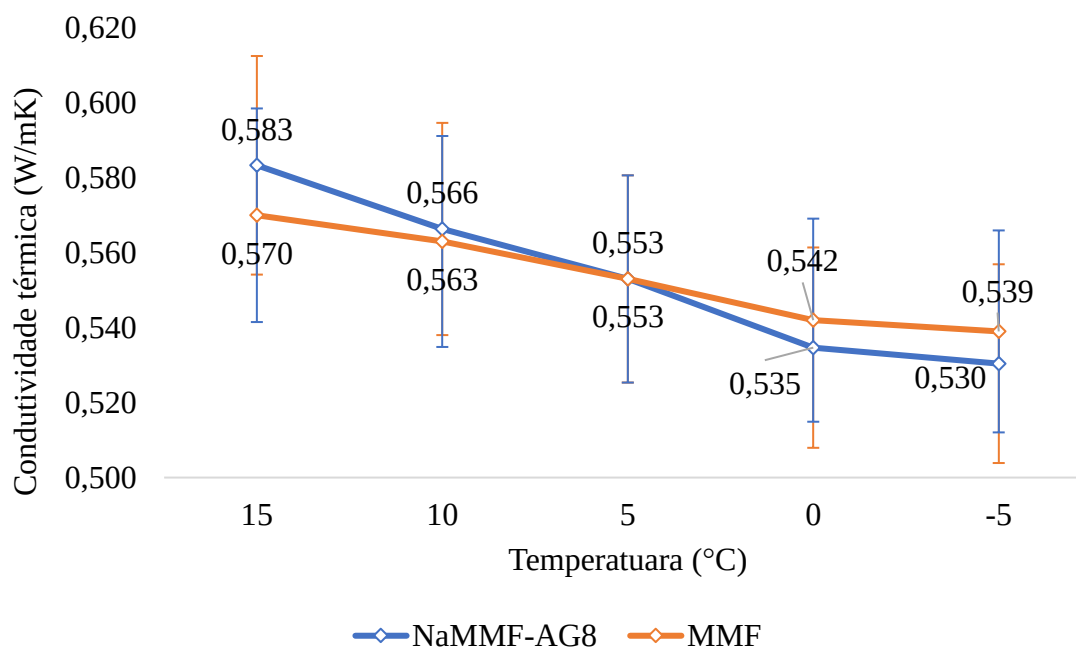


Figura 107. Condutividade térmica NaMMF-AG8 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

As temperaturas de 15°C e 10°C indicam, de acordo com a Fig. 107, um aumento da condutividade térmica ocasionado pelas NP no NaMMF-AG8; 2,28% e 0,53%, respectivamente. Nas temperaturas de 0°C e -5°C, ocorreu uma redução, -1,29% e -1,69%, nessa ordem.

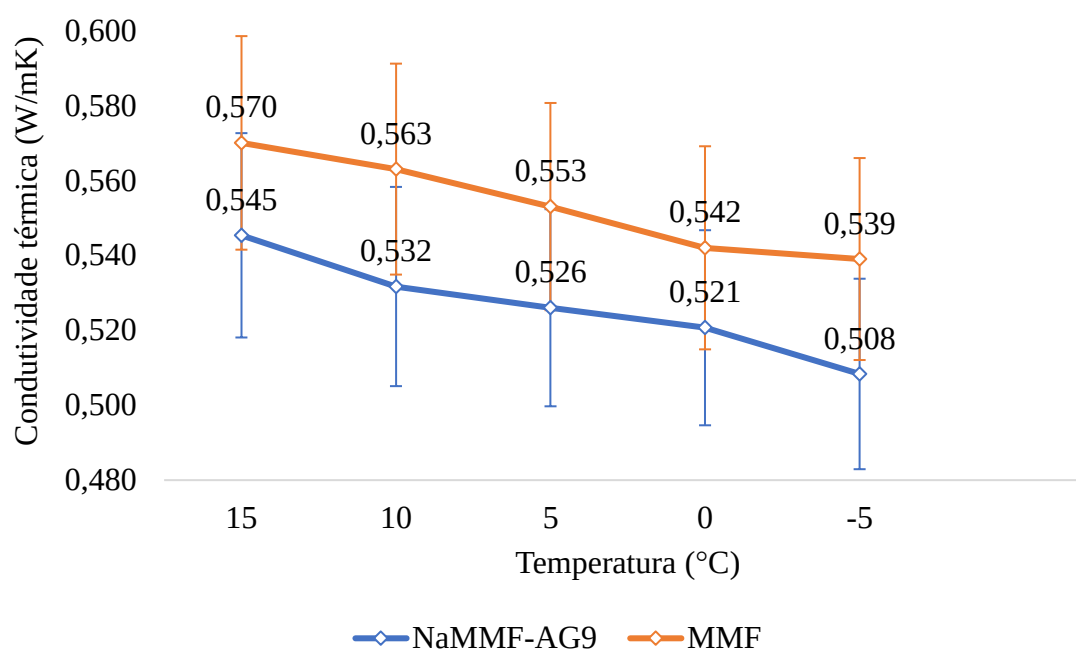


Figura 108. Condutividade térmica NaMMF-AG9 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

A Fig. 108 indica um decréscimo no valor da condutividade térmica em todas as faixas de temperaturas analisadas, -4,38% a 15°C, -5,50 a 10°C, -4,88% a 5°C, -3,87 a 0°C e -5,75% a -5°C.

Os gráficos indicados nas Figuras 109 a 111 mostram os resultados de condutividade térmica de NaMMF com uma densidade de 0,06 g/l nanopartículas.

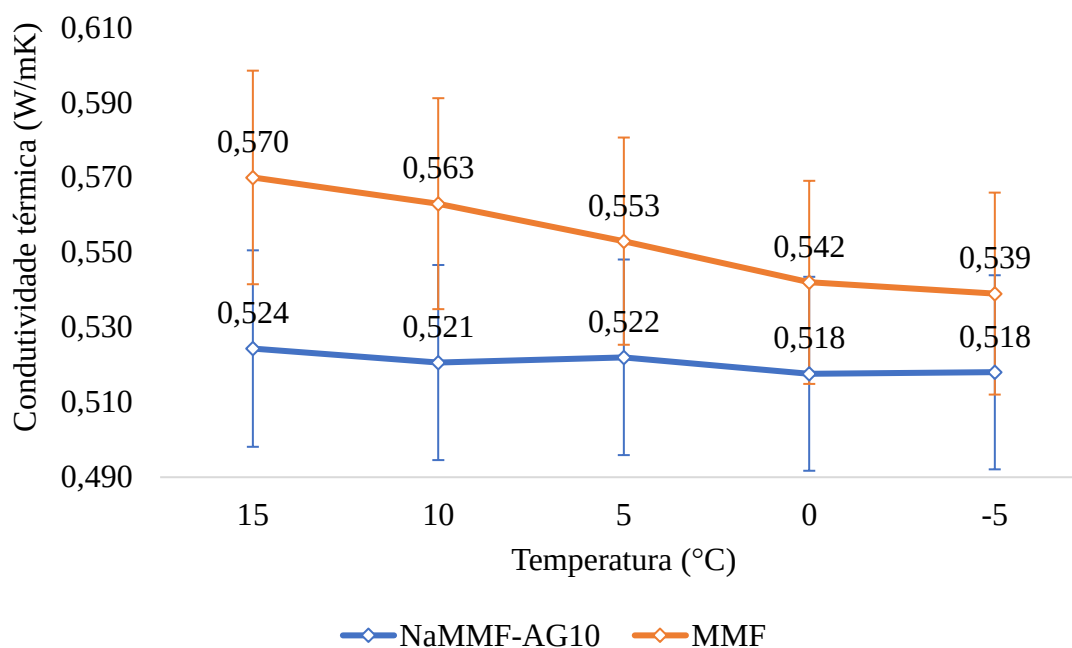


Figura 109. Condutividade térmica NaMMF-AG10 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

Não há ganho na condutividade térmica (-8,07% a 15°C, -7,46 a 10°C, -5,60% a 5°C, -4,43 a 0°C e -3,89% a -5°C) conforme Fig. 109, apesar do aumento na concentração de nanopartículas e do NaMMF-AG10 possuir 100% de NTCPM em sua composição.

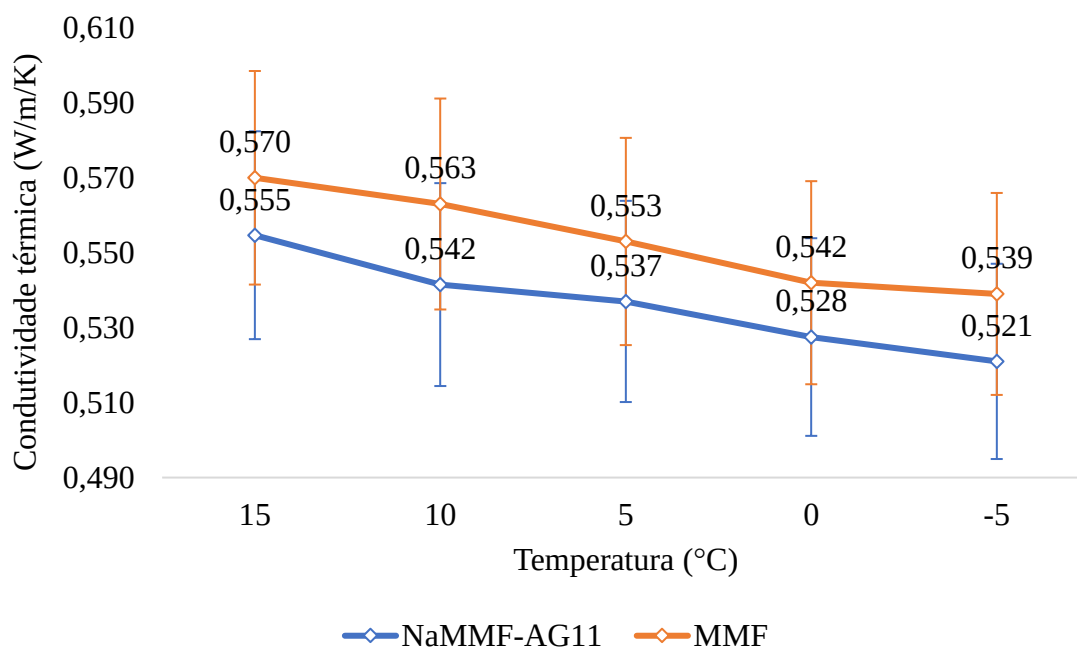


Figura 110. Condutividade térmica NaMMF-AG11 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

A Fig. 110 demonstra que não houve acréscimo e sim diminuição na condutividade térmica do NaMMF, em paralelo ao MMF, -2,63% a 15°C, -3,73 a 10°C, -2,89% a 5°C, -2,58 a 0°C e -3,34% a -5°C.

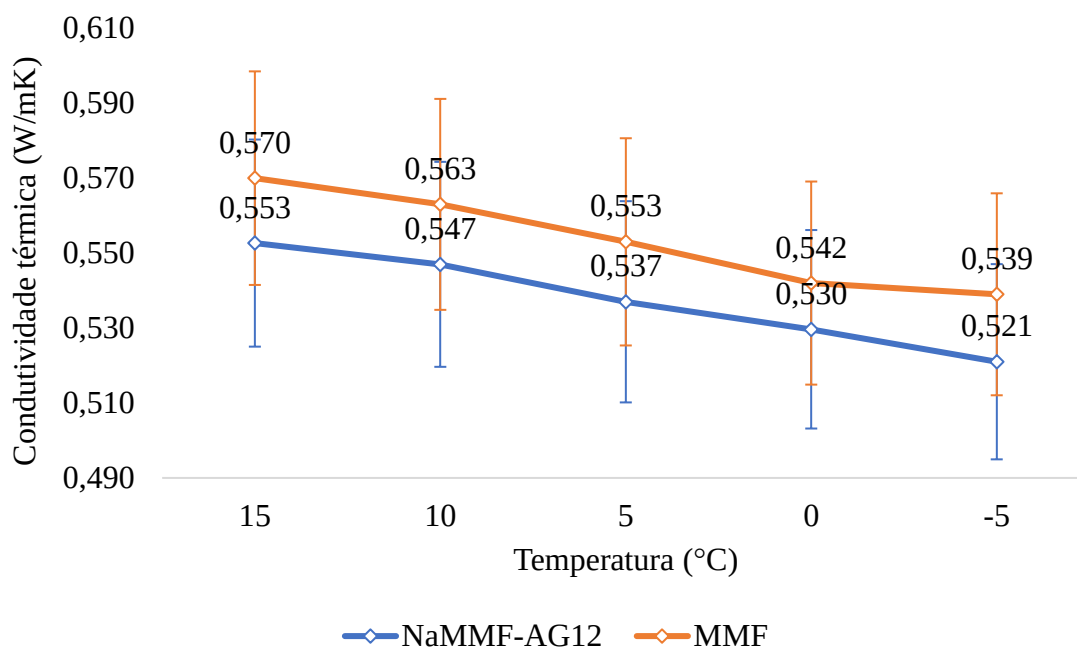


Figura 111. Condutividade térmica NaMMF-AG12 e MMF base em função da temperatura (W/mK).

A Fig. 111 indica um decréscimo, em cada temperatura, no valor da condutividade térmica, -2,98% a 15°C, -2,84 a 10°C, -2,89% a 5°C, -2,21 a 0°C e -3,34% a -5°C.

É observado que, em todos os NaMMF funcionalizados com ácidos, praticamente não aconteceu incremento no valor da condutividade térmica, independente da concentração de nanopartículas, que seja 0,03 g/l ou 0,06 g/l.

Apesar de ser um recurso no que se refere a miscibilidade, a funcionalização ácida no NTCPM, para o MMF em questão, resultou em decréscimos no valor dessa propriedade, o que inviabiliza seu uso, nessas condições, pois a nanopartícula funcionalizada com ácidos em nada contribui para promoção da condutividade térmica.

