

Nuno Miguel Dias Vitorino

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS COM
MUDANÇA DE FASE EM SISTEMAS DE
ACUMULAÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA



Instituto Politécnico de Viana do Castelo
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

2009

Nuno Miguel Dias Vitorino

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS COM MUDANÇA DE FASE EM SISTEMAS DE ACUMULAÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Cerâmica, realizada sob a orientação científica do Doutor João Carlos de Castro Abrantes, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo, e co-orientação do Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.



Instituto Politécnico de Viana de Castelo
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

2009

Júri

Presidente: Prof. Doutor Carlos Manuel da Silva Rodrigues

Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do
Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Vogais: Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor Vítor Manuel da Silva Leal

Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Agradecimentos

A obtenção do grau de mestre requer que o Aluno não só tenha confiança no trabalho que está a desenvolver mas também que acredite mais do que qualquer outro no sucesso do projecto que tem em mãos. Estes dois factores são insuficientes para o sucesso do trabalho desenvolvido. Há toda uma série de circunstâncias proporcionadas por todos aqueles que rodeiam o Aluno, que sem elas Ele muito dificilmente chegaria ao fim da luta.

Com base nisto, tenho de dirigir agradecimentos muito especiais a três pessoas. Começo pelo Prof. João Abrantes, não só pela excepcional proposta que me fez mudar de vida, mas também pelo tempo e empenho que me dedicou no início deste projecto. Como não podia deixar de ser, tenho também de deixar um comentário especial ao Prof. Jorge Frade por ter confiado no meu trabalho, mas principalmente pelo que me ensinou nos últimos meses relativamente à análise crítica que se deve ter sobre os resultados.

Por último, quero deixar carinho especial à Sónia, ela foi um pilar muito importante nos últimos tempos, sempre paciente e compreensiva em muitos momentos. Deu-me um grande apoio do início ao fim projecto. Muito obrigado Sónia.

Tenho ainda de agradecer a bolsa de estudo que me foi concedida no âmbito do Projecto MatSILC-STREP033410, e à Bosch/Vulcano pelo interesse demonstrado pelo tema.

Resumo

Actualmente a sociedade depara-se com a necessidade de utilização racional e eficiente da energia. O armazenamento de calor ou de frio é uma das bases de muitos estudos e desenvolvimentos, incluindo a utilização de materiais com mudança de fase (PCMs – Phase Change Materials) (Zalba, Marin et al. 2003). O presente trabalho incide na avaliação da utilização de PCMs em aplicações de regulação térmica.

Foi desenvolvido um método de diferenças finitas para descrever a transferência de calor com mudança de fase, admitindo geometria planar. O método inclui uma transformação matemática de fronteiras móveis e apresenta estabilidade sem restrições e excelente convergência. O confronto com soluções analíticas existentes para casos particulares também demonstrou a precisão deste método de diferenças finitas.

As soluções do método de diferenças finitas serviram de base para demonstrar as condições de aplicabilidade de modelos de transferência de calor em regime quase estacionário, cuja simplicidade permite a análise de configurações muito mais complexas. Em particular, foram desenvolvidos códigos numéricos para descrever fenómenos de regulação térmica por acumulação de calor em PCMs, sob a acção de um fluxo de água quente, e posterior descarga de calor para um fluxo de água fria. Dedicou-se especial atenção aos tempos de resposta, relacionados com requisitos de elevadas potências de carga/descarga.

Para tentar dar resposta ao problema enunciado foram analisadas as respostas de duas configurações alternativas. O primeiro conceito consistiu num reservatório rodeado por uma camada de PCM, responsável pela acumulação de calor em períodos normais de funcionamento do sistema e posterior descarga de calor para um fluxo temporário de água fria, quando o sistema é novamente posto em funcionamento. Os tempos de resposta deste conceito são desadequados para efeitos de regulação térmica. O segundo conceito consiste num reservatório parcialmente preenchido por esferas de PCM encapsulado. Neste caso, os tempos de resposta podem tornar possível a regulação térmica, dependendo da optimização das propriedades do PCM e do tamanho das respectivas cápsulas.

Palavras Chave: Materiais com Mudança de Fase (PCMs); Transferência de Calor com fronteiras móveis; Métodos numéricos; Tempo de resposta; Critérios de qualidade.

Abstract

Modern societies are urged to develop systems and concepts for efficient and rational use of energy. Many studies and developments are based on heat or cold storage, including prospective applications of phase change materials (PCMs), (Zalba, Marin et al. 2003). The present work is dedicated to assess the applicability of PCM materials for thermal regulation in hot water systems.

One developed a finite difference method to describe heat transfer processes with phase change, assuming planar geometry. The method includes mathematical transformation of this moving boundary problem, and shows unrestricted stability and excellent convergence. One also used analytical solutions available for particular cases, to demonstrate the high accuracy of our finite difference method.

Finite difference solutions were then used to determine conditions when heat transference with phase change may be described by a quasi steady state regime; this assumption is usually much simpler and will allow analysis of much more complex geometries and system concepts. Quasi steady state approximations were then used to develop computing codes to describe thermal regulation based on heat storage in PCM materials, under a flux of hot water, and then discharge to a temporary flux of cold water. Emphasis was given to response times, as imposed by requirements of relatively high power densities upon charging/discharging.

One based our study on two alternative configurations. The first concept corresponds to one water reservoir surrounded by a PCM layer, which stores heat transferred from running hot water system, and then discharges heat to temporarily cold water. The second concept is based on partially filling the water reservoir with PCM spherical which will store heat in contact with hot water and then release heat to incoming cold water. This concept may fulfil the requirements of thermal regulation with short response times, depending on optimization of PCM properties and size of PCM capsules.

Keywords: Phase change materials; heat transfer with moving boundaries, Numerical methods; Response times; Quality criteria.

Índice

Lista de Símbolos	VIII
Símbolos Gregos	IX
Lista de Grandezas	X
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Armazenamento de calor em PCMs	1
1.2 Classificação.....	3
1.3 Propriedades Termofísicas	5
1.4 Estabilidade dos PCMs e corrosão de materiais de encapsulamento ou reservatório.....	5
1.5 Transferência de calor envolvendo mudança de fase	6
1.6 Encapsulamento dos PCMs	10
Capítulo 2: Soluções Numéricas e Validação de Soluções Quase Estacionárias	11
2.1 Avaliação da cinética de solidificação de PCMs em Paredes planas	11
2.1.1 Transferência de Calor na camada de PCM sólido.....	11
2.1.2 Transferência de Calor da parede para a água	14
2.2 Soluções Numéricas	14
2.2.1 Imobilização das fronteiras móveis e análise dimensional	15
2.2.2 Estabilidade e Convergência.....	17
2.2.3 Cinética de Solidificação com Controlo Misto.....	20
2.2.4 Validade de soluções quase-estacionárias	22
Capítulo 3: Soluções Quase Estacionários para aplicações representativas	25
3.1 Resposta Transiente num Reservatório Cilíndrico	28
3.1.1 Formulação do problema durante a solidificação de PCM.....	28

3.1.2	Formulação do problema quando há fusão de PCM	30
3.2	Resposta Transiente num Reservatório Cilíndrico com encapsulamento esférico de PCM	33
3.2.1	Formulação do problema quando há solidificação de PCM	34
3.2.2	Formulação do problema quando à fusão do PCM	38
Capítulo 4:	Critérios de qualidade para a selecção de PCMs.....	43
Capítulo 5:	Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros.....	45
Bibliografia	49
Anexos	A - 1
	Anexo A: Imobilização das fronteiras móveis	A - 2
	Anexo B: Soluções numéricas.....	A - 4

Lista de Símbolos

- A_{ext} – Área externa de cada esfera de PCM encapsulado
- c_p – Capacidade térmica mássica do PCM
- c_{pw} – Capacidade térmica mássica da água
- C_{un} – Custo unitário do PCM
- $f_{esferas}$ - Fração do volume do reservatório que é ocupado por esferas
- g – Aceleração da gravidade
- h – Coeficiente de transferência de calor entre o PCM e a parede exterior
- h_p – Coeficiente de transferência de calor da parede exterior para a água
- h_{Total} – Coeficiente global de transferência de calor entre o PCM e a água
- k – Condutividade térmica do PCM
- k_{ef} – Condutividade térmica efectiva através do PCM líquido
- k_f – Condutividade térmica da água
- k_w – Condutividade térmica do material da parede do reservatório
- L – Espessura da parede do reservatório
- L_C – Comprimento do reservatório cilíndrico
- L_L – Espessura da camada de PCM líquido
- n – Número de esferas
- Nu_D – Número de Nusselt
- Pr – Número de Prandtl
- Q_w – Caudal mássico de água
- Ra_L – Número de Rayleigh
- Ra_s^* - Número de Rayleigh modificado
- Re – Número de Reynolds
- r – Distância radial da fronteira sólido/líquido
- R_i - Raio interno do reservatório
- R_e - Raio externo do reservatório
- R_c – Raio das cápsulas
- T – Temperatura da água à saída do reservatório
- t - tempo
- T_c – Temperatura mínima de entrada da água no reservatório

T_f – Temperatura de fusão do PCM
 u – Velocidade da água no interior do reservatório
 V_w – Volume de água no reservatório
 X – Espessura da camada de PCM sólido
 X_{max} – Espessura máxima da camada de PCM sólido
 x – distância entre a parede interna do reservatório e um ponto no PCM solidificado

Símbolos gregos

α – Difusividade térmica do PCM
 α_w – Difusividade térmica do material da parede
 β – Constante de velocidade
 β_T – Coeficiente de expansão térmica
 $\delta\tau$ – incremento adimensional de tempo
 ΔT_{ext} – Diferença de temperatura entre a parede exterior da esfera e a água
 ΔT_{Parede} – Diferença de temperatura entre a parede interna e a externa
 δw – Incremento adimensional de espaço no PCM
 δz – Incremento adimensional de espaço na parede do reservatório
 λ – Calor latente de fusão do PCM
 μ – Viscosidade cinemática do PCM
 μ_w – Viscosidade cinemática da água
 ρ – Massa específica do PCM
 ρ_e – Densidade energética do PCM
 ρ_f – Densidade da água
 ρ_w – Densidade do material da parede do reservatório
 ν – Viscosidade dinâmica

Lista de Grandezas

$k_w^* = k_w/k$ – Contribuição da condutividade térmica na parede do reservatório, relativamente à condutividade do PCM ;

$w = x/X(t)$ – Distância de um ponto à parede do reservatório, relativamente à distância da fronteira sólido/líquido à parede do reservatório;

$z = x/X_{max}$ – Distância de um ponto à parede do reservatório, relativamente à distância máxima da fronteira sólido/líquido à parede do reservatório;

$\phi = c_p \Delta T / \lambda$ – Contribuição do calor específico do PCM relativamente ao calor latente;

$\alpha^* = \alpha_w / \alpha$ – Contribuição da difusividade térmica na parede do reservatório, relativamente à difusividade térmica do PCM;

$\theta = (T - T_c) / \Delta T$ – Diferença entre a temperatura da água e a temperatura mínima da água à entrada, relativamente à diferença entre a temperatura de fusão do PCM e a temperatura mínima de água à entrada;

$\tau = t\alpha / X_{max}^2$ – Tempo adimensional que traduz a facilidade com que a temperatura do material é uniformizada;

$\xi = X / X_{max}$ – Fração da camada de PCM que está solidificado;

$L^* = L / X_{max}$ – Espessura da parede do reservatório de PCM relativamente à espessura máxima de PCM.