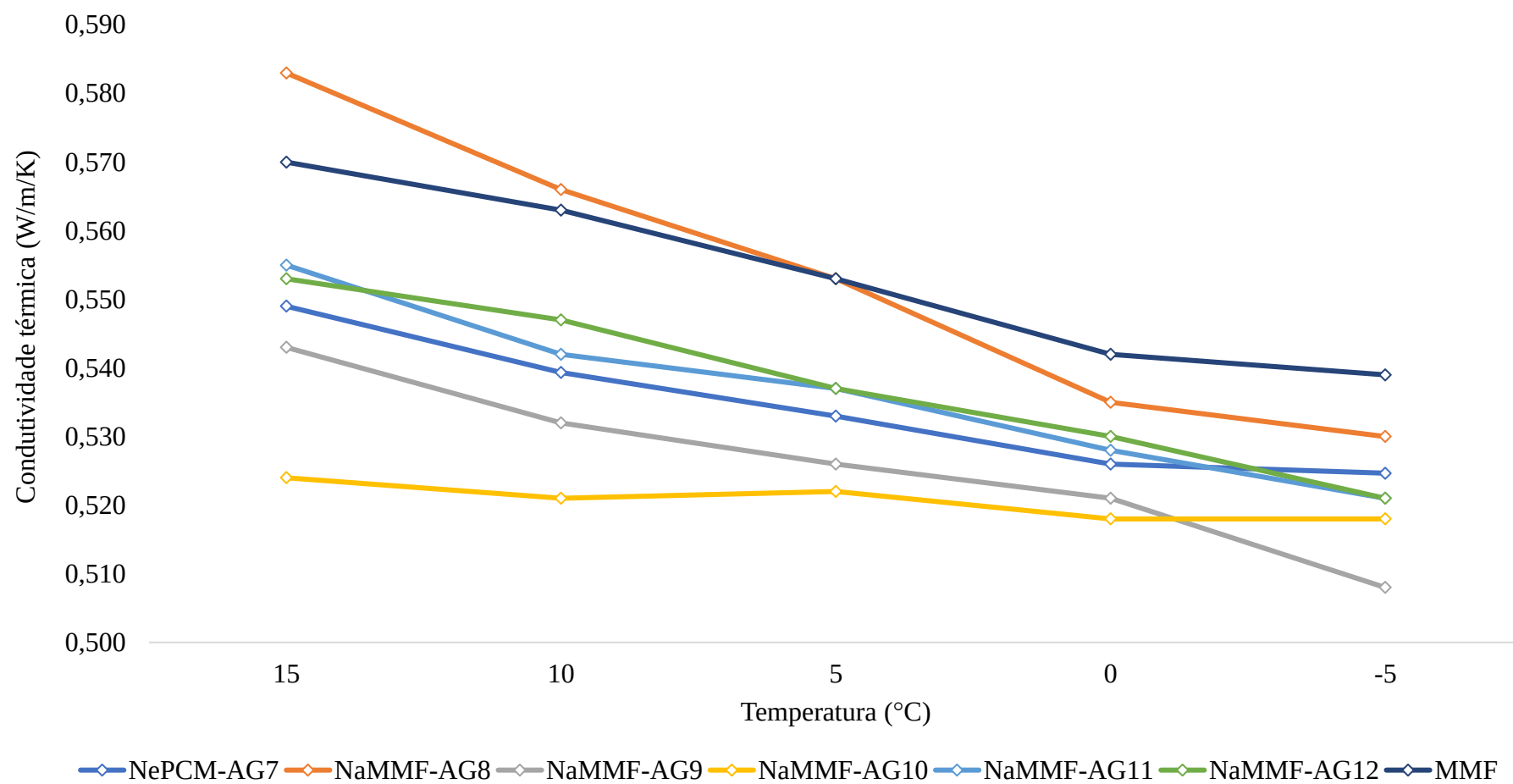


Figura 112. Condutividade térmica comparativa entre os NaMMF funcionalizados com ácidos.

Da Fig. 112 observa-se que o NaMMF-AG8, nas temperaturas de 15 °C e 10 °C, é o único NaMMF-AG, em relação aos demais, que supera o valor da condutividade térmica do MMF, 2,28% e 0,53%, nessa ordem. Este MMF nanoaprimorado possui concentração de 0,03 g/l e composição de 50% NTCPM e 50% OG.

Os NaMMF com maiores frações de NTCPM, três dos quatro existentes, o AG7 (100%, 0,03 g/l), NaMMF-AG9 (75%, 0,03 g/l) e o NaMMF-AG10 (100%, concentração de 0,06 g/l), Fig. 112, são os que pior agravam o valor, em termos gerais, da condutividade térmica, relativamente ao material de mudança de fase, -3,42%, -4,95% e -5,89%, respectivamente.

5.4.3 Comparativos entre as condutividades térmicas

As Tabelas 22 e 23 exibem um quadro comparativo do incremento ou decréscimo global na condutividade térmica em função da temperatura. O resultado é obtido ao se comparar o valor médio da condutividade térmica, para cada faixa de temperatura, com o valor dessa propriedade no MMF. A tabela 22 expõe os NaMMF funcionalizados com quitosana; a Tab. 23, com ácidos.

Tabela 22. Efeito global da condutividade térmica nos NaMMF funcionalizados com quitosana.

	NaMMF AG1	NaMMF AG2	NaMMF AG3	NaMMF AG4	NaMMF AG5	NaMMF AG6
15°C	4,73%	-0,35%	0,53%	1,75%	0,00%	-1,92%
10°C	-0,53%	0,00%	-1,24%	-3,02%	-1,42%	-0,88%
5°C	0,54%	1,26%	-0,72%	-2,35%	0,18%	-0,18%
0°C	0,92%	1,47%	0,18%	-1,29%	-0,18%	0,73%
-5°C	0,18%	0,00%	0,56%	-1,67%	-0,56%	-0,55%
Média	1,16%	0,47%	-0,14%	-1,31%	-0,39%	-0,56%

Tabela 23. Efeito global da condutividade térmica nos NaMMF funcionalizados com ácidos.

	NaMMF AG7	NaMMF AG8	NaMMF AG9	NaMMF AG10	NaMMF AG11	NaMMF AG12
15°C	-3,68%	2,28%	-4,74%	-8,07%	-2,63%	-2,98%
10°C	-4,20%	0,53%	-5,51%	-7,46%	-3,73%	-2,84%
5°C	-3,62%	0,00%	-4,88%	-5,61%	-2,89%	-2,89%
0°C	-2,95%	-1,29%	-3,87%	-4,43%	-2,58%	-2,21%
-5°C	-2,66%	-1,69%	-5,75%	-3,90%	-3,34%	-3,34%
Média	-3,42%	-0,03%	-4,95%	-5,89%	-3,03%	-2,85%

Da Tabela 22 percebe-se que o NaMMF-AG1 (0,03 g/L, 100% NTCPM) indica 1,16% de incremento no valor da condutividade térmica, de outro modo, uma recuperação de 35,15% em relação a água sem adição do glicerol, pois este álcool induz uma perda global, isto é, ao se considerar a média das condutividades térmicas da água nas temperaturas de 15°C, 10°C, 5°C e 0°C de 3,30% em relação ao MMF. Esse resultado é o maior entre os funcionalizados com quitosana e ácidos. O NaMMF-AG2 também aumenta globalmente o valor da condutividade térmica em 0,47%, recuperação de 14,24% em relação a água sem o glicerol.

Os NaMMF-AG3, AG4, AG5 e AG6 diminuem o valor dessa propriedade, Tab. 22. Observa-se o fato de, em todos os NaMMF com fração de 0,06 g/l, independente do percentual de nanomaterial, ocorre uma redução na condutividade. Isto realça o efeito negativo que as aglomerações ocasionam (com o decorrer do tempo em condições estáticas ou dinâmicas). Uma maior quantidade de nanomaterial pode promover esse ajuntamento de NP no NaMMF, que por sua vez, reduz o efeito esperado no aumento da condutividade térmica.

A Tabela 23, em todas as concentrações (0,03 e 0,06 g/l) e independente dos quantitativos de NP no MMF, verifica-se um encolhimento no valor da condutividade térmica aos NaMMF funcionalizados com ácidos. O resultado da funcionalização com ácidos influencia negativamente no possível efeito que a inserção de nanomaterial em pó teria sobre essa propriedade térmica no MMF a ser aplicado em baixas temperaturas.

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os ensaios a seguir apresentam o comportamento dos materiais desenvolvidos frente a energia armazenada, a entalpia. A faixa de variação da temperatura partiu de -20°C , valor este necessário para estabilização do fluxo de energia promovida pelo DSC ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), uma vez que a temperatura de fusão esperada era em torno de -5°C nos materiais desenvolvidos, até 15°C . Nos gráficos DSC são esperadas alterações na curva à medida que o fluxo de calor é aplicado no material. Uma região de vale com valores negativos do fluxo de calor, dado os parâmetros do ensaio, é representativo de um processo endotérmico, isto é, uma mudança de fase no material, no caso, a fusão.

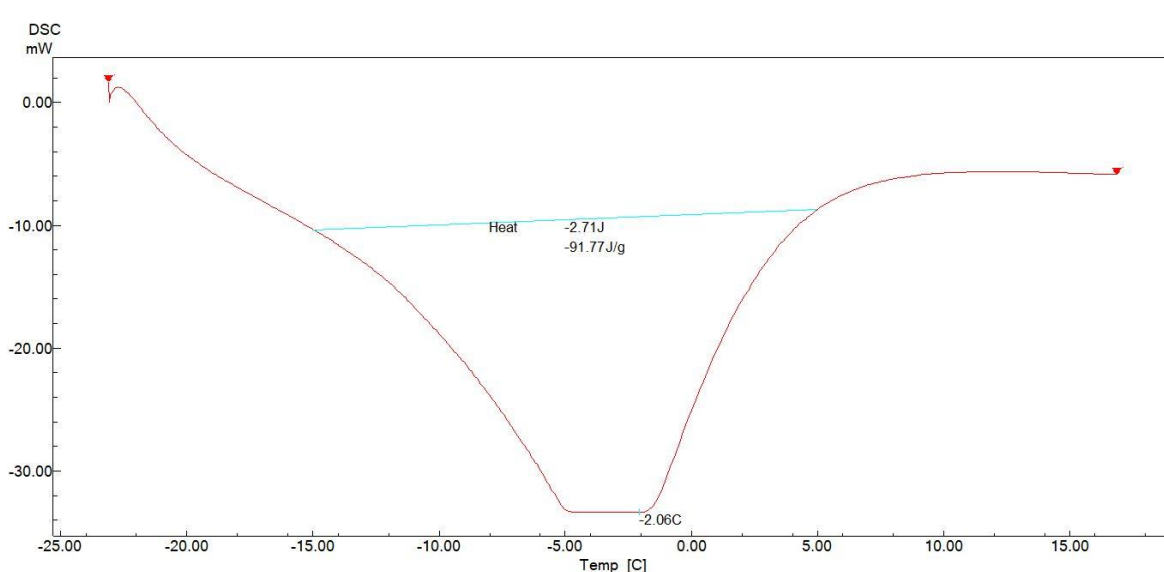


Figura 113. Entalpia de fusão do MMF.

A figura 113 expressa o valor de $-91,77 \text{ J/g}$ da entalpia para o MMF base, em um processo endotérmico, iniciando a fusão em aproximadamente, -5°C , com pico (local onde a curva sobre uma mudança de direção), na temperatura de $-2,06^{\circ}\text{C}$. A entalpia de $-91,77 \text{ J/g}$ será o referencial para avaliação, isto é, averiguar se ocorreu aumento ou diminuição no valor desta propriedade nos NaMMF.

5.5.1 Entalpia dos NaMMF funcionalizados com quitosana

As Fig. 114 a 116 mostram as curvas resultantes da aplicação do fluxo de calor (mW) em função da temperatura (-20°C a 15°C), nos NaMMF com concentração de $0,03 \text{ g/l}$ e as Figuras 117 a 119, concentração de $0,06 \text{ g/l}$, ambos funcionalizados com quitosana.

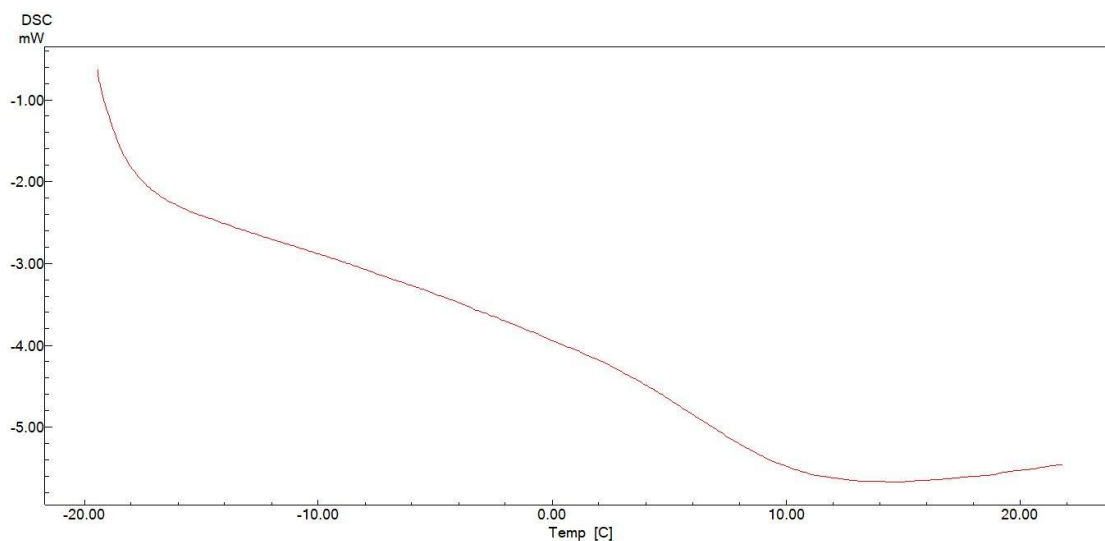


Figura 114. Entalpia de fusão do NaMMF-AG1.