$h^* = X_{max} h / k$ – Contribuição da transferência de calor por convecção relativamente à contribuição da transferência de calor por condução.

Capítulo 1: Introdução

Nos dias de hoje, é difícil passar um dia sem que a comunicação social aborde temas relacionados com energia, combustíveis, desperdícios energéticos, etc. Esta divulgação é importante para sensibilizar os decisores e o público em geral para a utilização racional da energia. Para além disto, assiste-se a uma aposta crescente no desenvolvimento de novas tecnologias de conversão de energia com o objectivo de melhorar a eficiência dos sistemas energéticos existentes. O presente trabalho incide em sistemas de armazenamento de energia térmica recorrendo a materiais com mudança de fase, geralmente identificados com notação inglesa, PCMs (*Phase Change Materials*).

Os sistemas de armazenamento de energia térmica (TES - Thermal Energy Storage) podem ser baseados no calor específico do material, no calor latente do material ou na combinação de ambos. No caso de armazenamento de energia com base no calor específico, a energia armazenada é proporcional à temperatura do material, enquanto que a energia armazenada na forma de calor latente está associada a mudanças de fase que ocorrem no material, sem alteração significativa de temperatura.

As mudanças de fase sólido-gás e líquido-gás têm valores mais elevados de calor latente, contudo, não são muito estudadas para armazenamento de energia devido a grandes expansões, que tornam os sistemas muito volumosos e complexos. As transições sólido-líquido são as mais atractivas porque possibilitam elevada densidade de energia (por unidade de massa ou de volume) armazenada na forma de calor latente de fusão, sem excessivas variações de volume, a temperatura constante ou com pequena variação de temperatura. As transições sólido-sólido não são muito atractivas devido à baixa quantidade de energia associada à transição.

1.1 Armazenamento de calor em PCMs

Os sistemas de armazenamento de energia térmica utilizando PCMs têm vindo a ser estudados ao longo dos últimos 25 anos, nos campos indicados na Fig.1 (Zalba, Marin et al. 2003). Estes estudos incidiram sobre uma grande variedade de materiais com potencial para serem usados como PCMs, incluindo compilações de calor latente e correspondente

densidade energética, temperaturas de utilização, estabilidade térmica, vida útil, variação de volume na fusão, propriedades térmicas e estudo da transferência de calor através dos PCMs em diversas configurações. Foram também construídos protótipos e efectuados estudos de análise de custos e de viabilidade comercial.

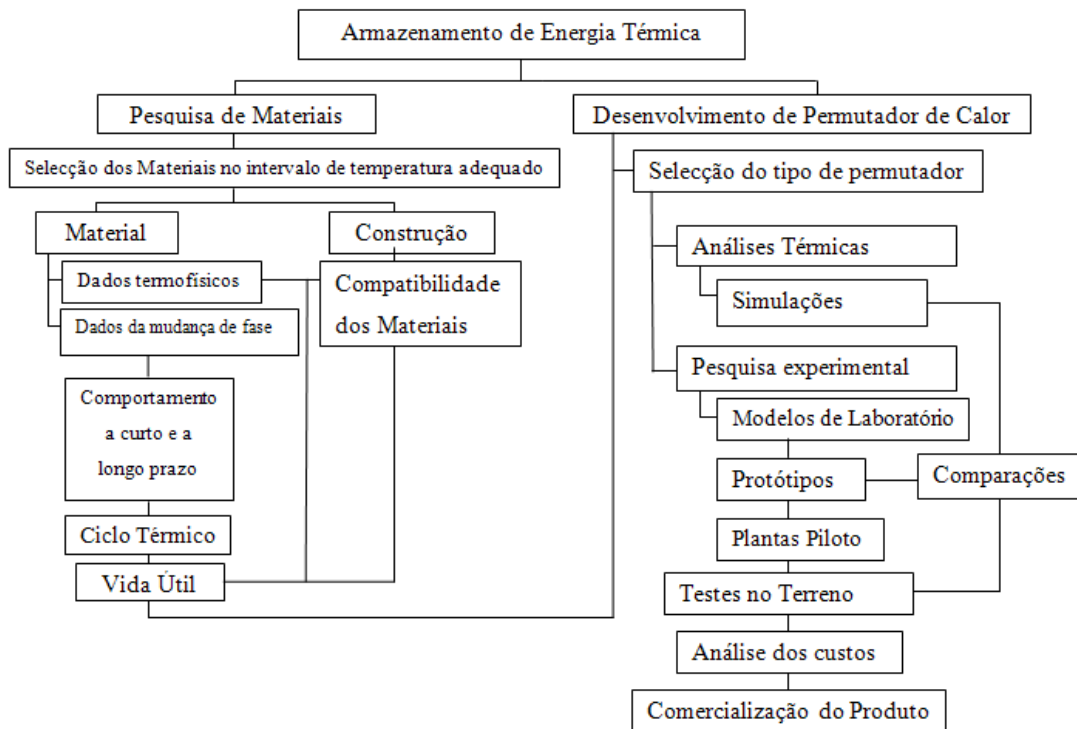


Figura 1.1 - Áreas de Investigação em sistemas de armazenamento de energia térmica (Zalba, Marin et al. 2003).

Os PCMs são materiais armazenadores de energia térmica, com elevada densidade de energia armazenada devido a uma transformação de fase. Já foi avaliado o potencial de utilização como PCM a cerca de 20000 substâncias (Abhat 1983; Lane 1983; Lane 1986; Dincer and Rosen 2002). Contudo, muitos destes materiais foram excluídos por diversas razões, nomeadamente fusão instável e decomposição. Alguns materiais possuem propriedades insuficientes para aplicações que requerem elevada densidade energética e tempos curtos de resposta (p.e. baixo calor de fusão ou baixa condutividade térmica).

1.2 Classificação

Regin, (Regin, Solanki et al. 2008), agrupou os PCMs em quatro grupos, orgânicos, inorgânicos, ácidos gordos e comerciais, sobre os quais existe muita informação na literatura, mas cujos principais materiais que têm sido estudados para serem usados como PCMs para temperatura entre os 25 e os 65°C estão na Tabela 1.1. Nesta tabela também se encontram alguns exemplos de metais que podem ser usados como PCMs para aplicações de mais alta temperatura.

Tabela 1.1 – Exemplos de PCMs, e respectivas propriedades térmicas (T_f temperatura de fusão, λ calor latente de fusão, ρ_e densidade energética, ρ massa específica do material, c_p calor específico, k condutividade térmica e α a difusividade térmica do material.

	T_f	λ	ρ_e	ρ	c_p	k	$\alpha \cdot 10^8$	Referência
	°C	kJ/kg	MJ/m ³	kg/m ³	kJ.kg ⁻¹ K ⁻¹	W m ⁻¹ K ⁻¹	(m ² /s)	
Parafina Comercial	52	244	197	810	2,4	0,15	8	(Silva, Goncalves et al. 2002)
Parafina 1	67	189	176	930	2,6	0,21	8,7	(Zalba, Marin et al. 2003)
Parafina 2	59	189	174	920	2,6	0,21	8,8	(Zalba, Marin et al. 2003)
Naftaleno	80	148	169	1140	2,6	0,31	11	(Zalba, Marin et al. 2003)
Ácido esteárico	69	202	172	850	1,7	0,17	12	(Zalba, Marin et al. 2003)
Ácido Palmítico	64	180	153	850	0,7	0,16	30	(Zalba, Marin et al. 2003)
Acido Láurico	42	212	212	1000	1,8	1,60	90	(Sari and Kaygusuz 2002)
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	33	254	377	1485	3,5	0,54	10	(Zalba, Marin et al. 2003)
Na ₃ PO ₄ .10H ₂ O	70	184	331	1800	3,1	0,60	11	(Zalba, Marin et al. 2003)
TH29	29	190	325	1710	1,4	1,09	46	(Najjar and Hasan 2008)
RT35	35	157	138	880	Não disponível	0,20	Não disponível	(Medrano, Yilmaz et al. 2009)
TH 21	21	150	222	1480	0,7	0,43	43	(Najjar and Hasan 2008)
Alumínio	660	395	672	1700	0,9	222	14400	(Incropera and DeWitt 1998; Perry 2000)
Bismuto	271	50	492	9800	0,1	7,04	590	(Incropera and DeWitt 1998; Perry 2000)
Cádmio	321	55	470	8650	0,2	95	4750	(Incropera and DeWitt 1998; Perry 2000)
Sódio	98	115	111	970	1,2	141	11900	(Incropera and DeWitt 1998; Perry 2000)
Chumbo	327	25	280	11340	0,1	34	2300	(Incropera and DeWitt 1998; Perry 2000)
Zinco	419	102	730	7140	0,4	108	3890	(Incropera and DeWitt 1998; Perry 2000)

Apesar de ter sido avaliado o potencial dos ácidos gordos para serem utilizados como PCMs, a sua aplicação não é muito usual devido à instabilidade da sua fusão e à ocorrência de separação de fases.

Muitos dos estudos disponíveis na literatura incidem sobretudo em comparações entre PCMs orgânicos e inorgânicos, cujas vantagens e desvantagens estão sintetizadas na Tabela 1.2, de onde se destaca que, os orgânicos têm a vantagem de serem mais estáveis química e termicamente, em detrimento de possuírem valores mais baixos de calor latente. A Tabela 1.3 resume as principais propriedades que determinam a aplicabilidade dos PCMs.

Tabela 1.2 – Comparação entre PCMs orgânicos e inorgânicos (Zalba, Marin et al. 2003).

	Orgânicos	Inorgânicos
Vantagens	Não Corrosivos	Calor latente razoável
	Inexistência de Sobrearrefecimento	
	Estabilidade térmica e química	
Desvantagens	Baixo calor latente	Corrosão
	Baixa condutividade térmica	Existência de Sobrearrefecimento
	Inflamabilidade	Existência de separação de fase
		Existência de segregação de fases

Tabela 1.3 – Características importantes dos PCMs (Zalba, Marin et al. 2003; Regin, Solanki et al. 2008).

Propriedades Térmicas	Propriedades Físicas	Propriedades Químicas	Factores Económicos
Temperatura de mudança de fase adequada à aplicação	Baixa variação de densidade	Estabilidade	Barato e Abundante
Calor Latente de mudança de fase elevado	Elevada densidade	Sem separação de fase	
Elevada condutividade térmica de ambas as fases (líquida e sólida)	Sobrearrefecimento pequeno ou inexistente	Não reagir com o material do reservatório Não-tóxico; não-inflamável e não poluente	

1.3 Propriedades Termofísicas

Os métodos de determinação das propriedades térmicas dos materiais (condutividade térmica, calor específico, calor latente) foram revistos de uma forma geral na literatura (Speyer 1994; Eckert, Goldstein et al. 1997). As técnicas mais usadas para medição do calor latente e do calor específico são a calorimetria convencional e a análise térmica diferencial, cujas limitações foram discutidas por Yinping (Yinping and Yi 1999).

Os estudos que têm sido feitos a propósito da utilização de PCMs como acumuladores de energia térmica, incidem em PCMs de natureza orgânica. A sua utilização pode ser limitada sobretudo pela sua baixa condutividade térmica (de uma maneira geral entre 0,2 e 0,5 Wm⁻¹K⁻¹). Recentemente, foram publicados trabalhos relativos a materiais compósitos que combinam um PCM com fibras de carbono ou outra fase de elevada condutividade térmica (Frusteri, Leonardi et al. 2005).

1.4 Estabilidade dos PCMs e corrosão de materiais de encapsulamento ou reservatório

Um dos grandes problemas do armazenamento de energia térmica é o tempo de vida útil dos sistemas de armazenamento de calor com utilização de PCMs. A estabilidade depende da degradação do material devido aos ciclos térmicos a que é sujeito e dos efeitos do PCM na corrosão do reservatório. Os estudos de Hadjieva (Hadjieva, Kanev et al. 1992) e Gibbs (Gibbs and Hasnain 1995) mostram que as parafinas constituem o tipo de PCMs com melhor desempenho em termos de estabilidade térmica, resistência à degradação provocada pelos ciclos térmicos e de corrosão de reservatórios metálicos. Os principais testes de corrosão de reservatórios incidiram nos efeitos de PCMs de natureza mais corrosiva (p.e. nitrato de zinco hexahidratado, hidrogénofosfato de sódio dodecahidratado, cloreto de cálcio hexahidratado, acetato de sódio trihidratado) na corrosão de diferentes materiais de reservatórios (Alumínio, Latão, Cobre, aço e aço inoxidável) (Cabeza, Badia et al. 2001; Cabeza, Illa et al. 2001; Cabeza, Illa et al. 2001).

1.5 Transferência de calor envolvendo mudança de fase

Nas mudanças de fase sólido→líquido, a transferência de calor é acompanhada pela fusão do material, com alargamento da camada líquida, Fig 1.1A. Neste caso, ocorre transferência de calor, geralmente proveniente de água de aquecimento. A cinética da fusão pode ser condicionada por diversas contribuições em série, incluindo a possibilidade de ocorrer convecção natural no PCM líquido. Na solidificação, ocorre descarga de calor do PCM, transferindo-o para água frio, através da camada de PCM sólido e da parede do reservatório onde está situado o PCM, Fig. 1.1B.

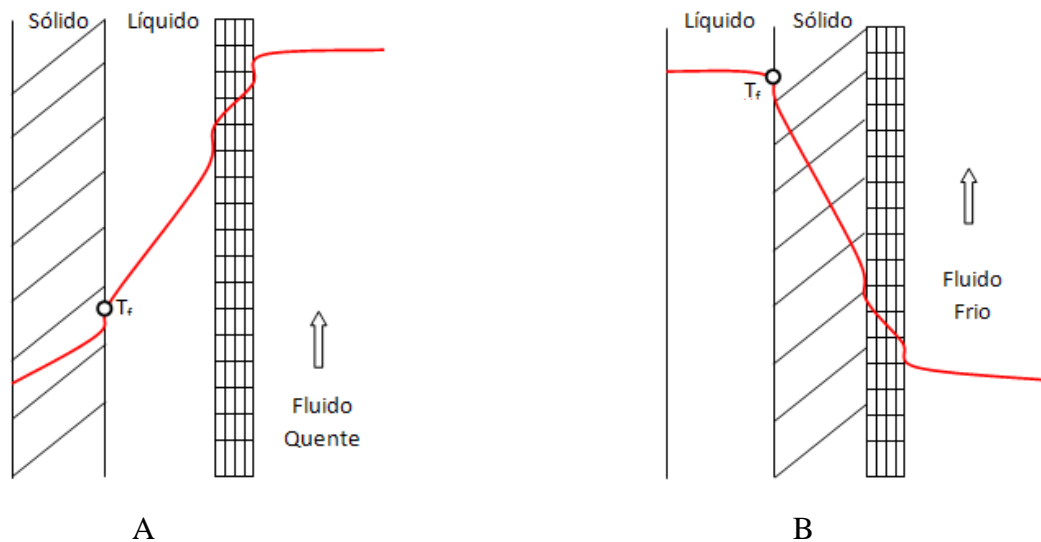


Figura 1.1 – Representação esquemática do gradiente de temperatura durante a fusão do PCM (A) e durante a solidificação do PCM (B).

A complexidade da transferência de calor em sistemas com mudança de fase deve-se aos seguintes factores:

- (a) Não linearidade do problema devido ao movimento da interface sólido-líquido durante a mudança de fase;
- (b) Falta de conhecimento do processo de transferência de calor na interface sólido-líquido devido à ocorrência de convecção natural no PCM líquido;
- (c) Existência de incertezas relativamente à resistência térmica entre o PCM sólido e o reservatório;
- (d) Variação do volume de PCM com a mudança de fase;

(e) Aparecimento de poros no sólido (p.e. resultantes da libertação de gases dissolvidos, ou decomposição parcial do PCM).

A importância das propriedades térmicas dos PCMs nestes processos de carga e descarga térmica deve-se à baixa condutividade térmica dos materiais quer na fase sólida quer na fase líquida (ver Tabela 1.1). Contudo, a cinética do armazenamento de calor (i.e. carga do PCM) pode ser facilitada em condições que promovam a convecção natural. Por exemplo, numa configuração de encapsulamento esférico, pode analisar-se o papel da convecção na camada líquida formada durante a fusão, admitindo que o PCM líquido é confinado entre duas superfícies esféricas concêntricas. A razão entre a condutividade térmica efectiva do PCM (tendo em conta a ocorrência de convecção natural na fase líquida, k_{ef}) e a condutividade térmica do PCM (k) é dada pela Eq. 1.1 (Incropera and DeWitt 1998):

$$\frac{k_{ef}}{k} = 0,74 \left(\frac{\text{Pr}}{0,861 + \text{Pr}} \right)^{1/4} (Ra_s^*)^{1/4} \quad \text{Equação 1.1}$$

sendo,

$$\text{Pr} = \frac{k}{c_p \mu} \quad \text{Equação 1.2}$$

o número de Prandtl do PCM líquido e Ra_s^* o número de Rayleigh modificado:

$$Ra_s^* = \frac{L_L}{(4r_i R_e)^4 \left((2r_i)^{-7/5} + (2R_e)^{-7/5} \right)^5} \frac{\rho g \beta_T (T - T_f) L_L^3}{\mu \alpha} \quad \text{Equação 1.3}$$

em que r_i é o raio da fronteira sólido líquido, R_e o raio externo da esfera, L_L a espessura da camada líquida (Ver Fig.1.2), g a aceleração da gravidade, T a temperatura da água à saída do reservatório, T_f a temperatura de fusa do PCM, β_T o coeficiente de expansão térmica volumica, μ a viscosidade cinemática, α a difusividade térmica e c_p a capacidade térmica mássica do PCM.

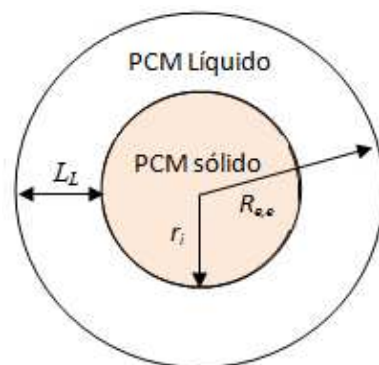


Figura 1.2 – Esquema da fusão de PCM encapsulado numa esfera.

As Eqs.1.1, 1.2 e 1.3 podem ser usadas para prever valores dos parâmetros adimensionais Ra_s^* e k_{ef}/k , com base em valores razoáveis dos parâmetros geométricos L_L , R_e e r_i , e para valores típicos de propriedades de parafinas estudadas como PCM¹. A Tabela 1.4 mostra que a contribuição da convecção natural para a transferência de calor é pouco representativa nas fases iniciais da fusão e só se torna significativa quando a percentagem de PCM fundido atinge valores superiores a 50% com diâmetro de invólucro de 10 mm ou para valores da ordem de 75% com diâmetro de invólucro de 5 mm. Na prática, o efeito da diminuição do diâmetro de invólucro traduz-se no aumento de área de transferência por unidade de volume.

Tabela 1.4 – Valores de L_L , R_e estipulados e respectivos parâmetros adimensionais Ra_s^* e k_{ef}/k obtidos, assim como o produto do quociente das condutividades com a área por unidade de volume ($k_{ef}/k \cdot A/V$) e a % de PCM fundido em cada caso.

%PCM fundido	L_L (mm)	Re (mm)	Ra_s^*	k_{ef}/k	$(k_{ef}/k)(A/V)(mm^{-1})$
50	1,05	5	4,6	1,10	0,65
75	1,85	5	43,7	1,90	1,15
95	3,15	5	202	2,80	1,70
75	0,90	2,5	5,5	1,10	1,35
95	1,60	2,5	25,3	1,65	2,00

¹ Para o cálculo do número de Rayleigh é preciso conhecer a viscosidade cinemática μ/ρ e a difusividade térmica do PCM, sendo considerados os valores $\mu/\rho=4,5 \times 10^{-6}$ N.m²/s [www.fazfacil.com.br/materiais/parafinas.html-15/05/2009, 20/05/2009] e $\alpha=8 \times 10^{-8}$ m²/s (Tabela 1.1). Admitiu-se uma diferença de temperatura de 15°C.

A possibilidade de ocorrência de convecção natural na camada líquida é dependente da geometria do encapsulamento. Entre a geometria esférica e a geometria cilíndrica, a mais aconselhada é a esférica, pois comparando a Eq.1.1 ($k_{ef}/k(esfera)$) e a Eq.1.4 (Incropera and DeWitt 1998) ($k_{ef}/k(cilindro)$), verifica-se que o quociente é maior no caso da esférica. Este facto permite dizer que a selecção da geometria do encapsulado, deve ter em conta a área de transferência de calor, assim como a contribuição da geometria, na possibilidade de ocorrência de convecção natural na fase líquida.

$$\frac{k_{ef}}{k} = 0,386 \left(\frac{\text{Pr}}{0,861 + \text{Pr}} \right)^{1/4} (Ra_s^*)^{1/4} \quad \text{Equação 1.3}$$

$$\frac{k_{ef}(esfera)}{k} \bigg/ \frac{k_{ef}(cilindro)}{k} = 0,74/0,386 = 1,92$$

Relativamente aos estudos que têm sido feitos nesta matéria, a literatura relata várias metodologias teóricas e experimentais para tratar estes problemas de transferência de calor com movimento de fronteiras, designados por problemas de Stefan (Crank 1975; Crank 1984; Frade and Cable 1995). Um dos primeiros casos de estudo relatados na literatura diz respeito à cinética da fusão do gelo ou solidificação da água, geralmente abordados com base em geometria simplificada (plana, cilíndrica ou esférica) (London and Seban 1943). A importância da convecção no processo de transferência de calor também não foi esquecida (Lazaridi.A 1970).