Após repetidos ensaios não foi detectado a entalpia (Fig. 114), bem como a temperatura de fusão no material. Os parâmetros para ensaio foram mantidos, a temperatura inicial para inicialização do fluxo de calor em -20°C até a temperatura de 15°C e a taxa de aquecimento, em $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

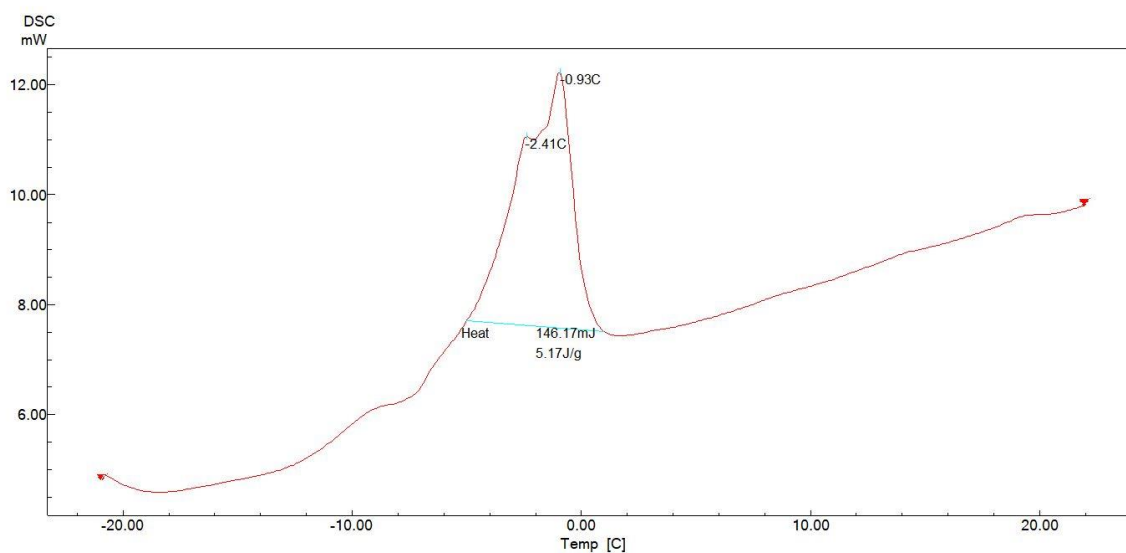


Figura 115. Entalpia de fusão do NaMMF-AG2.

O NaMMF-AG2 apresentou um pico exotérmico na temperatura de $-0,93^{\circ}\text{C}$, resultado da recristalização do material, iniciada em torno de -6°C , com entalpia de solidificação de $5,17\text{ J/g}$. Assim como no NaMMF-AG1, o DSC não detectou a temperatura e a entalpia de fusão para o NaMMF-AG2 (Fig. 115).

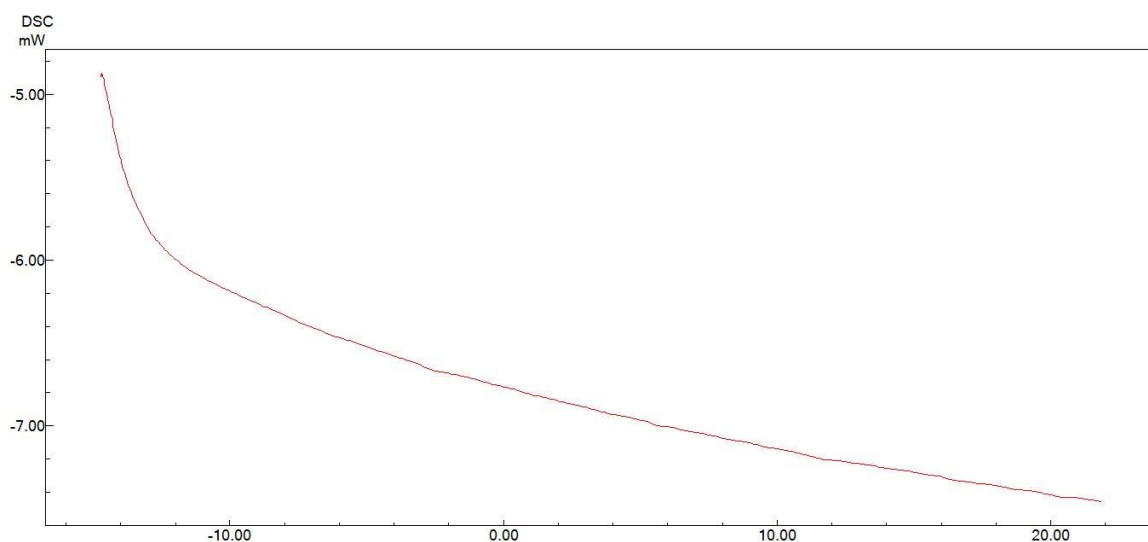


Figura 116. Entalpia de fusão do NaMMF-AG3.

A Figura 116 expressa o fluxo de calor em função da temperatura, sem obtenção da temperatura e entalpia de fusão, o que seria representado por um pico endotérmico da direção negativa da coordenada vertical. Várias tentativas de teste foram realizadas, contudo os resultados eram símiles.

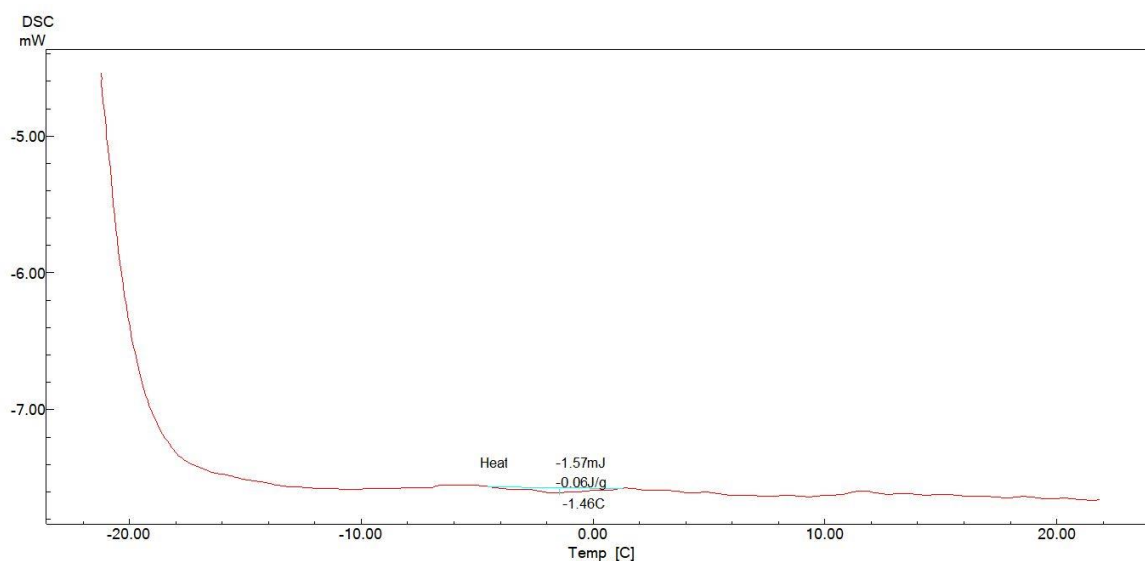


Figura 117. Entalpia de fusão do NaMMF-AG4.

A Figura 117 apresenta a entalpia do NaMMF-AG4 e sua temperatura de fusão, -0,06 J/g e -1,46 °C, respectivamente. Em comparação ao MMF, uma queda de 99,9% no valor da entalpia

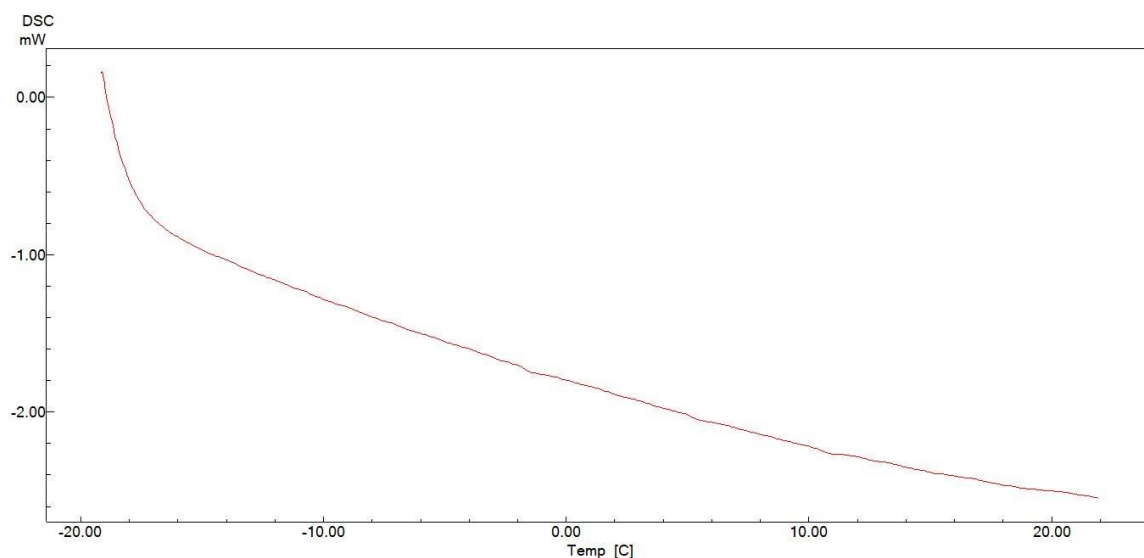


Figura 118. Entalpia de fusão do NaMMF-AG5.

Não foi possível a leitura da temperatura de fusão e entalpia do NaMMF-AG5 com manutenção dos parâmetros de ensaios. Destaca-se que repetidas vezes o ensaio foi realizado, sem alteração do perfil exposto na Fig. 118.

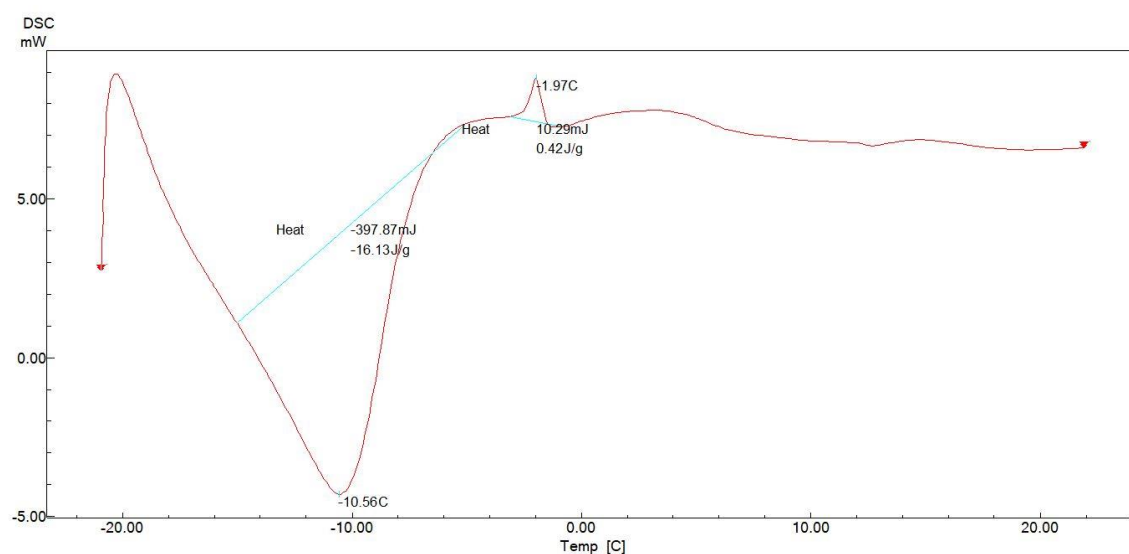


Figura 119. Entalpia de fusão do NaMMF-AG6.

A Fig. 119 mostra uma entalpia de -16,13 J/g para o NaMMF-AG6, com temperatura de fusão em -10,56 °C. A entalpia foi reduzida em 82,4% em relação ao MMF. Observa-se a distância do ponto de fusão em relação ao esperado, -5°C. Outro ponto na curva é o pico exotérmico, na temperatura de -1,97 °C, e tem por significado a recristalização do NaMMF.

Das seis análises envolvendo NaMMF funcionalizados com quitosana, quatro curvas apresentaram a mesma tendência, a saber o NaMMF-AG1, AG3, AG-4 e AG-5. A leitura da entalpia só foi possível no NaMMF-AG4 e AG-6, com valores irrisórios. Uma possível explicação reside na funcionalização das NP com quitosana ter alterado o ponto de fusão do NaMMF, o que resultou em temperatura de fusão bem abaixo da expectativa, -5°C , conforme Tab. 14.

Um fenômeno surgiu nos NaMMF-AG2 e AG-6, a recristalização da água. Nos funcionalizados com ácidos não se observou tal comportamento. A funcionalização do nanomaterial com quitosana a ser inserido no MMF base desta pesquisa, propiciou a formação de cristais em temperaturas distantes daquela desejada/esperada, fator esse indesejado quando do uso de MMF (BISTA et al., 2018; OMARA; MOHAMMEDALI, 2020).

Uma possível explicação reside na funcionalização com quitosana ter alterado a estrutura química da mistura MMF + NP, após o processo de formulação do material de mudança de fase aditivado com nanomaterial, o que resultou em temperatura de fusão fora da expectativa, -5°C , consoante a Tab. 14.

5.5.2 DSC dos NaMMF funcionalizados com ácidos

As Fig. 120 a 122 mostram as curvas resultantes da aplicação do fluxo de calor (mW) nos NaMMF com concentração de 0,03 g/l NP e as Figuras 123 a 125, NaMMF com 0,06 g/l, funcionalizados com ácidos em função da temperatura (-20°C a 15°C).

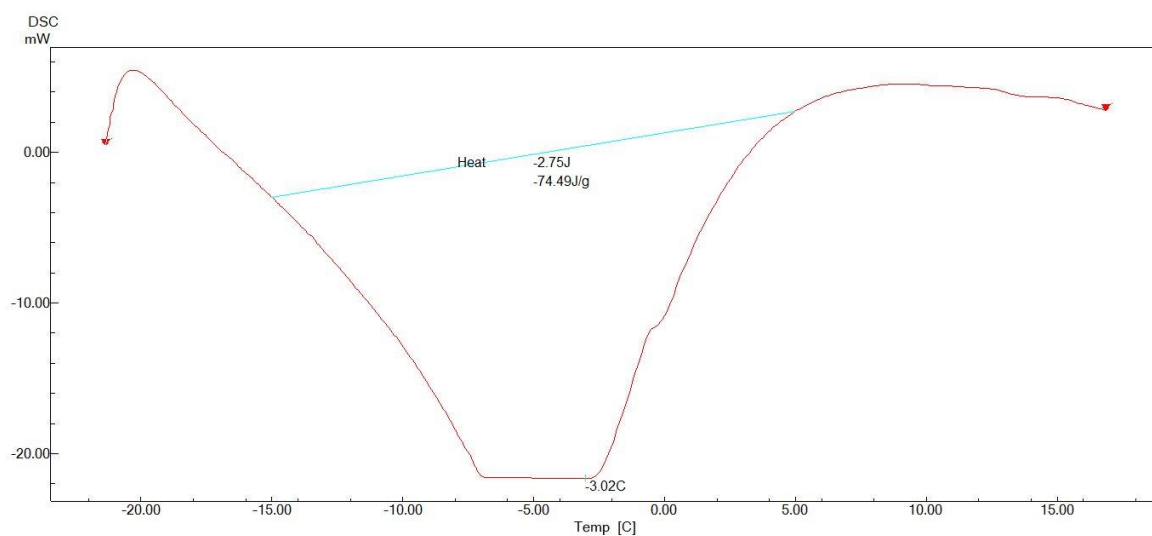


Figura 120. Entalpia de fusão do NAMMF-AG7.