Actualmente, têm sido feitos muitos trabalhos nesta área, com variadas geometrias, diferentes PCMs, diferentes condições de fronteira, etc. A Tabela A1 (*Anexos*), contém um resumo da investigação que tem sido feita em termos de transferência de calor em reservatórios de variadas geometrias (Regin, Solanki et al. 2008).

1.6 Encapsulamento dos PCMs

O encapsulamento dos PCM tem uma importância fundamental para o bom funcionamento do sistema de armazenamento de energia. É imprescindível que o PCM e o seu invólucro não reajam entre si, para evitar a degradação do PCM ou do invólucro e consequente diminuição da sua vida útil. O material que constitui o encapsulamento tem de ser capaz de suportar os ciclos térmicos a que o sistema de armazenamento de energia é sujeito sem perder as suas propriedades físicas. Tem de ser estável termicamente na gama de temperaturas em que o sistema opera. As propriedades térmicas do encapsulamento devem ser escolhidas de maneira a interferirem o mínimo possível no processo de transferência de calor (p.e.- a difusividade térmica do material de encapsulamento deve ser elevada, para que a sua contribuição resistiva no processo de condução de energia seja mínima).

Muitos materiais com potencialidades como PCM sofrem acentuada expansão durante a fusão, provocando significativo aumento de pressão interna se o material de encapsulamento for rígido, com riscos de fractura, ou deformação plástica irreversível.

A geometria do invólucro deve ser otimizada para facilitar a transferência de calor. O decréscimo de diâmetro de invólucro traduz-se num aumento da área por unidade de volume, com impacto positivo na transferência de calor, quer durante o regime de carga (fusão) quer na descarga (solidificação). Contudo, prevê-se um efeito contrário na contribuição da convecção para a transferência de calor durante a carga, que se traduz num aumento da condutividade efectiva com o crescimento do diâmetro (ver Tabela 1.4).

Outras das consequências de alterações nas dimensões de invólucro é o custo crescente com o decréscimo de diâmetro, que se traduz em maior consumo de material de encapsulamento e, provavelmente, complexidade acrescida no seu processamento. De facto, os custos de encapsulamento determinam a viabilidade económica da utilização de PCMs em muitas das potenciais aplicações.

Capítulo 2: Soluções Numéricas e Validação de Soluções Quase Estacionárias

O presente capítulo descreve o tratamento matemático usado para traduzir a transferência de calor numa parede plana e a aplicação do método das diferenças finitas (Chapra and Canale 1998) para resolver as equações diferenciais que resultam do balanço térmico.

2.1 Avaliação da cinética de solidificação de PCMs em Paredes planas

Para avaliar a velocidade de solidificação de PCMs em paredes planas têm de se ter em conta a transferência de calor através da camada de PCM sólido e a transferência de calor da parede exterior para um fluido frio, Fig.2.1.

2.1.1 Transferência de Calor na camada de PCM sólido

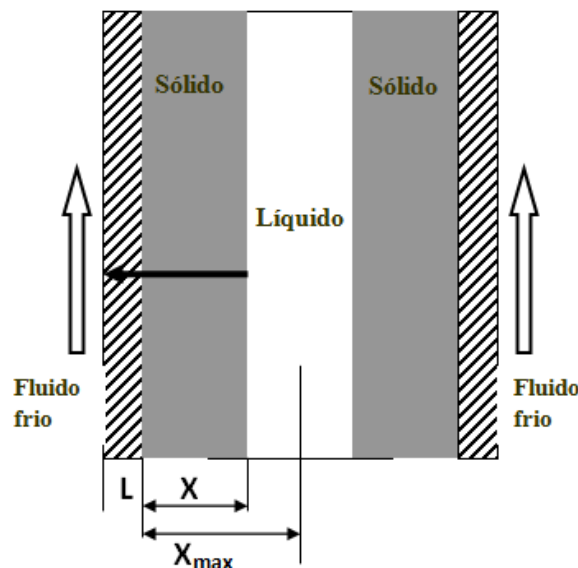


Figura 2.1 – Representação esquemática da solidificação de um PCM num reservatório plano.

A Fig.2.1 esquematiza a solidificação de um PCM no interior de uma parede plana, solidificação essa controlada pela transferência de calor para um fluido frio. Para definir o

modelo de transferência de calor na parede de PCM formada pela solidificação exotérmica do material, é necessário ter em conta as seguintes considerações:

- As fases de PCM estão contidas dentro de uma parede plana;
- O calor é descarregado para as duas faces da parede;
- Os efeitos das arestas são desprezados;
- Assume-se que existe simetria entre as duas faces da parede, coexistindo assim uma associação de PCM sólido-líquido-sólido dentro da parede;
- A interface sólido-líquido é aproximadamente plana;
- O sobrearrefecimento é desprezado o que permite assumir que a temperatura da interface sólido-líquido é próxima da temperatura de fusão do PCM;
- O interior do PCM líquido permanece próximo da temperatura de fusão, com sobreaquecimento desprezável;
- A troca de calor entre o PCM líquido e o fluido frio é controlado pela condução na camada sólida combinado com a condução na parede do reservatório e a transferência para o fluido frio;
- A temperatura na interface parede/PCM é estabilizada por um fluxo de calor por condução entre o PCM sólido e a parede do reservatório;
- A temperatura entre a parede do reservatório e o fluido frio é estabilizado por um fluxo de calor contínuo entre a parede e o fluido frio.

Dentro das condições assumidas, o balanço térmico entre as paredes do PCM solidificado pode ser expresso da seguinte forma:

$$\alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad \text{Equação 2.1}$$

sendo T a temperatura, x a distância à parede interna do reservatório, t é o tempo e α a difusividade térmica do material, que é traduzida por:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad \text{Equação 2.2}$$

e que combina os valores de condutividade térmica do PCM k , massa específica ρ , e calor específico do PCM c_p .

As soluções para o balanço térmico descrito pela Eq.2.1 têm de ter em conta o movimento das fronteiras interiores durante a solidificação, sendo assim, atendendo às considerações supracitadas, e sabendo que as condições do movimento das fronteiras são dadas pela velocidade de solidificação, que é controlada pela condução de calor na interface sólido-líquido, efectuando um balanço ao PCM tem-se que o calor da fusão é igual ao calor transferido por condução, $Q_{\text{fusão}} = Q_{\text{transferido}}$, de onde resulta que:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{\rho\lambda} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x \quad \text{Equação 2.3}$$

onde X é a espessura da camada de PCM sólido.

Para resolver as equações diferenciais é necessário descrever as condições de fronteira do sistema em estudo. Uma delas é baseada na consideração de que a interface sólido/líquido é mantida à temperatura de fusão do PCM, ou seja, $T(X,t) = T_f$. A outra condição depende da interface entre a parede do reservatório e o PCM e/ou da interface entre a parede do reservatório e o fluido. Se a difusividade térmica da parede do reservatório for muito maior que a do PCM sólido, o coeficiente de transferência de calor (h) entre o PCM e a parede exterior da parede é muito elevado, ou seja ($h \gg k/X$), e assim sendo $T(0,t) \approx T_c$, ou seja, a temperatura na parede exterior é igual à temperatura de entrada do fluido no reservatório.

Com estas condições de fronteira torna-se relativamente simples encontrar as soluções analíticas para este tipo de problemas. J.Crank (Crank 1975) obteve a solução analítica para perfis de concentração relevantes (em placas planas), por isso, fazendo a analogia com a transferência de calor, pode definir-se que o perfil de temperatura numa parede plana é:

$$\frac{T - T_c}{T_f - T_c} = \frac{\text{erf}\left(x/(4\alpha t)^{1/2}\right)}{\text{erf}\left(X/(4\alpha t)^{1/2}\right)} \quad \text{Equação 2.4}$$

e as soluções analíticas para a variação da espessura da camada sólida com o tempo é a seguinte:

$$X / X_{\text{max}} = \beta \cdot X_{\text{max}}^{-1} (\alpha t)^{1/2} \quad \text{Equação 2.5}$$

em que X_{max} é a espessura máxima de PCM que é atingida quando o PCM solidifica completamente, β é a constante de velocidade e é dada por (Crank 1975):

$$\phi = \frac{c_p \Delta T}{\lambda} = \pi^{1/2} \beta \exp(\beta^2) \text{erf}(\beta) \quad \text{Equação 2.6}$$

2.1.2 Transferência de Calor da parede para o fluido frio

A parede do reservatório também pode exercer algum efeito sobre a cinética de solidificação do PCM. Este problema pode ser analisado por analogia com os circuitos eléctricos, pensando que a camada de PCM sólido e a parede do reservatório são duas resistências associadas em série, o que significa que a contribuição resistiva total é a soma da contribuição resistiva do PCM e da parede.

A condução de calor através da parede do reservatório pode ser descrita como:

$$\alpha_w \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad \text{Equação 2.7}$$

onde,

$$\alpha_w = \frac{k_w}{\rho_w c_{pw}} \quad \text{Equação 2.8}$$

α_w é a difusividade térmica do material da parede que está relacionada com a sua condutividade térmica k_w , massa específica ρ_w , e calor específico c_{pw} do material da parede.

O balanço térmico através da parede é aplicado de $-L < x < 0$, em que L designa a espessura da parede do reservatório de PCM (Fig.2.1), e 0 é a origem do sistema, ou seja o que está à esquerda de 0 é parede e o que está à direita é PCM.

O fluxo de calor da parede para o fluido frio é baseado no balanço $Q_{condução} = Q_{convecção}$, de onde resulta que:

$$k_w \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{-L} = h [T(-L, t) - T_c] \quad \text{Equação 2.9}$$

2.2 Soluções Numéricas

A resolução analítica das equações que traduzem este problema, são bastante complexas. No entanto, existem métodos numéricos capazes de resolver este tipo de equações diferenciais, como se mostra nas secções seguintes.

2.2.1 Imobilização das fronteiras móveis e análise dimensional

A existência de fronteiras móveis normalmente causam instabilidades e baixas convergências dos métodos numéricos usados na sua resolução. Uma das formas de resolver este problema é recorrer à imobilização das fronteiras por mudança da escala actual para uma escala normalizada com recurso a mudanças de variável.

O ANEXO A descreve a imobilização das fronteiras, efectuada com recurso às seguintes mudanças de variável:

$$w = \frac{x}{X(t)} \quad \text{Equação 2.10}$$

que permite normalizar a escala de tamanho para o intervalo $0 \leq w \leq 1$. Esta mudança implica que as Eqs.2.1 e 2.3 têm de ser rearranjadas de forma a passarem da dependência de x e t para w e t . Além desta, também as quatro igualdades que se seguem foram substituídas nas Eqs.2.1 e 2.3 para minimizar o número de parâmetros a introduzir.

$$\theta = \frac{(T - T_c)}{\Delta T} \quad \text{Equação 2.11}$$

com $\Delta T = T_f - T_c$

$$\phi = \frac{c_p \Delta T}{\lambda} \quad \text{Equação 2.12}$$

$$\xi = \frac{X}{X_{\max}} \quad \text{Equação 2.13}$$

$$\tau = \frac{t\alpha}{X_{\max}^2} \quad \text{Equação 2.14}$$

Efectuando as mudanças de variável supracitadas nas Eqs.2.1 e 2.3, obtêm respectivamente as seguintes equações:

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} \right) + w\phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right) = \xi^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \right) \quad \text{Equação 2.15}$$

$$\left(\frac{d\xi^2}{d\tau} \right) = 2\phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_1 \quad \text{Equação 2.16}$$

Assumindo que a difusividade da parede do reservatório é muito maior que a difusividade da camada de PCM sólido e para um coeficiente de transferência da parede

para o fluido frio (h) também elevado ($h \gg k/X$), as condições de fronteira são $\theta(0, \tau)=0$ e $\theta(1, \tau)=1$.

Por outro lado, a condução de calor através da parede do reservatório pode ser escrita como:

$$\alpha^* \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) = \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \right) \quad \text{Equação 2.17}$$

onde α^* é a razão entre a difusividade térmica do material da parede com a do PCM (Eq.2.18), z a razão entre a distância à parede do reservatório com a espessura máxima do PCM (Eq.2.19) e L^* o quociente entre a espessura da parede do reservatório e a espessura máxima do PCM (Eq.2.20).

$$\alpha^* = \left(\frac{\alpha_w}{\alpha} \right) \quad \text{Equação 2.18}$$

$$z = x / X_{\max} \quad \text{Equação 2.19}$$

$$L^* = L / X_{\max} \quad \text{Equação 2.20}$$

A temperatura na interface entre a parede do reservatório e o PCM sólido $\theta(0, \tau)$ provêm de um fluxo de calor constante entre as duas superfícies, ou seja o fluxo de calor na interface parede/PCM do lado do PCM é igual ao fluxo de calor na mesma interface mas do lado da parede do reservatório, $k_w (\partial T / \partial x)_{-\delta} = k (\partial T / \partial x)_{+\delta}$, onde $-\delta$ e $+\delta$ representam a interface parede /PCM do lado da parede e do lado do PCM, respectivamente, e de onde resulta que:

$$\xi k_w^* \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{-\delta} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_{+\delta} \quad \text{Equação 2.21}$$

em que k_w^* é dado por:

$$k_w^* = (k_w / k) \quad \text{Equação 2.22}$$

Efectuando o mesmo raciocínio que foi feito para a interface parede/PCM, mas desta vez para a interface parede/fluido, a temperatura na interface é mais uma vez dada por um fluxo de calor constante na interface $k_w (\partial T / \partial x)_{-L} = h [T(-L, t) - T_c]$ de onde resulta que:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{-L^*} = (h^* / k^*) \cdot \theta(-L^*, \tau) \quad \text{Equação 2.23}$$

onde h^* é traduzido por

$$h^* = \left(\frac{X_{\max} h}{k}\right) \quad \text{Equação 2.24}$$

As equações que acabam de ser descritas foram usadas para desenvolver um algoritmo numérico (ANEXO B) para estudar a transferência de calor em série entre a camada de PCM, a parede do reservatório e a permuta da parede para o fluido frio. Os detalhes do método numérico desenvolvido encontram-se em *Anexo*. As equações apresentadas em *Anexo* foram resolvidas com o auxílio de um software desenvolvido (em *Visual Basic*) no âmbito deste trabalho, que permitiu obter os resultados que vão ser apresentados e discutidos de seguida

2.2.2 Estabilidade e Convergência

A estabilidade e convergência deste método pode ser demonstrado por comparação dos resultados obtidos numericamente com as soluções analíticas conhecidas para este caso simplificado (Eqs.2.4 e 2.5). A convergência dos métodos numéricos foi testada por variação dos efeitos no tamanho dos incrementos e análise dos efeitos nos resultados computacionais.

Tabela 2.1 – Demonstração da convergência dos resultados obtidos pelo método das diferenças finitas para diferentes incrementos δw , $\delta z/L^*$ e $(\delta \tau)/\tau$. $k_w/k=10$, $\alpha_w/\alpha =10$, $L/X_{\max}=0,02$, e $h^*=hX_{\max}/k = 10$.

δw	$\delta z/L^*$	$(\delta \tau)/\tau$	τ_{\max}	
			$\phi=0,1$	$\phi=1$
0,0025	0,0025	0,005	6,21	0,779
0,005	0,005	0,005	6,21	0,777
0,01	0,01	0,005	6,20	0,773
0,02	0,02	0,005	6,20	0,765
0,04	0,04	0,005	6,20	0,750
0,005	0,005	0,01	6,21	0,777
0,005	0,005	0,02	6,21	0,778
0,005	0,005	0,05	6,19	0,778

O algoritmo proposto tem uma boa estabilidade computacional para uma vasta gama de parâmetros uma vez que o tempo total para a solidificação completa ($X/X_{max}=1$) mantém-se quer por variação do tamanho dos incrementos de distância (δw e δz), quer por variação do incremento relativo do tempo ($\delta t/\tau$, ver Tabela A2).

Uma demonstração mais conclusiva da convergência do método é obtida através da comparação entre as soluções numéricas e as soluções analíticas acima apresentadas quando a transferência de calor é controlada exclusivamente pela condução através da camada sólida. Na prática o controlo exclusivo por condução acontece quando as diferenças na condutividade térmica entre a parede e o PCM são muito grandes e ainda para elevados coeficientes de transferência de calor da parede do reservatório para o fluido frio.

Nestas condições, podem-se usar as soluções analíticas dadas pelas Eqs.2.4, 2.5 e 2.6 para demonstrar a precisão do método numérico proposto, tal como demonstram as Figs.2.2, 2.3 e 2.4. A Fig.2.2, mostra claramente uma dependência parabólica entre o tempo e a espessura da camada formada, e permite também verificar que as soluções analíticas são coerentes com as soluções numéricas obtidas, permitindo assim validar o método proposto para resolver este tipo de problemas.

A tendência mostrada pela Fig.2.2 permite obter valores para a constante de velocidade $\beta = X/(\alpha t)^{1/2}$, Figura 2.3. Note-se que estas soluções convergem para uma solução simples de constante de velocidade, $\beta \approx (2\phi)^{1/2}$ quando $\beta \ll 1$. Relativamente à Fig.2.4, que dá os perfis de temperatura ao longo da camada de PCM sólido, à que destacar a elevada proximidade entre as soluções numéricas e as analíticas dadas pela Eq.2.4.

Os PCMs são materiais com potencial para aplicações onde é exigida inércia térmica. Sendo assim, pode estabelecer-se um critério de selecção baseado na limitação mostrada pela Fig.2.3. Tendo em conta que a escala de tempo é dada por $t \approx 0,5X^2/(\alpha\phi) = 0,5X^2\rho\lambda/k$, pode-se concluir que $\rho\lambda/k$ pode ser tido em conta como um critério de selecção de PCMs para aplicações com inércia térmica.

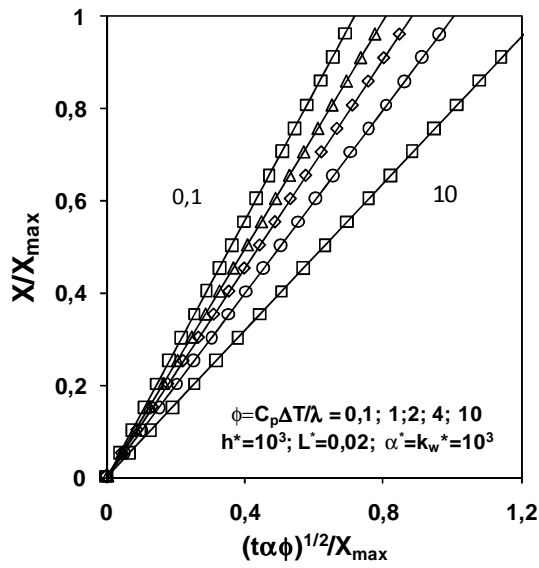


Figura 2.2 – Influência do ϕ na variação da espessura da camada formada com o tempo. (As linhas correspondem às soluções analíticas e os símbolos os resultados numéricos).

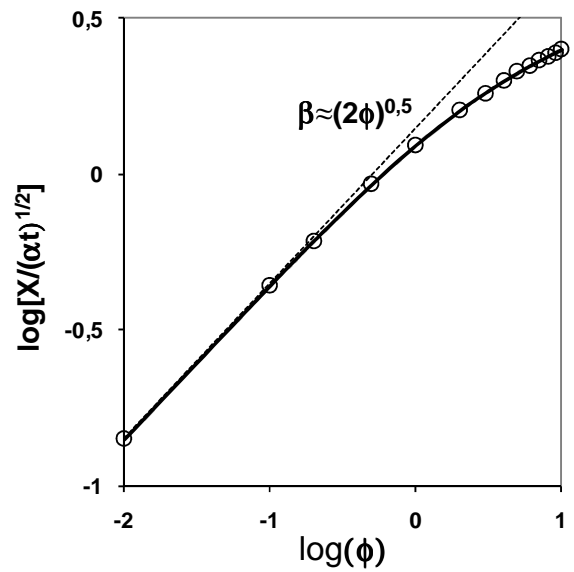


Figura 2.3 – Comparação entre a velocidade de solidificação obtida numericamente (símbolos), analiticamente (linha a cheio) e com aproximação ao estado quase estacionário (linha a tracejado), nas condições da Fig.2.2.

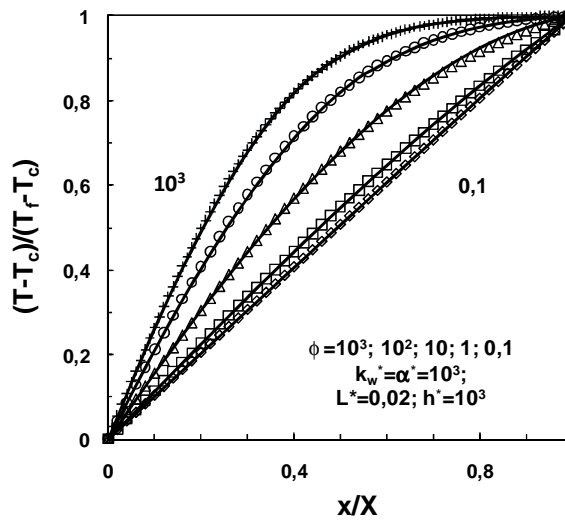


Figura 2.4 – Influência do ϕ no perfil de temperatura ao longo da camada sólida.