A figura 120 aponta o valor de -74,49 J/g para o NaMMF-AG7, com a fusão iniciando em torno de -7°C e pico em -3,02 °C. Em termos comparativos com o MMF, o NAMMF-AG7 reduziu o valor da entalpia em 18,8%, resultado da inserção de nanopartículas (KIBRIA *et al.*, 2015; XIONG; ZHENG; SHAH, 2020)

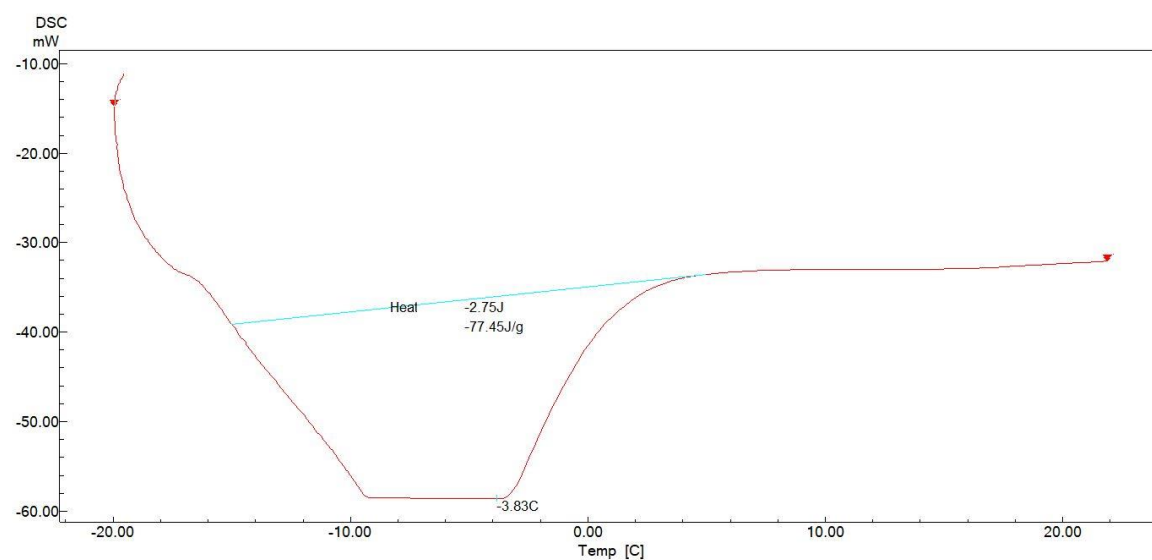


Figura 121. Entalpia de fusão do NAMMF-AG8

A figura 121 expressa o valor de entalpia, para o NAMMF-AG8, em $-77,45 \text{ J/g}$, com a fusão iniciando entre -9°C e -10°C e pico em $-3,83^\circ\text{C}$. A redução no valor da entalpia foi de 15,6% quando comparado ao MMF.

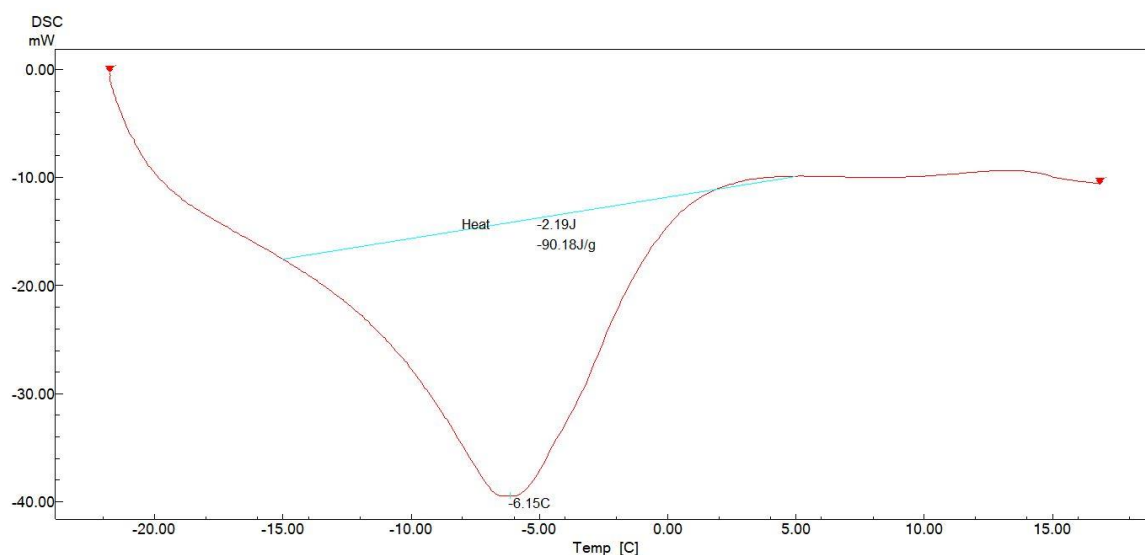


Figura 122. Entalpia de fusão do NAMMF-AG9.

A figura 122 expõe o valor de $-90,18 \text{ J/g}$ para entalpia do NaMMF-AG9, com a fusão iniciando em torno de -7°C e pico em $-6,15^\circ\text{C}$. A entalpia do NaMMF-AG9 diminuiu em 1,73% em relação ao MMF.

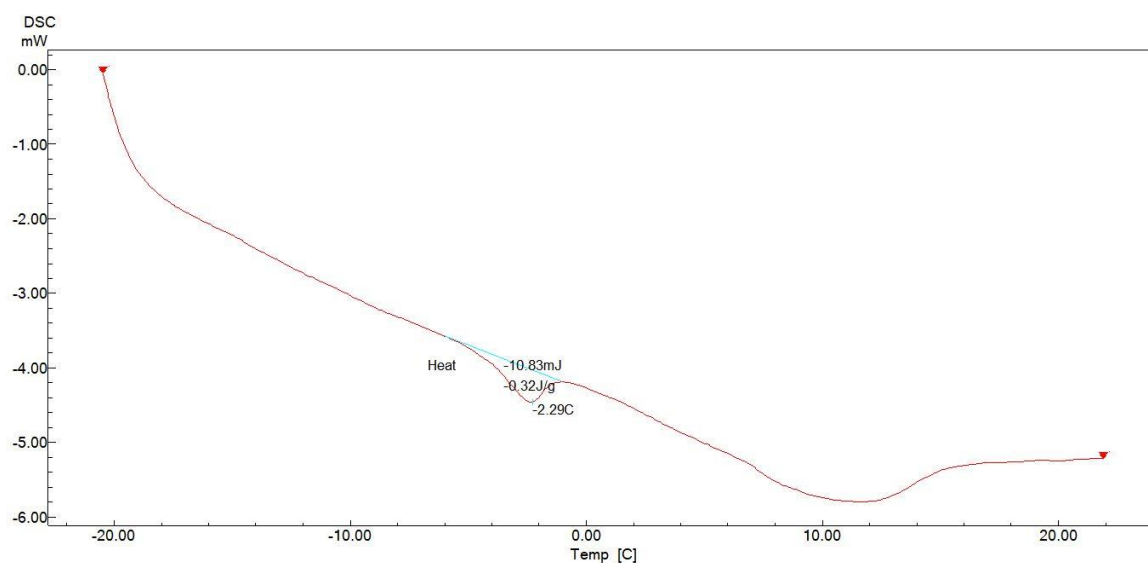


Figura 123. Entalpia de fusão do NAMMF-AG10.

A entalpia do NaMMF-AG10 é conhecida por meio da Fig. 123 e vale 0,32 J/g, com a fusão principiada em torno de -4°C e pico na temperatura de $-2,29^{\circ}\text{C}$. Relativamente ao MMF, a redução no valor da entalpia é de 99,6% para o NaMMF-AG10.

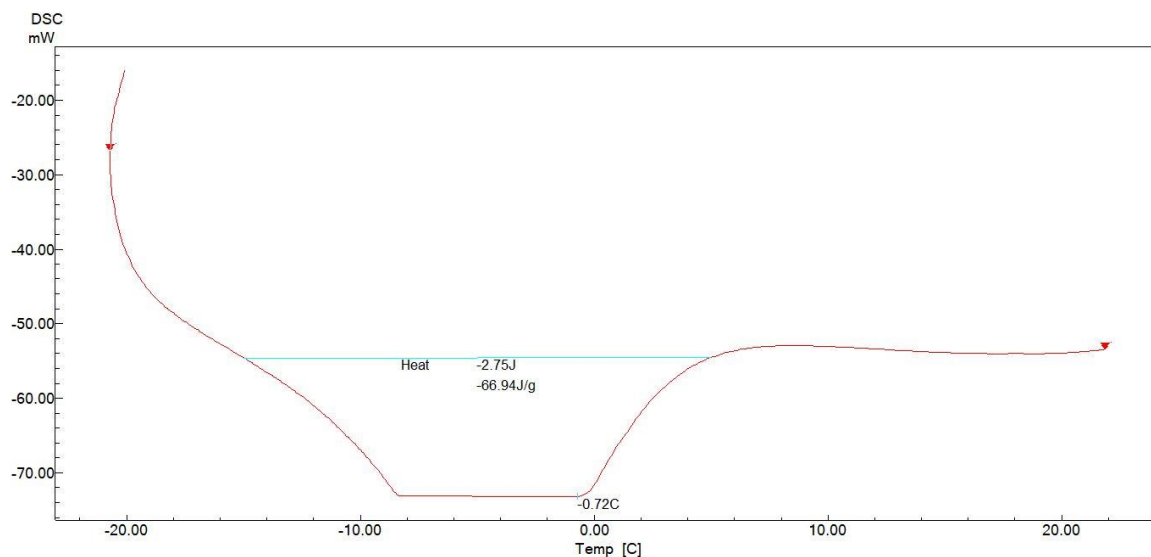


Figura 124. Entalpia de fusão do NAMMF-AG11.

A figura 124 expressa o valor de entalpia, para o NAMMF-AG11, em -66,94 J/g, com a fusão iniciando em torno de $-8,5^{\circ}\text{C}$ e pico em $-0,72^{\circ}\text{C}$. A redução no valor da entalpia foi de 27,0 % comparativamente ao MMF.

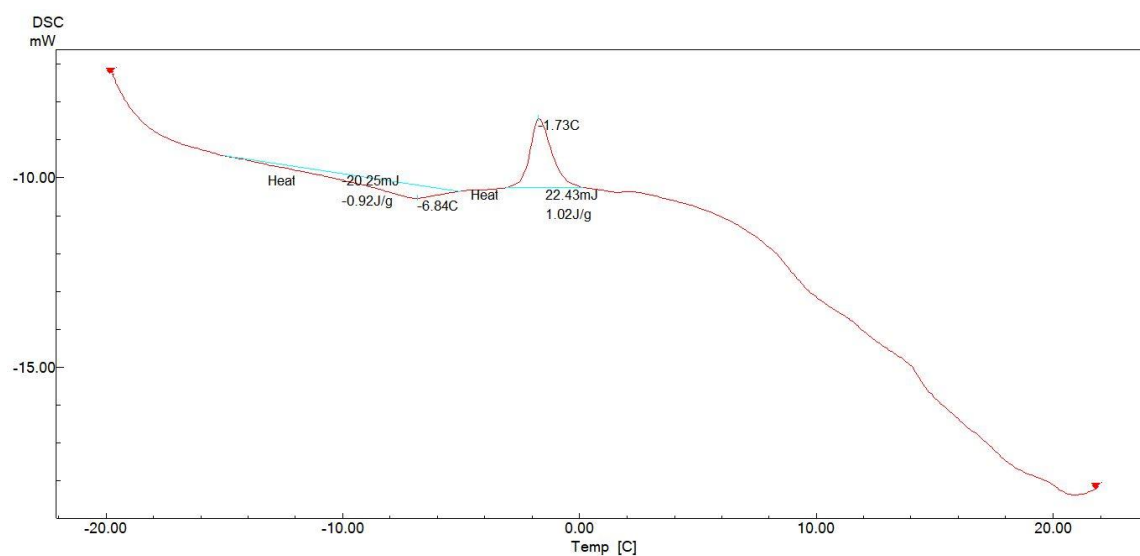


Figura 125. Entalpia de fusão do NAMMF-AG12.

A figura 125 expõe o valor da entalpia em -0,92 J/g para o NaMMF-AG12, com a fusão iniciando em torno de -10°C e pico em -6,84 °C. A entalpia do NaMMF-AG12 reduziu, em referência ao MMF, em 98,77%. Vale destacar o pico exotérmico, presente na temperatura de -1,73 °C, indicativo do processo de recristalização do material.

Em todos os NaMMF funcionalizados com ácidos evidencia-se uma redução no valor da entalpia, e como dantes mencionado, o incremento das nanopartículas no material de mudança de fase contribui para essa diminuição (AMARAL *et al.*, 2017; KIBRIA *et al.*, 2015).

5.5.3 Comparativos entre as entalpias

A Tabela 24 mostra um quadro comparativo no valor da entalpia de cada NaMMF em relação ao MMF base. Os percentuais são obtidos ao se comparar a entalpia do MMF (água + glicerol), indicada na curva proveniente do ensaio DSC, região do pico endotérmico, com o indicado em cada curva DSC.

Tabela 24. Efeito global no valor da entalpia dos NaMMF.

NaMMF AG1	NaMMF AG2	NaMMF AG3	NaMMF AG4	NaMMF AG5	NaMMF AG6
-	-	-	-99,9%	-	-82,4%
NaMMF AG7	NaMMF AG8	NaMMF AG9	NaMMF AG10	NaMMF AG11	NaMMF AG12
-18,8%	-15,6%	-1,73%	-99,6%	-27,0 %	-98,77%

Depreende-se da Tab. 24 que, em todos os NaMMF, com valores aferidos, ocorreu redução na entalpia, representada por um sinal negativo. Os MMF aditivados com nanomaterial funcionalizados com quitosana obteve maior perda da energia térmica em relação aos ácidos.