2.2.3 Cinética de Solidificação com Controlo Misto

Muitas vezes, despreza-se a contribuição resistiva da parede do reservatório nos processos de transferência de calor. Na prática, esta é uma boa aproximação quando falamos de PCMs orgânicos ou inorgânicos, devido às suas propriedades térmicas quando comparadas com as dos metais que normalmente constituem o reservatório (ex.: Cobre). A Tabela 1.1 mostra que a condutividade térmica e a difusividade térmica dos metais são cerca de 3 a 4 ordem de grandeza superior à dos PCM daí que, quando por exemplo um PCM orgânico está dentro de um reservatório de cobre, a contribuição resistiva do metal é desprezável

As soluções numéricas apresentadas na Fig.2.5, mostram que a resistência térmica da parede do reservatório pode ser desprezada, mesmo para casos em que a condutividade e a difusividade térmica do material do reservatório são próximas, $(k_w/k) \approx 1$ e $(\alpha_w/\alpha) \approx 1$, desde que a espessura da parede do reservatório seja muito mais fina do que a camada de PCM, $L^* = L/X_{\max} \ll 1$. Assim sendo, pode-se supor que a solidificação é controlada exclusivamente por condução através da camada PCM quando $(k_w/k)/(L/X_{\max}) \geq 10^2$ e para um coeficiente de transferência de calor no fluido frio suficientemente elevado.

Alguns processos de solidificação podem ser afectados pela baixa condutividade térmica do material do reservatório, como exemplo disso pode-se pensar num metal com baixa temperatura de fusão dentro de um reservatório cerâmico. Neste caso, $(k_w/k) \ll 1$ e $(\alpha_w/\alpha) \ll 1$, e sendo assim, a cinética é dependente da condução de calor na parede cerâmica.

Quando o material da parede do reservatório é um material com propriedades isolantes, estamos perante um caso em que claramente a transferência de calor é controlada pelo material isolante. Esta situação acontece quando se pretende armazenar o calor durante um longo período de tempo, com poucas perdas. Nestas circunstâncias, a condutividade térmica do material da parede do reservatório é muito baixa, logo $(k_w/k)/(L/X_{\max}) \ll 1$ para garantir que as perdas de calor são mínimas e controladas pelo reservatório, tal como mostra a Fig.2.6.

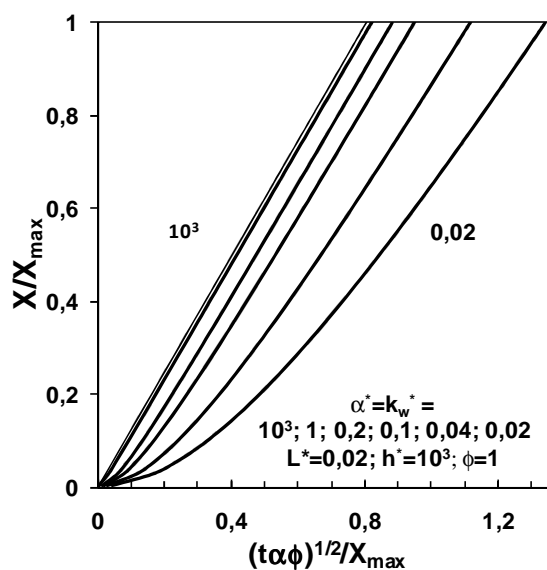


Figura 2.5 – Influência das propriedades térmicas do material do reservatório (α^* e k_w^*) no tempo de solidificação do PCM.

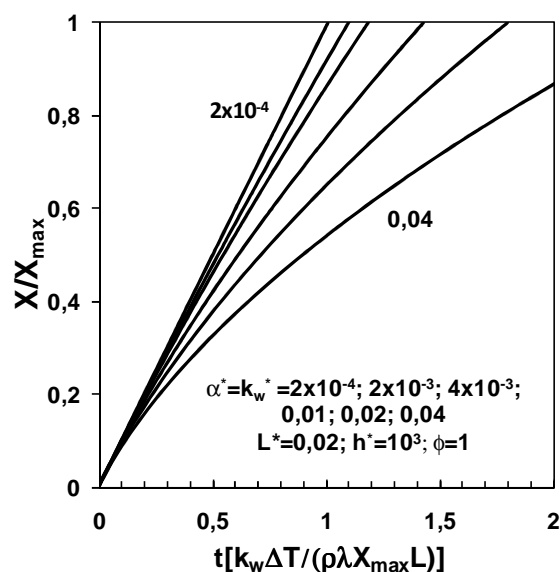


Figura 2.6 – Influência da acção isolante do material da parede do reservatório, no tempo de solidificação do PCM.

A transferência de calor da parede reservatório para o fluido frio também pode desempenhar um papel significativo na cinética de solidificação do PCM, Fig.2.7. Estes cálculos mostram que para valores de $h^* = X_{\max} h/k \geq 100$, a contribuição resistiva da transferência de calor entre a parede e a água é praticamente desprezável.

Caso contrário, deve ser tido em conta um controlo misto, principalmente para valores de coeficiente de transferência de calor situados no intervalo, $0,1 < h^* < 10$.

É necessário ter em conta que os valores reais de coeficiente de transferência de calor dependem do tipo de fluido de arrefecimento (líquido ou gás) e também do tipo de escoamento que a água tem com o reservatório.

O mecanismo de controlo misto corresponde a variações graduais de temperatura ao longo da camada sólida, da parede do recipiente e na interface entre a parede e a água, tal como é mostrado na Fig.2.8, de onde há a salientar que a cinética global torna-se mais dependente de condução através da fase sólida do PCM à medida que aumenta a sua espessura.

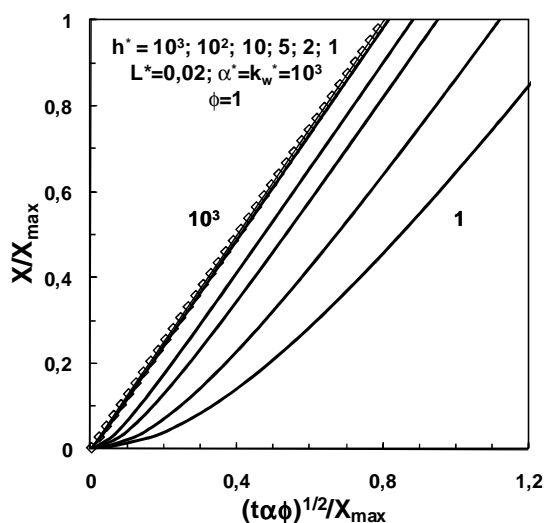


Figura 2.7 – Influência da transferência de calor da parede do reservatório para a água (h^*), no tempo de solidificação do PCM.

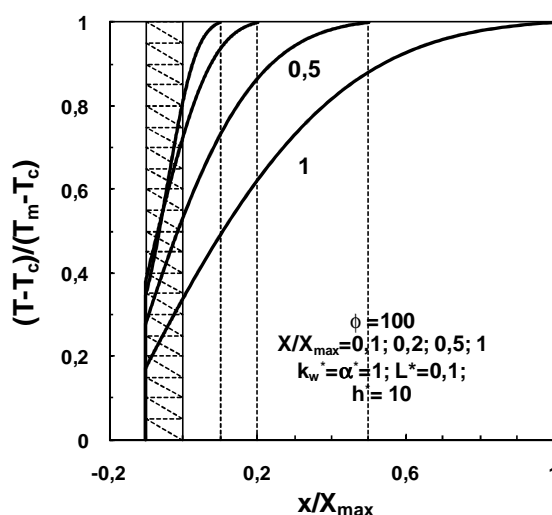


Figura 2.8 – Perfis de temperatura na camada sólida de PCM, para diferentes posições da fronteira sólida (X/X_{max}).

2.2.4 Validade de soluções quase-estacionárias

Muitos dos fenómenos de transferência de calor são descritos admitindo condições estacionárias, com óbvias vantagens em termos de simplicidade. De facto, as equações que descrevem os balanços térmicos são simplificadas e facilmente integráveis, originando soluções analíticas simples para as configurações geométricas mais usuais (i.e., planar, cilíndrica ou esférica). Na configuração planar o balanço térmico (Eq.2.1) aplicado a regime estacionário reduz-se a $\alpha(\partial^2 T / \partial x^2) = 0$, cuja integração origina

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) = \frac{\Delta T}{X} \tag{Equação 2.25}$$

e

$$T = T_c + \frac{x(T_f - T_c)}{X} \tag{Equação 2.26}$$

Em boa verdade, os problemas de tipo Stefan, com fusão/solidificação gradual, não são processos em regime estacionário, podendo implicar a impossibilidade de recorrer a tais soluções simples. Contudo, se admitirmos condições em que o calor latente é muito

superior a variações típicas de calor sensível, i.e. $\lambda \gg c_p \Delta T$ ou $\phi = c_p \Delta T / \lambda \ll 1$, é razoável admitir que em cada instante o perfil de temperatura vai convergindo rapidamente para uma condição quase-estacionária, tornando a Eq.2.25 razoavelmente próxima da solução correcta. Deste modo, combinando a Eq.2.25 com a Eq.2.3 e integrando obtém-se:

$$X^2 = \frac{2k\Delta T}{\rho\lambda} t = 2\alpha\phi t \quad \text{Equação 2.27}$$

ou ainda

$$X / (\alpha t)^{1/2} = (2\phi)^{1/2} \quad \text{Equação 2.28}$$

Esta equação corresponde ao regime linear quase-estacionário representado na Fig.2.3. Deste modo, a convergência entre as soluções analíticas rigorosas (Eqs.2.5 e 2.6) e quase-estacionária (Eq.2.28), mostra que se podem utilizar soluções quase-estacionárias na gama $\phi = c_p \Delta T / \lambda \leq 10^{-1}$, com soluções ainda aceitáveis na gama $\phi < 1$.

Capítulo 3: Soluções Quase Estacionárias para aplicações representativas

Um das limitações de alguns sistemas domésticos de água quente (p.e. esquentadores) é a existência de um tempo inicial de arranque antes que a temperatura da água atinja um valor mínimo pretendido, originando desperdício de água e de energia. Em conformidade, pretende-se avaliar a viabilidade de utilizar soluções baseadas na acumulação de calor e sua descarga durante o período inicial, de modo a diminuir o tempo de arranque. As soluções simuladas neste capítulo correspondem à acumulação de calor num reservatório situado entre o esquentador e a utilização, com o contributo adicional do calor latente de um PCM.

As condições requeridas por este tipo de aplicação podem ser formuladas tendo em conta valores típicos para a temperatura de entrada de água quente, da ordem de 10-15°C, caudais da ordem de 8-10 dm³ min⁻¹ e a necessidade de garantir uma temperatura mínima de água quente (à saída) da ordem de 40°C. A correspondente potência necessária para cumprir estes requisitos é da ordem de 20 kW. Além disso, admite-se que se pretende corrigir a resposta durante o tempo de arranque com duração até 60s, obrigando a uma acumulação de calor da ordem de 1,2 MJ. Para armazenar esta energia pode admitir-se uma solução baseada num PCM típico, com calor de fusão da ordem de 0,2 MJ/kg, correspondente a cerca de 6 kg de PCM. À primeira vista, tratar-se-ia de uma massa aceitável, tal como o correspondente volume (também da ordem de 6 dm³). Além disso, é necessário assegurar uma adequada diferença entre a temperatura de fusão do PCM e a temperatura mínima de água quente.