A menor redução aconteceu para o NaMMF-AG9 com 75% de NTCPM e 25% de OG, com concentração de 0,03 g/l e funcionalizados com ácidos, -1,73%. As piores reduções na entalpia são observadas no NaMMF-AG4 (-99,9%) e NaMMF-AG10 (-99,6%), ambos com 100% de NTCPM, concentração de 0,06 g/l, funcionalizados com quitosana e ácidos, respectivamente.

Os NaMMF com 0,06 g/l de densidade proporcionaram uma maior diminuição na

entalpia, portanto, quanto maior a concentração (g/l) de NP inseridas, menor o valor dessa propriedade nos materiais de mudança de fase.

Constata-se, portanto, que a diminuição na entalpia é mais agravada quanto maior for a concentração/densidade de NP, situação encontrada em (LI, 2013; AMARAL *et al.*, 2017; EANEEST JEBASINGH; VALAN ARASU, 2020b; XIONG; ZHENG; SHAH, 2020).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Esta pesquisa confirma a hipótese investigativa: a adição de nanomateriais, NTCPM e OG, no material de mudança de fase, água mais glicerol, contribuiu para uma recuperação no valor da condutividade térmica de 35,15%, NaMMF-AG1 e 14,24% NaMMF-AG2, quando comparada a água, uma vez que o glicerol adicionado ocasiona uma redução global da condutividade térmica de 3,30%. Os nanomateriais atuaram elevando o valor dessa propriedade térmica.

Entre as principais conclusões destacam-se:

1. A densidade aumenta com a adição de nanomateriais, em relação ao PCM. Entre as frações de nanopartículas uma tendência é observada, os maiores valores dessa propriedade são presentes nos NaMMF com 100% de NTCPM em sua composição, independente da funcionalização e da concentração mássica (g/l).
2. A viscosidade dinâmica cresce à medida que a temperatura diminui em todos os NaMMF. Os NaMMF funcionalizados com ácidos indicam um valor, ligeiramente superior ao MMG, dessa propriedade em comparação com os funcionalizados com quitosana. Em termos da concentração de nanomaterial adicionado (0,03 g/l e 0,06 g/l) um menor valor da viscosidade dinâmica é encontrado na fração de 0,06 g/l.
3. A quitosana inserida ao NTCPM promove uma redução no valor da viscosidade dinâmica em paralelo ao MMF.
4. A miscibilidade das NTCPM em meio aquoso é obtida com êxito por meio da funcionalização, tanto por quitosana quanto por ácidos.

5. Os processos de funcionalização por quitosana ou ácido permitiram a dispersão das NTCPM em meio aquoso. Quando comparada quais dos métodos melhor contribuem para a recuperação da condutividade térmica, destacam-se os NaMMF funcionalizados com quitosana.
6. Em relação a estabilidade as nanopartículas tendem, no espaço de 30 min a 1 hora, independentemente do tipo de funcionalização, a depositar-se no fundo do recipiente que as contém.
7. A fração de nanopartículas 0,06 g/l (o dobro de 0,03 g/l) não resultou em incremento significativo no valor da condutividade térmica.
8. O valor da condutividade térmica diminui à proporção que a temperatura diminui, efeito observado em todos os NaMMF.
9. Os NaMMF funcionalizados com quitosana indicaram maiores valores da condutividade térmica, em termos comparativos, aos funcionalizados com ácidos.
10. Entre os NaMMF desenvolvidos, o NaMMF-AG1 (0,03 g/l, 100% de NTCPM) é o que melhor apresentou valores globais, 1,16%, isto é, ao se considerar as temperaturas avaliadas, da condutividade térmica, seguido do NaMMF-AG2, 0,47%.
11. Apesar das nanopartículas estarem inseridas no MMF, quando tendem a aglomerar-se, um incremento na condutividade térmica global não é percebido pelo material de mudança de fase.
12. A inserção de NTCPM e OG diminui o valor da entalpia de fusão, em relação ao MMF, fato observado em todos os NaMMF.
13. MMF funcionalizados com quitosana apresentaram as maiores reduções no valor da entalpia, em comparação com os funcionalizados com ácidos.
14. Quanto maior a concentração de NP no MMF, maior será a redução da entalpia nos NaMMF.
15. Nos NaMMF funcionalizados com quitosana, alguns valores da entalpia não foram obtidos pelo ensaio DSC, pois a temperatura de fusão do NaMMF estimada, provavelmente, é inferior ao valor esperado, -5°C. Portanto, depreende-se que a quitosana contribui para uma diminuição do ponto de fusão do MMF.
16. A menor redução da entalpia ocorreu para os nanomateriais funcionalizadas com ácidos e com concentração de 0,03 g/l. O menor valor dessa propriedade, -1,73%, é indicado pelo NeMMF-AG9 (75% de NTCPM e 25% de OG).

Como recomendações para trabalhos futuros propõe-se:

1. Usar nanomateriais adquiridos aos fabricantes já funcionalizados.
2. Investigar a solução de quitosana quanto ao uso da redução do atrito em aplicações tribológicas;
3. Reduzir da faixa de temperatura dos NaMMF funcionalizados com quitosana nos ensaios com DSC, objetivando a descoberta do ponto de fusão/solidificação bem como da entalpia de fusão;
4. Medir as propriedades termofísicas de um MMF com solução de quitosana e água destilada, sem a presença de anticongelante e nanomateriais.
5. Investigar, das propriedades termofísicas, após repetidos ciclos (entre 100 e 1000) de fusão/solidificação;
6. Comparar, frente aos fabricantes de MMF que possuem NaMMF similares, a viabilidade comercial frente ao NaMMF-AG1 e NaMMG-AG3.
7. Realizar a medição da condutividade térmica por meio de outras técnicas e confrontar os resultados;
8. Aferir a estabilidade dos nanomateriais inseridos no MMF com outra técnica e comparar os resultados.

REFERÊNCIAS

- _____. Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. Glicerina. Isofar. Disponível em: < <https://isofar.com.br/wp-content/uploads/2021/FISPQ%20Glicerina,%20PA%20ACS%20Ref%200220.pdf> >. Acesso em: 20 Jan. 2022.
- A. Hafner, T. S. Nordtvedt, I. Rumpf, Energy saving potential in freezing applications by applying cold thermal energy storage with solid carbon dioxide, *Procedia Food Science* 1 (2011) 448–454.
- Abdollahi N, Rahimi M. Potential of water natural circulation coupled with nanoenhanced PCM for PV module cooling. *Renew Energy* 2020;147:302–9.
- ABDOLMALEKI, L.; SADRAMELI, S. M.; PIRVARAM, A. Application of environmental friendly and eutectic phase change materials for the efficiency enhancement of household freezers. *Renewable Energy*, v. 145, p. 233–241, 2020.
- ABNT NBR NM ISO 1:1997, Temperatura padrão de referencia para medições industriais de comprimento, 1997.
- 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, 2018.
- AHMED, M.; MEADE, O.; MEDINA, M. A. Reducing heat transfer across the insulated walls of refrigerated truck trailers by the application of phase change materials. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 3, p. 383–392, 2010.
- AL GHOSSEIN, R. M.; HOSSAIN, M. S.; KHODADADI, J. M. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based silver nanostructure-enhanced phase change materials for thermal energy storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 107, p. 697–711, 2017.
- Alizadeh M, Hosseinzadeh K, Ganji D. Investigating the effects of hybrid nanoparticles on solid-

- liquid phase change process in a Y-shaped fin-assisted LHTESS by means of FEM. *J Mol Liq* 2019;287:110931.
- ALMEIDA, Igor Marcel Gomes. Análise tribo-termodinâmica da aplicação de nanopartículas de Al_2O_3 como aditivo lubrificante em compressor hermético de refrigeração. 2015. 178f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- Al-Waeli AH, Sopian K, Yousif JH, Kazem HA, Boland J, Chaichan MT. Artificial neural network modeling and analysis of photovoltaic/thermal system based on the experimental study. *Energy Convers Manage* 2019;186:368–79.
- ALZUWAID, F. A. et al. The novel use of phase change materials in an open type refrigerated display cabinet: A theoretical investigation. *Applied Energy*, v. 180, p. 76–85, 2016.
- ALZUWAID, F. et al. The novel use of phase change materials in a refrigerated display cabinet: An experimental investigation. *Applied Thermal Engineering*, v. 75, p. 770–778, 2015.
- AMARAL, C. et al. Phase change materials and carbon nanostructures for thermal energy storage: A literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, n. January, p. 1212–1228, 2017.
- ANANDAKUMAR, J.; PAJANIRADJA KICHENA, K. Improving Performance of vapour compression refrigeration system by using PCM in evaporator. *Jcps*, v. 10, n. 4, p. 1599–1602, 2017.
- ANTONNIKOVA, A. et al. An experimental study of the dynamics of ascent of the bubble system in the presence of a surfactant. *MATEC Web of Conferences*, v. 194, p. 01002, 21 ago. 2018.
- AZEVEDO, V. F. Análise termo-reológica de nanolubrificantes para compressores de refrigeração aditivados com nanotubos de carbono. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016, 146 p.
- AZZOUZ, K. et al. Improving the energy efficiency of a vapor compression system using a phase change material. ... *Change Material and ...*, n. June, p. 1–11, 2005.
- AZZOUZ, K.; LEDUCQ, D.; GOBIN, D. Enhancing the performance of household refrigerators with latent heat storage: An experimental investigation. *International Journal of Refrigeration*, v. 32, n. 7, p. 1634–1644, 2009.
- BAHIRAEI, F.; FARTAJ, A.; NAZRI, G. A. Experimental and numerical investigation on the performance of carbon-based nanoenhanced phase change materials for thermal management

- applications. *Energy Conversion and Management*, v. 153, n. September, p. 115–128, 2017.
- Banubakode, G. D., & Deshmukh, S. (2017) Improvement in COP of Domestic Refrigerator Using Phase Change Material. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, Vol. 4, Issue 8, 102-105. DOI10.17148/IARJSET.2017.4814
- BARBI, S. et al. Phase Change Material Evolution in Thermal Energy Storage Systems for the Building Sector, with a Focus on Ground-Coupled Heat Pumps. *Polymers*, v. 14, n. 3, 2022.
- BARBOSA JÚNIOR, Cleiton Rubens Formiga. Estudo experimental de nanofluido hídrico Al_2O_3 -MWCTNs/POE. 2018. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- BARRENECHE, C. et al. Influence of nanoparticle morphology and its dispersion ability regarding thermal properties of water used as phase change material. *Applied Thermal Engineering*, v. 128, p. 121–126, 2018.
- BEEK, M. V; JONG, H. D. Reducing Display Bottle Cooler Energy Consumption Using PCM as Active Thermal Storage. *Purdue Conferences*, n. Figure 1, p. 1–10, 2014.
- Belusko M, Sheoran S, Bruno F. Effectiveness of direct contact PCM thermal storage with a gas as the heat transfer fluid. *Appl Energy* 2015;137:748–57.
- BEN-ABDALLAH, R. et al. Experimental investigation of the use of PCM in an open display cabinet for energy management purposes. *Energy Conversion and Management*, v. 198, n. May, p. 111909, 2019.
- BERDJA, M. et al. Novel approach to optimize the dimensions of phase change material thermal storage heat exchanger in refrigeration systems. *International Journal of Energy Research*, v. 43, n. 1, p. 231–242, 2019.
- BISTA, S. et al. Performance improvement and energy consumption reduction in refrigeration systems using phase change material (PCM). *Applied Thermal Engineering*, v. 142, n. July, p. 723–735, 2018.
- BIOESTAT: software para cálculos estatísticos. Versão 5.3. Belém: Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, 2022. Disponível em:
<<https://www.mamiraua.org.br/downloads/programas/>>. Acesso em: 9 ago. 2022.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regulamento Técnico que fixa a identidade e as características de qualidade que deve apresentar o peixe congelado. Instrução Normativa nº 21, de maio de novembro de 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regulamento Técnico que fixa a identidade e os requisitos de qualidade que devem apresentar o camarão fresco, o camarão resfriado, o camarão congelado, o camarão descongelado, o camarão parcialmente cozido e o camarão cozido. Instrução Normativa nº 23, de 20 de agosto de 2019.

Brasil. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO. Regulamento técnico da qualidade para refrigeradores e assemelhados. Portaria n.º 577, de 18 de novembro de 2015.

CABEZA, L. F. et al. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 3, p. 1675–1695, 2011.

CCEE - Câmara de Comercialização de Energia Elétrica. Balanço de Geração e Consumo de 2021. Disponível em:
<https://www.ccee.org.br/documents/80415/919444/Balan%C3%A7o_2021_2020.pdf/195996eb-102f-ce75-7a45-e14dd4a11863>. Acesso em: 15 Fev. 2022.

ÇENGEL, Yunus A.; GHAJAR, Afshin J. Transferência de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática, 4ª Edição. Porto Alegre, RS: Editora McGrawHill, 2012.

CHAN, A. L. S. et al. Performance evaluation of district cooling plant with ice storage. *Energy*, v. 31, n. 14, p. 2750–2762, 2006.

CHANDRASEKARAN, P. et al. Enhanced heat transfer characteristics of water based copper oxide nanofluid PCM (phase change material) in a spherical capsule during solidification for energy efficient cool thermal storage system. *Energy*, v. 72, p. 636–642, 2014.

CHIGNELL, J. F.; LIU, H. Biohydrogen Production From Glycerol in Microbial Electrolysis Cells and Prospects for Energy Recovery From Biodiesel Wastes. *ASME 2011 International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC 2011*, v. 1, p. 693–701, 14 set. 2011.

CHOW, L. C.; ZHONG, J. K.; BEAM, J. E. Thermal conductivity enhancement for phase change storage media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 23, n. 1, p. 91–100, 1996.

COFRÉ-TOLEDO, J. et al. Evaluation of an integrated household refrigerator evaporator with two eutectic phase-change materials. *International Journal of Refrigeration*, v. 93, p. 29–37, 2018.

COLLA, L. et al. Nano-PCMs for enhanced energy storage and passive cooling applications. *Applied Thermal Engineering*, v. 110, p. 584–589, 2017.

- COLUCCI, J. A. Hydrogen Production Using Autothermal Reforming of Biodiesel and Other Hydrocarbons for Fuel Cell Applications. *International Solar Energy Conference*, p. 483–484, 2 out. 2008.
- CORONADO, C. R. et al. Ecological efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering*, v. 63, n. 1, p. 97–104, 5 fev. 2014.
- D’ALESSANDRO, B.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Gas Turbines CHP for Bioethanol and Biodiesel Production Without Waste Streams. *Proceedings of the ASME Turbo Expo*, v. 1, p. 691–700, 3 maio 2012.
- DE OLIVEIRA, R.L. Síntese e caracterização de nanofluidos para aplicação em sistemas térmicos Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Uberlândia, 2018, 250 p.
- DSILVA WINFRED RUFUSS, D. et al. Effects of nanoparticle-enhanced phase change material (NPCM) on solar still productivity. *Journal of Cleaner Production*, v. 192, p. 9–29, 2018.
- E. Oró, A. De Gracia, L. F. Cabeza, Active phase change material package for thermal protection of ice cream containers, *International Journal of Refrigeration* 36 (2013) 102–109.
- EANEST JEBASINGH, B.; VALAN ARASU, A. A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications. *Energy Storage Materials*, v. 24, n. July 2019, p. 52–74, 2020.
- EBADI, S. et al. Geometry and nanoparticle loading effects on the bio-based nano-PCM filled cylindrical thermal energy storage system. *Applied Thermal Engineering*, v. 141, n. September 2017, p. 724–740, 2018.
- ELAREM, R. et al. Performance analysis of a household refrigerator integrating a PCM heat exchanger. *Applied Thermal Engineering*, v. 125, p. 1320–1333, 2017.
- ELIAS, C. N.; STATHOPOULOS, V. N. A comprehensive review of recent advances in materials aspects of phase change materials in thermal energy storage. *Energy Procedia*, v. 161, p. 385–394, 2019.
- EZAN, M. A. et al. A numerical study on the usage of phase change material (PCM) to prolong compressor off period in a beverage cooler. *Energy Conversion and Management*, v. 142, p. 95–106, 2017.
- FAN, L. W. et al. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy*,

- v. 110, p. 163–172, 2013.
- FAN, L. W. et al. Heat transfer during melting of graphene-based composite phase change materials heated from below. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 79, p. 94–104, 2014.
- FAN, L. W. et al. Unconstrained melting heat transfer in a spherical container revisited in the presence of nano-enhanced phase change materials (NaMMF). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 95, p. 1057–1069, 2016.
- FANG, X. et al. Increased thermal conductivity of eicosane-based composite phase change materials in the presence of graphene nanoplatelets. *Energy and Fuels*, v. 27, n. 7, p. 4041–4047, 2013.
- FANG, X. et al. Thermal energy storage performance of paraffin-based composite phase change materials filled with hexagonal boron nitride nanosheets. *Energy Conversion and Management*, v. 80, p. 103–109, 2014.
- FIDORRA, N. et al. Analysis of cold thermal energy storage concepts in CO₂ refrigeration systems. 12th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, Édimbourg, United Kingdom, 2016.
- FIDORRA, N. et al. Low temperature heat storages in CO₂ supermarket refrigeration systems. 24th IIR Refrigeration Congress of Refrigeration. IIF/IIR, Yokohama, Japan, 2015.
- GEETE, P.; SINGH, H. P.; SOMANI, S. K. Performance analysis by Implementation of Microencapsulated PCM in Domestic Refrigerator : A novel Approach. *International Journal of Applied Engineering Research*, v. 13, n. 19, p. 14365–14371, 2018.
- GEPPERT, J.; STAMMINGER, R. Analysis of effecting factors on domestic refrigerators' energy consumption in use. *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 794–800, 2013.
- GIN, B.; FARID, M. M. The use of PCM panels to improve storage condition of frozen food. *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 2, p. 372–376, 2010.
- GIN, B.; FARID, M. M.; BANSAL, P. K. Effect of door opening and defrost cycle on a freezer with phase change panels. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 12, p. 2698–2706, 2010.
- GIN, B.; FARID, M. M.; BANSAL, P. Modeling of phase change material implemented into cold storage application. *HVAC and R Research*, v. 17, n. 3, p. 257–267, 2011.
- GUO, X. et al. Study on Upgrading and Further Usage of Glycerol from Waste Water. *Advanced*

- Materials Research, v. 383–390, p. 4511–4515, 2012.
- H. Selvnnes, A. Hafner, H. Kauko, Cold thermal storage integration in a large industrial refrigeration system, in: Proceedings of the 13th IIR Gustav Lorentzen Conference, Valencia, 2018, International Institute of Refrigeration, 2018.
- HAGHIGHAT SHOAR, F. et al. Different scenarios of glycerin conversion to combustible products and their effects on compression ignition engine as fuel additive: a review. <http://www-tandfonline.ez139.periodicos.capes.gov.br/action/authorSubmission?journalCode=tcfm20&page=instructions>, v. 15, n. 1, p. 1191–1228, 2021.
- HAMILTON, R. L. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, v. 1, n. 3, p. 187–191, 1962.
- Harikrishnan S, Kalaiselvam S. Preparation and thermal characteristics of CuO– oleic acid nanofluids as a phase change material. Thermochim Acta 2012;533:46–55.
- HARIKRISHNAN, S. et al. Improved performance of a newly prepared nano-enhanced phase change material for solar energy storage. Journal of Mechanical Science and Technology, v. 31, n. 10, p. 4903–4910, 2017.
- HARISH, S. et al. Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets. Applied Thermal Engineering, v. 80, n. April 2018, p. 205–211, 2015.
- HE, Q. et al. Experimental study on thermophysical properties of nanofluids as phase-change material (PCM) in low temperature cool storage. Energy Conversion and Management, v. 64, p. 199–205, 2012.
- HEERUP. C., T. GREEN, T. Load shifting by ice storage in retail CO₂ systems. 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, Hangzhou, China, 2014.
- HO, C. J.; GAO, J. Y. Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material. International Communications in Heat and Mass Transfer, v. 36, n. 5, p. 467–470, 2009.
- HOANG, H. M. et al. Heat transfer study of submicro-encapsulated PCM plate for food packaging application. International Journal of Refrigeration, v. 52, p. 151–160, 2015.
- HOLANDA, Elisângela Bezerra das Neves. Nanotubos de carbono funcionalizados e imobilizados em fibras de soja: avaliação da citotoxicidade, adesão celular e potencial aplicação biomédica.

2017. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- HOLANDA, R.A.. Avaliação experimental de nanolubrificante híbridocomposto de Al_2O_3 e grafite. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018, 126 p.
- HOSEINI RAHDAR, M.; EMAMZADEH, A.; ATAELI, A. A comparative study on PCM and ice thermal energy storage tank for air-conditioning systems in office buildings. *Applied Thermal Engineering*, v. 96, p. 391–399, 2016.
- Hosseinzadeh K, Alizadeh M, Tavakoli M, Ganji D. Investigation of phase change material solidification process in a LHTESS in the presence of fins with variable thickness and hybrid nanoparticles. *Appl Therm Eng* 2019;152:706–17
- IMRAN HOSSEN KHAN, M.; AFROZ, H. M. M. Effect of phase change material on compressor on-off cycling of a household refrigerator. *Science and Technology for the Built Environment*, v. 21, n. 4, p. 462–468, 2015.
- INCROPERA, P. F.; DEWITT P. D.; BERGMAN L.T.; LAVINE A. S; Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 6ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- JEON, J. et al. High thermal performance composite PCMs loading xGnP for application to building using radiant floor heating system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 101, p. 51–56, 2012.
- JIA, L.; CHEN, Y.; MO, S. Solid-liquid phase transition of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 59, n. 1, p. 29–34, 2013.
- JOKIEL, M. et al. Dynamic modelling of a refrigerated cabinet with integrated phase change material thermal storage. *Refrigeration Science and Technology*, v. 2019- August, p. 3403–3410, 2019.
- KARAIPEKLI, A. et al. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes. *Energy Conversion and Management*, v. 134, p. 373–381, 2017.
- KHAN, I et al. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 908-93, 2019.
- KHAN, I. H.; AFROZ, H. M. M.; KARIM, M. A. Effect of PCM on temperature fluctuation during the door opening of a household refrigerator. *International Journal of Green Energy*, v. 14, n.

- 4, p. 379–384, 2017.
- KHAN, I. H.; AFROZ, H. M. M.; RAHMAN, M. Enhancement of Higher Evaporating Temperature of Household Refrigerator Using Phase Change Material. v. 2013, n. July 2015, p. 1–3, 2013.
- KHAN, M. I. H. Conventional Refrigeration Systems Using Phase Change Material: A Review. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, v. 24, n. 3, p. 1–16, 2016.
- KHAN, M. I. H., & AFROZ, H. M. M. (2013). Experimental Investigation of Performance Improvement of Household Refrigerator Using Phase Change Material. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, 21(04), 1350029.
<https://doi.org/10.1142/s2010132513500296>
- KHAN, M. I. H.; AFROZ, H. M. M. Diminution of temperature fluctuation inside the cabin of a household refrigerator using phase change material. *International Journal of Recent advances in Mechical Engineering (IJMECH)*, v. 3, n. 1, p. 43–52, 2014.
- KHAN, M. I. H.; AFROZ, H. M. M. Experimental Investigation of Performance Improvement of Household Refrigerator Using Phase Change Material. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, v. 21, n. 04, p. 1350029, 2013.
- KIBRIA, M. A. et al. A review on thermophysical properties of nanoparticle dispersed phase change materials. *Energy Conversion and Management*, v. 95, p. 69–89, maio 2015.
- KIM, D. et al. Structure and thermal properties of octadecane/expanded graphite composites as shape-stabilized phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 95, p. 735–741, 2016.
- KIM, J.; JU, Y. S. On-chip characterization of the transport properties of liquids using microfluidic channel-based Brownian microscopy. *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, p. 587–590, 2008.
- KUMARESAN, V.; VELRAJ, R.; DAS, S. K. The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification. *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung*, v. 48, n. 8, p. 1345–1355, 2012.
- LI, B. et al. Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid-graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material. *Chemical Engineering Journal*, v. 215–216, p. 819–826, 2013.
- LI, M. A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity. *Applied*

- Energy, v. 106, p. 25–30, 2013.
- LI, Y. et al. A review on development of nanofluid preparation and characterization. Powder Technology, v. 196, n. 2, p. 89–101, 2009.
- LIN, S. C.; AL-KAYIEM, H. H. Evaluation of copper nanoparticles - Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage. Solar Energy, v. 132, p. 267–278, 2016.
- LIN, Y. C. et al. Biodiesel production assisted by 4-allyl-4-methylmorpholin-4-ium bromine ionic liquid and a microwave heating system. Applied Thermal Engineering, v. 61, n. 2, p. 570–576, 3 nov. 2013.
- LIU, D. Y.; CHANG, W. R.; LIN, J. Y. Performance comparison with effect of door opening on variable and fixed frequency refrigerators/freezers. Applied Thermal Engineering, v. 24, n. 14–15, p. 2281–2292, 2004.
- LIU, L. et al. Experimental studies on the terminal velocity of air bubbles in water and glycerol aqueous solution. Experimental Thermal and Fluid Science, v. 78, p. 254–265, 1 nov. 2016.
- LIU, Z. et al. Étude Sur La Performance D’Un Réfrigérateur Domestique Refroidi Par Air Utilisant Des Matériaux À Changement De Phase Pour L’Entreposage Frigorifique. International Journal of Refrigeration, v. 79, p. 130–142, 2017.
- LU, Y. L. et al. Experimental study of heat transfer intensification by using a novel combined shelf in food refrigerated display cabinets (Experimental study of a novel cabinets). Applied Thermal Engineering, v. 30, n. 2–3, p. 85–91, 2010.
- MAĐERIĆ, D.; PAVKOVIĆ, B.; LENIĆ, K. An experimental research on energy efficiency of a beverage cooler with the latent heat storage. Applied Thermal Engineering, v. 148, p. 270–277, 2019.
- MAHBUBUL, I. M.; SAIDUR, R.; AMALINA, M. A. Latest developments on the viscosity of nanofluids. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 55, n. 4, p. 874–885, 2012.
- MAHIAN, O. et al. Recent advances in modeling and simulation of nanofluid flows-Part I: Fundamentals and theory. Physics Reports, v. 790, p. 1–48, 2019.
- MARQUES, A. C. et al. Novel design and performance enhancement of domestic refrigerators with thermal storage. Applied Thermal Engineering, v. 63, n. 2, p. 511–519, 2014.
- MARQUES, A. C. et al. Theoretical modelling and experimental investigation of a thermal energy storage refrigerator. Energy, v. 55, p. 457–465, 2013.
- MASTANI JOYBARI, M. et al. Heat and cold storage using phase change materials in domestic

- refrigeration systems: The state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, v. 106, p. 111–124, 2015.
- MASUDA, T.; TAGO, T.; YOSHIKAWA, T. Conversion of Inedible Biomass Wastes as Alternative Petroleum-Related Chemicals Using Iron Oxide Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, v. 625, p. 311–314, 2014.
- MEDEIROS, P. S. G.; BARBOSA, C. R. F.; FONTES, F. D. A. O. Propriedades Termofísicas De Fluidos Secundários a base de Álcool Para Termoacumulação. *Holos*, v. 4, p. 74, 2010.
- MEDEIROS, Pedro Samuel Gomes. Development and Characterization of Ternary Solutions Glycerol-Propylene Glycol-Water like Secondary Coolant Fluid. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- MEHRALI, M. et al. Preparation and characterization of palmitic acid/graphene nanoplatelets composite with remarkable thermal conductivity as a novel shape-stabilized phase change material. *Applied Thermal Engineering*, v. 61, n. 2, p. 633–640, nov. 2013b.
- MEHRALI, M. et al. Preparation of nitrogen-doped graphene/palmitic acid shape stabilized composite phase change material with remarkable thermal properties for thermal energy storage. *Applied Energy*, v. 135, p. 339–349, 2014.
- MEHRALI, M. et al. Shape-stabilized phase change materials with high thermal conductivity based on paraffin/graphene oxide composite. *Energy Conversion and Management*, v. 67, p. 275–282, 2013a.
- MENG, X. et al. Preparation and thermal properties of fatty acids/NTCs composite as shape-stabilized phase change materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, n. 1, p. 377–384, 2013.
- Mills A, Farid M, Selman JR, Al-Hallaj S. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. *Appl Therm Eng* 2006;26:1652–61
- MILLS, A. et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. *Applied Thermal Engineering*, v. 26, n. 14–15, p. 1652–1661, 2006.
- MONDIEIG, D. et al. Protection of temperature sensitive biomedical products using molecular alloys as phase change material. *Transfusion and Apheresis Science*, v. 28, n. 2, p. 143–148, 2003.
- MORITA, Y. et al. A computational chemistry approach for friction reduction of automotive