Uma solução alternativa poderia recorrer a um reservatório de água sobreaquecida (p.e. a 60°C), de modo a assegurar mistura com a entrada de água fria, durante o tempo de arranque do esquentador. Neste caso, pretende-se que a temperatura à saída permaneça superior a 40°C durante cerca de 60s, com alimentação de água fria p.e. a 10°C. A diferença entre a temperatura inicial da água no tanque e o valor mínimo aceitável (60-40=20°C) é 40% da diferença máxima (60-10=50°C) e deverá corresponder a cerca de 40% do tempo de resposta do tanque $\tau=V/Q$, sendo V o volume do reservatório, $Q=10$ dm³ min⁻¹ o caudal volúmico, pressupondo um modelo de agitação perfeita. Deste modo, pode estimar-se um valor de volume de reservatório da ordem de 25 dm³, que é claramente um valor excessivo para um acessório de uma aplicação doméstica. Por isso, as soluções

analisadas neste capítulo correspondem a condições mistas que combinam acumulação de calor na forma de água sobreaquecida e sob a forma de calor latente de PCM.

Além de assegurar condições adequadas para a descarga de calor durante o período de arranque, será necessário garantir condições adequadas para a carga, i.e., fusão do PCM, durante um período de funcionamento da ordem de 5 min (300s). Além disso, é necessário que existam diferenças adequadas entre a temperatura da água quente à saída do esquentador e a temperatura de fusão do PCM.

Para tentar responder ao problema enunciado, serão simuladas respostas com base em propriedades físicas características de PCM, sobretudo a sua condutividade térmica, com valores na gama 0,2 a $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Note-se que são raros os valores de condutividade térmica de PCMs da ordem de $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Sari and Kaygusuz 2002)), com possíveis excepções no caso de compósitos.

Para além da condutividade térmica, serão ainda simuladas respostas com base na alteração do calor latente de fusão, usualmente situado entre 10^5 e $3 \times 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$, da temperatura de fusão, que para este cenário se deve situar na gama entre 50 e 70°C^1 , e densidade, com gamas típicas entre 800 a 1200 kg/m^3 no caso de PCMs orgânicos, ou entre 1500 e 2000 kg/m^3 nos PCMs inorgânicos. Em todas as simulações que serão apresentadas, considera-se que o volume de água no reservatório é de 4 dm^3 .

No Cap. II foi discutida a validade de soluções quase estacionárias na análise da transferência de calor com solidificação, tendo-se verificado que este tipo de soluções é muito próximo das soluções correctas para valores de $c_p\Delta T/\lambda \leq 0,1$ e aceitáveis para $0,1 < c_p\Delta T/\lambda < 1$ (Figs.2.2 e 2.3). Embora apenas fossem desenvolvidos métodos para testar as soluções aplicáveis a geometria plana, admite-se que tais critérios de validação de soluções quase estacionárias sejam igualmente aplicáveis a geometrias com simetria esférica ou cilíndrica e também a geometrias ainda mais complexas. Os valores de $c_p\Delta T/\lambda$ previstos para diversos PCMs orgânicos e inorgânicos, estimados com base nos valores de calor específico e calor latente, com uma diferença de temperaturas da ordem de 15°C , situam-se geralmente na gama $0,1 < c_p\Delta T/\lambda < 1$, garantindo que as soluções quase estacionárias deverão ser aceitáveis. Neste capítulo serão analisadas respostas transientes

¹ O valor da temperatura de fusão do PCM máxima poderia ser um pouco superior, até cerca de 85°C , mas nesta altura o carregamento do PCM seria inviável pois a temperatura máxima de operação deste tipo de sistemas ronda os 75°C .

para um reservatório cilíndrico envolvido por uma camada de PCM e para um reservatório cilíndrico parcialmente preenchido com cápsulas esféricas de PCM. Admite-se, em ambos os casos, que são válidas as soluções quase estacionárias para a transferência de calor entre o PCM e água fria, durante a solidificação do PCM (descarga), ou de água quente para o PCM, durante a sua fusão (carga).

A Fig.3.1, representa esquematicamente um corte do reservatório cilíndrico em regime de transferência de calor do PCM para água fria, i.e., com solidificação do PCM e correspondente descarga de calor. Neste caso, a temperatura da água que circula no interior do reservatório é inferior à temperatura de fusão do PCM ($T < T_f$). A Fig.3.2 mostra a situação inversa, isto é, transferência de água quente para a camada de PCM com $T > T_f$, provocando a sua fusão e correspondente carga de calor. Em ambos os casos, admite-se que a água que circula no reservatório é água quente, durante a carga de calor no PCM, ou água fria, durante a descarga de calor.

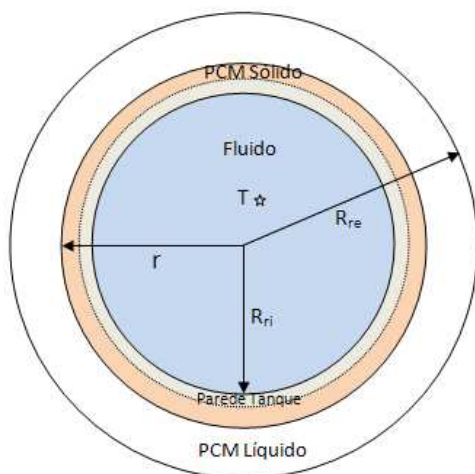


Figura 3.1 – Esquema do interior do reservatório cilíndrico rodeado por PCM em descarga, sendo T a Temperatura da água e R_e o raio externo do reservatório.

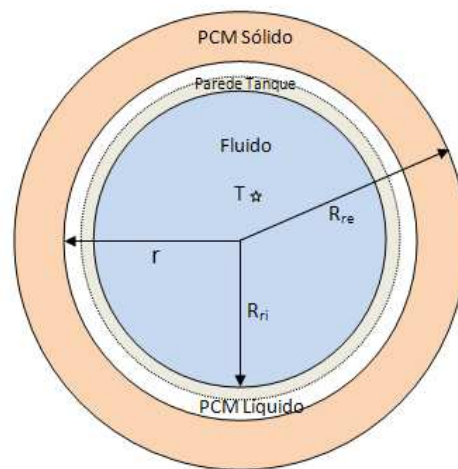


Figura 3.2 – Esquema do interior do reservatório cilíndrico rodeado por PCM em carga, sendo R_i o raio interno do reservatório e r o raio da fronteira sólido/líquido do PCM.

3.1 Resposta Transiente num Reservatório Cilíndrico

Para traduzir o modelo que vai ser apresentado admite-se que:

- A temperatura da interface sólido/líquido é igual à temperatura de fusão do PCM, já que se despreza o sobreaquecimento, na carga e o sobreaquecimento na descarga;
- A camada de PCM sólido é uniforme;
- O reservatório que contém o PCM é perfeitamente isolado do exterior;
- A temperatura da água no interior do reservatório é uniforme;
- O diâmetro da tubagem de entrada/saída do reservatório, é muito menor que o diâmetro do reservatório.

3.1.1 Formulação do problema durante a solidificação de PCM

Para avaliar a variação da temperatura da água com o tempo, é necessário efectuar um balanço térmico ao sistema. Admitindo as condições acima enunciadas e ainda que a transferência de calor é controlada pela baixa condutividade térmica do PCM sólido:

$$Q_w c_{pw} T_{in} - Q_w c_{pw} T + \frac{2\pi L_c k (1 + R_i/L_c) (T_f - T)}{\ln\left(\frac{r}{R_i}\right)} = V_w c_{pw} \rho_w \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equação 3.1}$$

sendo Q_w o caudal mássico da água que entra no reservatório, c_{pw} o seu calor específico, T_c a sua temperatura à entrada e T a temperatura à saída do reservatório, L_c a altura do reservatório, R_i o raio interno do reservatório e r a distância radial na interface PCM_{sólido}/PCM_{líquido}, $V_w = \pi R_i^2 L_c$ o volume de água no reservatório, ρ_w a sua massa específica e $(1 + R_i/L_c)$ um factor de área que é usado para introduzir a contribuição dos topos na área de transferência de calor.

Rearranjando a Eq.3.1, tem-se a variação da temperatura da água no interior do reservatório:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left[Q_w c_{pw} (T_c - T) + \frac{2\pi L_C k (1 + R_i/L_C) (T_f - T)}{\ln\left(\frac{r}{R_i}\right)} \right] [V_w c_{pw} \rho_w]^{-1} \quad \text{Equação 3.2}$$

Visto que a cedência de calor do PCM para a água envolve solidificação do PCM, é preciso ter em conta a variação da espessura da camada de PCM sólido, obedecendo a uma condição de continuidade, i.e., admitindo que o calor transferido do PCM para a água é igual ao calor cedido pelo PCM devido à sua mudança de fase. No caso de geometria considerada:

$$\frac{\partial(\pi r^2 L_C)}{\partial t} \rho \lambda = \frac{2\pi L_C k (1 + R_i/L_C) (T_f - T)}{\ln\left(\frac{r}{R_i}\right)} \quad \text{Equação 3.3}$$

Da equação anterior resulta a dependência do raio de PCM sólido com o tempo:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{k(1 + R_i/L_C) (T_f - T)}{\rho \lambda r \ln\left(\frac{r}{R_i}\right)} \quad \text{Equação 3.4}$$

A descrição da resposta do sistema envolve a resolução simultânea das Eqs.3.2 e 3.4, devido a interferência de variáveis comuns, i.e. a temperatura no reservatório e a distância radial da interface sólido/líquido. Para a sua resolução foi desenvolvido software em Visual Basic que usou um método de Runge-Kutta de 4ª ordem, para integrar as correspondentes equações diferenciais. Os métodos de Runge Kutta estão descritos detalhadamente na literatura (Chapra and Canale 1998).

Simulação da resposta transiente durante a solidificação

No início deste capítulo foi referido que a quantidade de PCM necessária para dar resposta ao cenário levantado é de 6 kg. Assim sendo, num reservatório com um volume interno de 4 dm³ ($R_i = 6$ cm, $L = 35,5$ cm), será necessária uma espessura de PCM da ordem de 3,4 cm, de modo a conter o volume de PCM pretendido.

A Fig.3.3 mostra o perfil de temperatura no interior do reservatório e a percentagem de PCM solidificado durante os primeiros 60 segundos da descarga, admitindo a utilização de

um PCM com $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $T_f = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ e outras condições de operação, como $T_c = 15^\circ\text{C}$ e $Q_w = 0,133 \text{ kg/s}$. Admite-se que a temperatura inicial no reservatório é idêntica à temperatura de fusão do PCM, $T = T_f$. Há a destacar que, nestas condições de operação, não se atinge a resposta pretendida ($T > 40^\circ\text{C}$ ao fim de 60s). Note-se ainda que, durante os 60 segundos da simulação, apenas cerca de 7% do PCM solidifica. Para $t < 30\text{s}$, a resposta é praticamente determinada pela mistura de água fria (à entrada), com a água quente pré-existente no tanque, descrita por um modelo de agitação perfeita. Note-se que o tempo de resposta se aproxima da razão volume:caudal = $4 \text{ dm}^3 : 10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} = 0,4 \text{ min} = 24\text{s}$.