- engines: <http://dx.doi.org/10.1177/1468087413488882>, v. 15, n. 4, p. 399–405, 11 fev. 2014.
- MU, C. et al. Effect of two-dimensional graphene oxide on the phase change stability of carbon nanotubes and their application for thermal energy storage. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 21, n. 2, 2019.
- NEMATPOUR KESHTALI, A.; SHEIKHOLESAMI, M. Nanoparticle enhanced PCM applications for intensification of thermal performance in building: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 274, p. 516–533, 2019.
- NIYAJ, D. S.; SAPALI, S. N. Performance Evaluation of a Domestic Refrigerator with a Thermal Storage Arrangement Using Propane as a Refrigerant. *Energy Procedia*, v. 109, n. March, p. 34–39, 2017.
- NIŽETIĆ, S. et al. Nano-enhanced phase change materials and fluids in energy applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 129, n. June, 2020.
- NOURANI, M. et al. Thermal behavior of paraffin-nano-Al₂O₃ stabilized by sodium stearyl lactylate as a stable phase change material with high thermal conductivity. *Renewable Energy*, v. 88, p. 474–482, 2016.
- OMARA, A. A. M.; MOHAMMEDALI, A. A. M. Thermal management and performance enhancement of domestic refrigerators and freezers via phase change materials: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 66, p. 102522, 2020.
- ONYEJEKWE, D. C. Cold storage using eutectic mixture of NaCl/H₂O: An application to photovoltaic compressor vapour freezers. *Solar & Wind Technology*, v. 6, n. 1, p. 11–18, jan. 1989.
- ORÓ, E.; DE GRACIA, A.; CABEZA, L. F. Active phase change material package for thermal protection of ice cream containers. *International Journal of Refrigeration*, v. 36, n. 1, p. 102–109, 2013.
- PARAMESHWARAN, R.; JAYAVEL, R.; KALAISELVAM, S. Study on thermal properties of organic ester phase-change material embedded with silver nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 114, n. 2, p. 845–858, 2013.
- PARSAZADEH, M.; DUAN, X. Numerical and statistical study on melting of nanoparticle enhanced phase change material in a shell-and-tube thermal energy storage system. *Applied Thermal Engineering*, v. 111, p. 950–960, jan. 2017.
- PICKETT, D.; DEPCIK, C.; STAGG-WILLIAMS, S. Use of the glycerin by-product from

- biodiesel production for power generation. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 140, n. 10, 1 out. 2018.
- PICKETT, D. K.; DEPCIK, C. D. Combustion of Reformed Propane as Segue to Glycerin Reforming. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE), v. 6 A, 2 abr. 2014.
- PRAVEEN, B.; SURESH, S. Experimental study on heat transfer performance of neopentyl glycol/CuO composite solid-solid PCM in TES based heat sink. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 21, n. 5, p. 1086–1094, 2018.
- PUTRA, N. et al. Characterization of the thermal stability of RT 22 HC/graphene using a thermal cycle method based on thermoelectric methods. *Applied Thermal Engineering*, v. 124, p. 62–70, 2017.
- RATHOD, M. K. Phase Change Materials and Their Applications. *Phase Change Materials and Their Applications*, 2018.
- RODRIGUES, Luanda Kívia de Oliveira. Síntese de caracterização de nanolubrificante de Licuri de gado. 2018. 105f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- SÁ, Christiane Siqueira de Azevedo. Desenvolvimento de um material têxtil termosensível com micro/nanocápsulas imobilizadas em fibras regeneradas. 2015. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- SAFARI, A. et al. A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, n. November 2015, p. 905–919, 2017.
- ŞAHAN, N.; FOIS, M.; PAKSOY, H. Improving thermal conductivity phase change materials - A study of paraffin nanomagnetite composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 137, p. 61–67, 2015.
- SAJID, M.U. e ALI, H.M. Thermal conductivity of hybrid nanofluids: A critical review. *Internacional journal of heat and mass transfer*. V. 126, 211-234, (2018).
- SALYAN, S.; SURESH, S. Study of thermo-physical properties and cycling stability of D-Mannitol-copper oxide nanocomposites as phase change materials. *Journal of Energy Storage*, v. 15, p. 245–255, 2018.

- SAMI, S.; ETESAMI, N. Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO₂ nanoparticles after thermal cycles for energy storage. *Applied Thermal Engineering*, v. 124, p. 346–352, 2017.
- SARBU, I.; SEBARCHIEVICI, C. A comprehensive review of thermal energy storage. *Sustainability (Switzerland)*, v. 10, n. 1, 2018.
- SARI, A.; KARAIPEKLI, A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering*, v. 27, n. 8–9, p. 1271–1277, 2007.
- SecCool: software para cálculo de propriedades termofísicas de fluidos refrigerantes secundários. Versão 1.3.3. Dinamarca:IPU, 2020. Disponível em: <<https://www.ipu.dk/products/seccool/>>. Acesso em: 9 ago. 2022.
- SELVNES, H. et al. Review on cold thermal energy storage applied to refrigeration systems using phase change materials. *Thermal Science and Engineering Progress*, p. 100807, 2020.
- SELVNES, H.; HAFNER, A.; KAUKO, H. Cold thermal energy storage integration in a large industrial refrigeration system. *Refrigeration Science and Technology*, v. 2018- June, p. 1231–1238, 2018.
- SELVNES, H.; HAFNER, A.; KAUKO, H. Design of a cold thermal energy storage unit for industrial applications using CO₂ as refrigerant. *Refrigeration Science and Technology*, v. 2019- August, p. 1879–1886, 2019.
- SEVAULT, A. et al. A novel PCM accumulator for refrigerated display cabinet: Design and CFD simulations. *Refrigeration Science and Technology*, v. 2018-May, n. March, p. 43–49, 2018.
- SHAO, X. F. et al. Solidification behavior of hybrid TiO₂ nanofluids containing nanotubes and nanoplatelets for cold thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, v. 117, p. 427–436, 2017.
- SHARMA, A. et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 2, p. 318–345, 2009.
- SHARMA, R. K. et al. Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂ composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM). *Applied Thermal Engineering*, v. 99, p. 1254–1262, 2016.
- SIDIK, N. A. C. et al. Performance enhancement of cold thermal energy storage system using nanofluid phase change materials: A review. *International Communications in Heat and Mass*

- Transfer, v. 94, n. 1, p. 85–95, 2018.
- SINCERO, Arcadio P.; SINCERO, Gregoria A. *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- SONNENREIN, G. et al. Copolymer-bound phase change materials for household refrigerating appliances: experimental investigation of power consumption, temperature distribution and demand side management potential. *International Journal of Refrigeration*, v. 60, n. July 2015, p. 166–173, 2015.
- SONNENREIN, G. et al. Improving the performance of household refrigerating appliances through the integration of phase change materials in the context of the new global refrigerator standard IEC 62552:2015. *International Journal of Refrigeration*, v. 119, p. 448–456, 2020.
- SOUSA, Eduardo Henrique Viana de. *Obtenção e caracterização de nanolubrificantes utilizados em refrigeração aditivados com nanopartículas de Índio (In)*. 2017. 197f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- SREETHAWONG, T. et al. Optimized production of copper nanostructures with high yields for efficient use as thermal conductivity-enhancing pcm dopant. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 10, p. 3417–3423, 2014.
- SUSHOBHAN, B. R.; KAR, S. P. Thermal Modeling of Melting of Nano based Phase Change Material for Improvement of Thermal Energy Storage. *Energy Procedia*, v. 109, n. March 2017, p. 385–392, 2017.
- TK, G., & Raj, V. (2018). Use of phase change material (PCM) for the improvement of thermal performance of cold storage. *MOJ Current Research & Reviews*, 1(2), 49–61.
<https://doi.org/10.15406/mojcrr.2018.01.00010>
- TK, G.; RAJ, V. Use of phase change material (PCM) for the improvement of thermal performance of cold storage. *MOJ Current Research & Reviews*, v. 1, n. 2, p. 49–61, 2018.
- TORREGROSA-JAIME, B. et al. Experimental analysis of a paraffin-based cold storage tank. *International Journal of Refrigeration*, v. 36, n. 6, p. 1632–1640, 2013.
- TULAPURKAR, C. et al. Phase change materials For domestic refrigerators to improve food quality and prolong compressor off time. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, p. Paper 1044, 2010.
- VAJC, V. et al. Saturated and subcooled pool boiling heat transfer in mixtures of water and

- glycerin. <https://doi-org.ez139.periodicos.capes.gov.br/10.1080/08916152.2022.2027574>, 2022.
- VAJJHA, R. S.; DAS, D. K.; NAMBURU, P. K. Numerical study of fluid dynamic and heat transfer performance of Al₂O₃ and CuO nanofluids in the flat tubes of a radiator. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 31, n. 4, p. 613–621, 2010.
- VILLALBA, P.; SAN-JUAN-VERGARA, H.; SANJUAN, M. Modeling and dynamic control of a bioreactor for glycerin conversion to 1, 3 propanediol. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings*, v. 2, p. 401–405, 2010.
- VISEK, M. et al. Advanced sequential dual evaporator domestic refrigerator/freezer: System energy optimization. *International Journal of Refrigeration*, v. 43, p. 71–79, 2014.
- WANG, C. et al. Evaluation on Performance of a Phase Change Material Based Cold Storage House. *Energy Procedia*, v. 105, p. 3947–3952, 1 maio 2017a.
- WANG, F. et al. Graphite nanoparticles-dispersed paraffin/water emulsion with enhanced thermal-physical property and photo-thermal performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 147, p. 101–107, 2016.
- WANG, F. et al. Highly stable graphite nanoparticle-dispersed phase change emulsions with little supercooling and high thermal conductivity for cold energy storage. *Applied Energy*, v. 188, p. 97–106, 2017b.
- WANG, F. et al. The novel use of phase change materials in refrigeration plant. Part 1: Experimental investigation. *Applied Thermal Engineering*, v. 27, n. 17–18, p. 2893–2901, 2007.
- WANG, J. et al. Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers. *Solar Energy*, v. 84, n. 2, p. 339–344, 2010a.
- WANG, J. et al. PW based phase change nanocomposites containing γ -Al₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 102, n. 2, p. 709–713, 2010b.
- WANG, J.; XIE, H.; XIN, Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*, v. 488, n. 1–2, p. 39–42, 2009.
- WARZOHA, R. J.; WEIGAND, R. M.; FLEISCHER, A. S. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material embedded with herringbone style graphite nanofibers. *Applied Energy*, v. 137, p. 716–725, 2015.
- WU, X. H. et al. Experimental investigation of the performance of cool storage shelf for vertical

- open refrigerated display cabinet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 110, p. 789–795, 2017.
- XIA, L.; ZHANG, P.; WANG, R. Z. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material. *Carbon*, v. 48, n. 9, p. 2538–2548, 2010.
- XIA, Y. et al. Synthesis of three-dimensional graphene aerogel encapsulated n-octadecane for enhancing phase-change behavior and thermal conductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 29, p. 15191–15199, 2017.
- XIANG, J.; DRZAL, L. T. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, n. 7, p. 1811–1818, 2011.
- XIONG, T.; ZHENG, L.; SHAH, K. W. Nano-enhanced phase change materials (NaMMFs): A review of numerical simulations. *Applied Thermal Engineering*, v. 178, n. February, p. 115492, 2020.
- YADAV, A. et al. A review on thermophysical properties of nanoparticle-enhanced phase change materials for thermal energy storage. *Springer Proceedings in Physics*, v. 178, p. 37–47, 2017a.
- YADAV, A. et al. Thermal properties of nano-graphite-embedded magnesium chloride hexahydrate phase change composites. *Energy and Environment*, v. 28, n. 7, p. 651–660, 2017b.
- YANG, J. et al. Air-dried, high-density graphene hybrid aerogels for phase change composites with exceptional thermal conductivity and shape stability. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 46, p. 18067–18074, 2016.
- YANG, T. et al. Study on the application of latent heat cold storage in a refrigerated warehouse. *Energy Procedia*, v. 142, p. 3546–3552, dez. 2017.
- YANG, Y. et al. The experimental exploration of nano-Si₃N₄/paraffin on thermal behavior of phase change materials. *Thermochimica Acta*, v. 597, p. 101–106, 2014.
- YU, S. et al. Bio-based PCM/carbon nanomaterials composites with enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 120, n. PART B, p. 549–554, 2014.
- YUSUFOGLU, Y. et al. Improving performance of household refrigerators by incorporating phase change materials. *International Journal of Refrigeration*, v. 57, p. 173–185, 2015.
- ZAHMATKESH, I. et al. Effect of nanoparticle shape on the performance of thermal systems

- utilizing nanofluids: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 321, p. 114430, 2021.
- ZENG, J. L. et al. Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 101, n. 1, p. 385–389, 2010.
- ZENG, Y. et al. An experimental investigation of melting of nanoparticle-enhanced phase change materials (NaMMFs) in a bottom-heated vertical cylindrical cavity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 66, p. 111–117, 2013.
- ZHANG, L. et al. Thermal and electrical conductivity enhancement of graphite nanoplatelets on form-stable polyethylene glycol/polymethyl methacrylate composite phase change materials. *Energy*, v. 39, n. 1, p. 294–302, 2012.
- ZHANG, M. et al. Research on refrigerant optimization and characteristic parameters based on thermoelectric refrigeration cooling garment. *Applied Thermal Engineering*, v. 212, p. 118606, 25 jul. 2022.
- ZHANG, Z.; FANG, X. Study on paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material. *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 3, p. 303–310, 2006.
- ZHONG, Y. et al. Heat transfer enhancement of paraffin wax using compressed expanded natural graphite for thermal energy storage. *Carbon*, v. 48, n. 1, p. 300–304, 2

APÊNDICES

Estatística Descritiva (Condutividade Térmica)

Tabela 25. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do MMF.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,568	0,556	0,552	0,536	0,537
Máximo	0,571	0,574	0,554	0,549	0,541
Amplitude Total	0,003	0,018	0,002	0,013	0,004
Mediana	0,571	0,559	0,553	0,541	0,539
Média Aritmética	0,570	0,563	0,553	0,542	0,539
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,002	0,010	0,001	0,007	0,002
Erro Padrão	0,001	0,006	0,001	0,004	0,001
Coeficiente de Variação	0,30%	1,71%	0,18%	1,21%	0,37%

Tabela 26. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG1.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5820	0,5560	0,5520	0,5430	0,5380
Máximo	0,6040	0,5680	0,5640	0,5490	0,5420
Amplitude Total	0,0220	0,0120	0,0120	0,0060	0,0040
Mediana	0,6040	0,5570	0,5560	0,5480	0,5410
Média Aritmética	0,5967	0,5603	0,5573	0,5467	0,5403
Variância	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0127	0,0067	0,0061	0,0032	0,0021
Erro Padrão	0,0073	0,0038	0,0035	0,0019	0,0012
Coeficiente de Variação	2,13%	1,19%	1,10%	0,59%	0,39%

Tabela 27. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG2.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5670	0,5660	0,5600	0,5480	0,5370
Máximo	0,5710	0,5680	0,5610	0,5550	0,5400
Amplitude Total	0,0040	0,0060	0,0010	0,0070	0,0030
Mediana	0,5670	0,5640	0,5600	0,5520	0,5400
Média Aritmética	0,5683	0,5633	0,5603	0,5517	0,5390
Variância	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0023	0,0031	0,0006	0,0035	0,0017
Erro Padrão	0,0013	0,0018	0,0003	0,0020	0,0010
Coeficiente de Variação	0,41%	0,54%	0,10%	0,64%	0,32%

Tabela 28. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG3

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5640	0,5500	0,5270	0,5400	0,5400
Máximo	0,5800	0,5580	0,5520	0,5460	0,5430
Amplitude Total	0,0160	0,0080	0,0250	0,0060	0,0030
Mediana	0,5740	0,5560	0,5490	0,5420	0,5420
Média Aritmética	0,5727	0,5547	0,5427	0,5427	0,5417
Variância	0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0081	0,0042	0,0137	0,0031	0,0015
Erro Padrão	0,0047	0,0024	0,0079	0,0018	0,0009
Coeficiente de Variação	1,41%	0,75%	2,52%	0,56%	0,28%

Tabela 29. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG4.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5440	0,5260	0,5300	0,5340	0,5290
Máximo	0,5490	0,5360	0,5360	0,5360	0,5310
Amplitude Total	0,0050	0,0100	0,0060	0,0020	0,0020
Mediana	0,5460	0,5360	0,5340	0,5360	0,5300
Média Aritmética	0,5463	0,5327	0,5333	0,5353	0,5300
Variância	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0025	0,0058	0,0031	0,0012	0,0010
Erro Padrão	0,0015	0,0033	0,0018	0,0007	0,0006
Coeficiente de Variação	0,46%	1,08%	0,57%	0,22%	0,19%

Tabela 30. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG5.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5650	0,5540	0,5510	0,5340	0,5340
Máximo	0,5790	0,5560	0,5560	0,5470	0,5380
Amplitude Total	0,0140	0,0020	0,0050	0,0130	0,0040
Mediana	0,5660	0,5550	0,5560	0,5430	0,5360
Média Aritmética	0,5700	0,5550	0,5543	0,5413	0,5360
Variância	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0078	0,0010	0,0029	0,0067	0,0020
Erro Padrão	0,0045	0,0006	0,0017	0,0038	0,0012
Coefficiente de Variação	1,37%	0,18%	0,52%	1,23%	0,37%

Tabela 31. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG6.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5530	0,5510	0,5420	0,5440	0,5330
Máximo	0,5650	0,5700	0,5570	0,5490	0,5380
Amplitude Total	0,0120	0,0190	0,0150	0,0050	0,0050
Mediana	0,5580	0,5520	0,5470	0,5460	0,5360
Média Aritmética	0,5587	0,5577	0,5487	0,5463	0,5357
Variância	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0060	0,0107	0,0076	0,0025	0,0025
Erro Padrão	0,0035	0,0062	0,0044	0,0015	0,0015
Coefficiente de Variação	1,08%	0,92%	1,39%	0,46%	0,47%

Tabela 32. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG7.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5440	0,5360	0,5310	0,5250	0,5240
Máximo	0,5530	0,5430	0,5350	0,5270	0,5250
Amplitude Total	0,0090	0,0070	0,0040	0,0020	0,0010
Mediana	0,5500	0,5390	0,5330	0,5260	0,5250
Média Aritmética	0,5490	0,5393	0,5330	0,5260	0,5247
Variância	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0046	0,0035	0,0020	0,0010	0,0006
Erro Padrão	0,0026	0,0020	0,0012	0,0006	0,0003
Coefficiente de Variação	0,83%	0,65%	0,38%	0,19%	0,11%

Tabela 33. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG8.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5800	0,5630	0,5510	0,5330	0,5280
Máximo	0,5870	0,5730	0,5540	0,5360	0,5310
Amplitude Total	0,0070	0,0100	0,0030	0,0030	0,0030
Mediana	0,5830	0,5630	0,5540	0,5350	0,5310
Média Aritmética	0,5833	0,5663	0,5530	0,5347	0,5300
Variância	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0035	0,0058	0,0017	0,0015	0,0017
Erro Padrão	0,0020	0,0033	0,0010	0,0009	0,0010
Coefficiente de Variação	0,60%	1,02%	0,31%	0,29%	0,33%

Tabela 34. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG9.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5310	0,5210	0,5230	0,5150	0,5060
Máximo	0,5570	0,5420	0,5280	0,5240	0,5100
Amplitude Total	0,0260	0,0210	0,0050	0,0090	0,0040
Mediana	0,5480	0,5320	0,5260	0,5230	0,5090
Média Aritmética	0,5453	0,5317	0,5257	0,5207	0,5083
Variância	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0132	0,0105	0,0025	0,0049	0,0021
Erro Padrão	0,0076	0,0061	0,0015	0,0028	0,0012
Coefficiente de Variação	2,42%	1,98%	0,48%	0,95%	0,41%

Tabela 35. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG10.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	5	5	5	3
Mínimo	0,5220	0,5160	0,5150	0,5140	0,5160
Máximo	0,5270	0,5280	0,5340	0,5200	0,5190
Amplitude Total	0,0050	0,0120	0,0190	0,0060	0,0030
Mediana	0,5240	0,5190	0,5220	0,5170	0,5190
Média Aritmética	0,5243	0,5206	0,5222	0,5176	0,5180
Variância	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0025	0,0045	0,0072	0,0025	0,0017
Erro Padrão	0,0015	0,0020	0,0032	0,0011	0,0010
Coefficiente de Variação	0,48%	0,87%	1,38%	0,48%	0,33%

Tabela 36. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG11.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	4	5	4	3
Mínimo	0,5520	0,5320	0,5250	0,5250	0,5190
Máximo	0,5560	0,5540	0,5540	0,5330	0,5250
Amplitude Total	00040	,0220	0,0290	0,0080	0,0060
Mediana	0,5560	0,5400	0,5370	0,5260	0,5190
Média Aritmética	0,5547	0,5415	0,5394	0,5275	0,5210
Variância	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0023	00092	0,0132	0,0038	0,0035
Erro Padrão	0,0013	0,0046	0,0059	0,0019	00020
Coefficiente de Variação	0,42%	1,70%	2,44%	0,72%	0,66%

Tabela 37. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG12.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Mínimo	0,5480	0,5440	0,5360	0,5270	0,5190
Máximo	0,5590	0,5520	0,5390	0,5330	0,5220
Amplitude Total	0,0110	0,0080	0,0030	0,0060	0,0030
Mediana	0,5510	0,5450	0,5370	0,5290	0,5220
Média Aritmética	0,5527	0,5470	0,5373	0,5297	0,5210
Variância	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Desvio Padrão	0,0057	0,0044	0,0015	0,0031	0,0017
Erro Padrão	0,0033	0,0025	0,0009	0,0018	0,0010
Coefficiente de Variação	1,03%	0,80%	0,28%	0,58%	0,33%

Estatística Descritiva (Viscosidade Dinâmica)

Tabela 38. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do MMF.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,144	2,410	2,860	3,370	4,030
Máximo	2,150	2,420	2,870	3,370	4,040
Amplitude Total	0,006	0,010	0,010	0,000	0,010
Mediana	2,150	2,420	2,870	3,370	4,030
Média Aritmética	2,149	2,417	2,868	3,370	4,033
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,002	0,005	0,004	0,000	0,005
Erro Padrão	0,001	0,002	0,001	0,000	0,002
Coefficiente de Variação	0,09%	0,20%	0,15%	0,00%	0,12%

Tabela 39. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG1.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,150	2,450	2,840	3,340	3,920
Máximo	2,150	2,450	2,840	3,340	3,920
Amplitude Total	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mediana	2,150	2,450	2,840	3,340	3,920
Média Aritmética	2,150	2,450	2,840	3,340	3,920
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Erro Padrão	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Coefficiente de Variação	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

Tabela 40. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG2.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,110	2,380	2,810	3,280	3,950
Máximo	2,110	2,380	2,822	3,290	3,960
Amplitude Total	0,000	0,000	0,012	0,010	0,010
Mediana	2,110	2,380	2,810	3,280	3,950
Média Aritmética	2,110	2,380	2,814	3,283	3,952
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,000	0,005	0,005	0,004
Erro Padrão	0,000	0,000	0,002	0,002	0,001
Coefficiente de Variação	0,00%	0,00%	0,19%	0,15%	0,11%

Tabela 41. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG3.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,150	2,450	2,820	3,300	3,900
Máximo	2,150	2,450	2,830	3,310	3,900
Amplitude Total	0,000	0,000	0,010	0,010	0,000
Mediana	2,150	2,450	2,825	3,300	3,900
Média Aritmética	2,150	2,450	2,825	3,301	3,900
Variância	0000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,000	0,005	0,003	0,000
Erro Padrão	0,000	0,000	0,002	0,001	0000
Coefficiente de Variação	0,00%	0,00%	0,19%	0,10%	0,00%

Tabela 42. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG4.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,120	2,410	2,770	3,250	3,900
Máximo	2,140	2,410	2,780	3,250	3,900
Amplitude Total	0,020	0,000	0,010	0,000	0,000
Mediana	2,140	2,410	2,770	3,250	3,900
Média Aritmética	2,132	2,410	2,772	3,250	3,900
Variância	0000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,010	0,000	0,004	0,000	0,000
Erro Padrão	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000
Coefficiente de Variação	0,48%	0,00%	0,15%	0,00%	0,00%

Tabela 43. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG5.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,080	2,330	2,690	3,180	3,800
Máximo	2,080	2,330	2,700	3,180	3,800
Amplitude Total	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000
Mediana	2,080	2,330	2,690	3,180	3,800
Média Aritmética	2,080	2,330	2,692	3,180	3,800
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000
Erro Padrão	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Coefficiente de Variação	0,00%	0,00%	0,16%	0,00%	0,00%

Tabela 44. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG6.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,030	2,350	2,700	3,160	3,730
Máximo	2,040	2,350	2,700	3,170	3,740
Amplitude Total	0,010	0,000	0,000	0,010	0,010
Mediana	2,030	2,350	2,700	3,170	3,740
Média Aritmética	2,031	2,350	2,700	3,167	3,736
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,003	0,000	0,000	0,005	0,005
Erro Padrão	0,001	0,000	0,000	0,002	0,002
Coefficiente de Variação	0,16%	0,00%	0,00%	0,15%	0,14%

Tabela 45. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG7.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,230	2,540	2,980	3,540	4,240
Máximo	2,230	2,540	2,980	3,540	4,250
Amplitude Total	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010
Mediana	2,230	2,540	2,980	3,540	4,250
Média Aritmética	2,230	2,540	2,980	3,540	4,248
Variância	,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Erro Padrão	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Coefficiente de Variação	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,10%

Tabela 46. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG8.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,220	2,540	2,960	3,500	4,180
Máximo	2,230	2,560	2,980	3,520	4,180
Amplitude Total	0,010	0,020	0,020	0,020	0,000
Mediana	2,220	2,560	2,960	3,510	4,180
Média Aritmética	2,221	2,556	2,962	3,510	4,180
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,003	0,008	0,006	0,011	0,000
Erro Padrão	0,001	0,003	0,002	0,003	0,000
Coefficiente de Variação	0,14%	0,33%	0,21%	0,30%	0,00%

Tabela 47. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica do NaMMF-AG9.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2.150	2.440	2.830	3.340	4.000
Máximo	2.150	2.440	2.830	3.350	4.000
Amplitude Total	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000
Mediana	2.150	2.440	2.830	3.350	4.000
Média Aritmética	2.1500	2.440	2.830	3.346	4.000
Variância	2.1500	0.000	0.000	0.000	0.000
Desvio Padrão	0.0000	0.000	0.000	0.005	0.000
Erro Padrão	2.150	0.000	0.000	0.002	0.000
Coefficiente de Variação	0.000	0.00%	0.00%	0.15%	0.00%

Tabela 48. Análise estatística descritiva da viscosidade dinâmica NaMMF-AG10.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,170	2,460	2,870	3,370	4,060
Máximo	2,170	2470	2,870	3,380	4,060
Amplitude Total	0,000	0,010	0,000	0,010	0,000
Mediana	2,170	2460	2,870	3,370	4,060
Média Aritmética	2,170	2,461	2,870	3,372	4,060
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,003	0,000	0,004	0,000
Erro Padrão	0,000	0001	0,000	0,001	0,000
Coefficiente de Variação	0,00%	0,13%	0,00%	0,13%	0,00%

Tabela 49. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG11.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,040	2,270	2,650	3,120	3,730
Máximo	2,050	2,288	2,650	3,120	3,740
Amplitude Total	0,010	0,018	0,000	0,000	0,010
Mediana	2,040	2,280	2,650	3,120	3,740
Média Aritmética	2,041	2,280	2,650	3,120	3,737
Variância	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão	0,003	0,006	0,000	0,000	0,005
Erro Padrão	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002
Coefficiente de Variação	0,15%	0,26%	0,00%	0,00%	0,13%

Tabela 50. Análise estatística descritiva da condutividade térmica do NaMMF-AG12.

	15°C	10°C	5°C	0°C	-5°C
Tamanho da amostra	10	10	10	10	10
Mínimo	2,140	2,440	2,840	3,360	4,041
Máximo	2,140	2,440	2840	3,370	4,041
Amplitude Total	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000
Mediana	2,140	2,440	2,840	3,360	4,041
Média Aritmética	2140	24400	2,8400	3,362	4,041
Variância	0,000	2,4400	2,8400	0000	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,0000	0,0000	0,004	0,000
Erro Padrão	0,000	2,440	2,840	0,001	0,000
Coeficiente de Variação	0,00%	0000	0,000	0,13%	0,00%

Os valores apresentados da análise estatística foram calculados com auxílio do software BioEstat 5.3.