Para melhorar a resposta do sistema é conveniente estudar a influência de propriedades físicas do material. A Fig.3.4 mostra que variando os valores de k , λ e ρ (nas gamas esperadas para este tipo de materiais), a resposta do sistema melhora ligeiramente com o aumento de k , λ e ρ , mas nunca se atingem os requisitos da aplicação pretendida, i.e., impedir que a temperatura da água desça abaixo de 40°C .

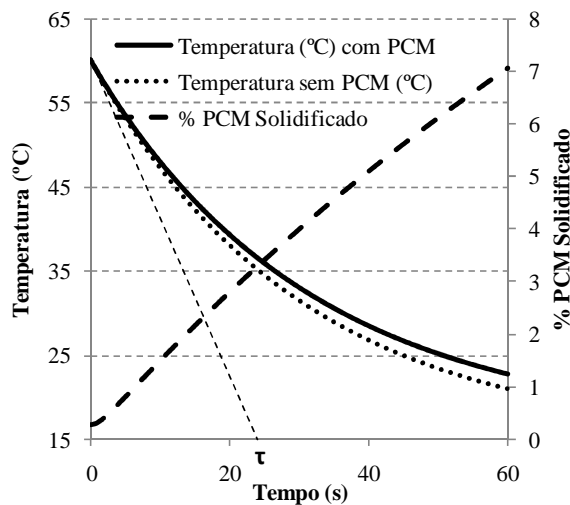


Figura 3.3 – Perfil de Temperatura no interior do reservatório (com e sem PCM) e % de PCM solidificado, durante uma descarga de 60s, admitindo $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$.

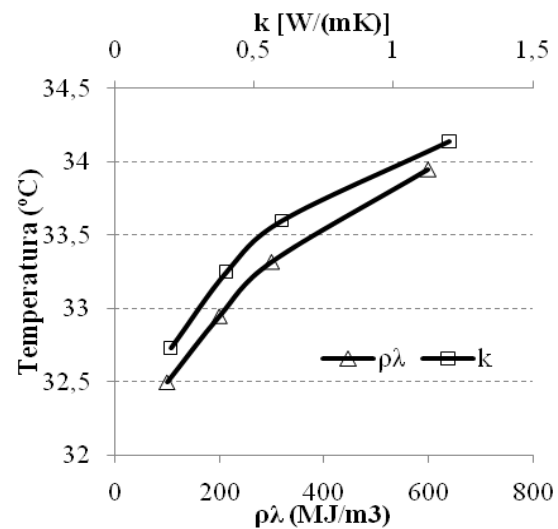


Figura 3.4 – Variação da temperatura no interior do reservatório ao fim de 30 s de descarga, em função das propriedades físicas do PCM.

3.1.2 Formulação do problema durante a fusão de PCM

A avaliação da carga do PCM permite avaliar o tempo necessário para fundir todo o PCM. Para simular esta situação, admite-se uma situação inicial em que todo o PCM está no estado sólido, e a passagem da água quente origina fusão do PCM, formando uma camada de PCM líquido entre a parede interna do reservatório e a camada de PCM sólido. Nestas condições, o calor é transferido do interior do reservatório para a fronteira sólido - líquido por um mecanismo misto de condução/convecção natural. O balanço térmico que determina a variação da fronteira líquida com o tempo, é análoga ao balanço que originou a Eq.3.4, embora se refira à transferência de calor na camada de PCM líquido:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{k_{ef}(1 + R_i/L_c)(T - T_f)}{\rho\lambda r \ln\left(\frac{r}{R_i}\right)} \quad \text{Equação 3.5}$$

Neste caso, k_{ef} designa a condutividade térmica efectiva do PCM líquido. Este parâmetro pode ser determinado por uma correlação empírica aplicável à transferência de calor entre duas superfícies cilíndricas concêntricas (Incropera and DeWitt 1998):

$$k_{ef} = 0,386 \left(\frac{\text{Pr}}{0,861 + \text{Pr}} \right)^{1/4} Ra_s^{*1/4} k \quad \text{Equação 3.6}$$

sendo

$$\text{Pr} = \left(\frac{k}{c_p \mu} \right) \quad \text{Equação 3.7}$$

o número de Prandtl e Ra_s^*

$$Ra_s^* = \ln\left(\frac{r}{R_i}\right)^4 \left(\left[(2R_i)^{-3/5} + (2r)^{-3/5} \right]^5 \right)^{-1} \frac{\rho\beta(T - T_f)}{\mu\alpha} \quad \text{Equação 3.8}$$

o número de Rayleigh modificado, que, além de propriedades já especificadas, depende da aceleração da gravidade g , do coeficiente de expansão térmica β , da viscosidade cinemática μ e da difusividade térmica α .

À semelhança da Eq.3.2, referente à descarga de calor, a variação da temperatura da água no interior do reservatório em função do tempo é descrita por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left[Q_w c_{pw} (T_c - T) + \frac{2\pi L_c k_{ef} (1 + R_i/L_c) (T - T_f)}{\ln\left(\frac{r}{R_i}\right)} \right] [V_w c_{pw} \rho_w]^{-1} \quad \text{Equação 3.9}$$

As soluções relevantes foram então obtidas por resolução simultânea das dependências da temperatura e distância radial na interface sólido-líquido em função do tempo, por aplicação de um método de Runge Kutta de 4ª ordem.

Simulação da resposta transiente durante a fusão do PCM

Tendo em mente o cenário levantado, a gestão térmica implica acumulação de calor no PCM, durante períodos de regime normal de funcionamento do sistema de água quente, cuja duração pode ser inferior a 5 min. Fazendo uma simulação com os valores típicos de propriedades de PCMs previamente indicados na Fig.3.3 ($k = 0,4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$), com T_f de 60°C , uma temperatura de entrada máxima do fluido quente de 75°C , $Q_w = 0,133 \text{ kg/s}$, viscosidade cinemática do PCM fundido $\mu/\rho = 4,5 \times 10^{-6} \text{ N.m}^2/\text{s}$ e difusividade térmica $\alpha = 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, obtém-se um tempo de carga de quase uma hora, Fig.3.5. O tempo de fusão seria ainda maior caso não fosse tida em consideração a contribuição da convecção para a transferência de calor.

Para tentar baixar o tempo de carga seriam necessários valores de condutividade térmica bastante superiores, como se verifica na Fig.3.6. Como era esperado, a escala de tempo diminui inversamente com a condutividade térmica. Contudo, seria necessário elevar a condutividade térmica para valores da ordem de $5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ para baixar o tempo de carga para os níveis pretendidos ($\leq 5 \text{ min}$)

A Fig.3.5 também mostra previsões para os efeitos de variações de calor latente e/ou massa específica. Note-se que estas propriedades estão associadas sob a forma do produto ($\rho\lambda$) na Eq.3.5. O decréscimo do tempo de carga com o aumento do produto ($\rho\lambda$) pode ser atribuído ao correspondente aumento na energia acumulada por unidade de volume e consequente decréscimo de espessura da camada de PCM.

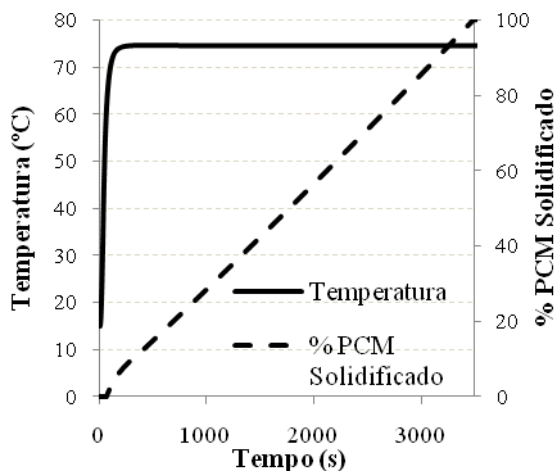


Figura 3.5 – Perfil de temperatura e % de PCM fundido durante a carga, usando o PCM padrão, $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$.

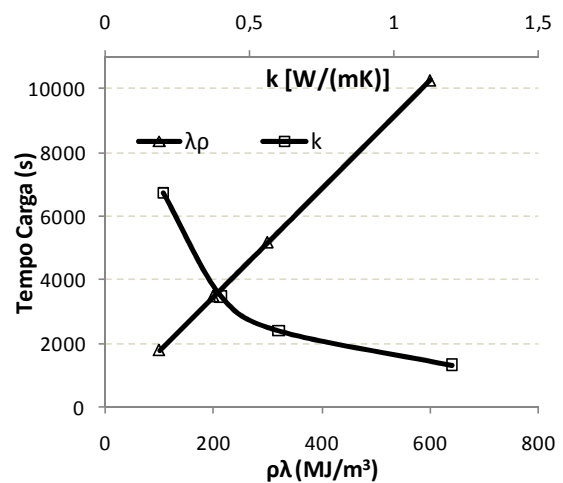


Figura 3.6 - Variação do tempo de carga do PCM em função das suas propriedades físicas.

3.2 Resposta transiente de tanque contendo cápsulas de PCM

As simulações apresentadas na secção anterior mostraram o mau desempenho da configuração constituída por um reservatório envolvido por uma camada de PCM, quer na carga quer na descarga. Por isso, esta secção analisa as potencialidades de outra configuração alternativa, baseada no encapsulamento do PCM, de modo a multiplicar a área de transferência de calor.

Para traduzir o modelo aqui proposto admite-se que:

- O PCM é encapsulado em esferas de tamanho uniforme
- As esferas que contêm o PCM encapsulado encontram-se uniformemente dispersas no interior do reservatório de água, podendo ocupar uma fracção volúmica variável, até ao empacotamento teórico máximo (cerca de 74% num arranjo do tipo CFC).
- A parede exterior do reservatório que contém a dispersão de cápsulas de PCM e água é bem isolada, de modo a desprezar perdas para o exterior.
- A temperatura da água no interior do reservatório é uniforme.
- As variações de massa específica do PCM sólido e do líquido são desprezáveis.
- Mantém-se simetria aproximadamente esférica durante a fusão ou solidificação do PCM no interior das cápsulas.

- A temperatura da interface sólido/líquido é igual à temperatura de fusão do PCM, uma vez que se desprezam o sobreaquecimento e o sobreaquecimento do PCM.

3.2.1 Formulação do problema durante a solidificação do PCM

Aplicando o balanço térmico ao sistema em estudo obtêm-se a seguinte variação da temperatura da água com o tempo

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q_w c_{pw}(T_c - T) + n A_{ext} h_{global}(T_f - T)}{V_w(1 - f_{esferas})c_{pw}\rho_w} \quad \text{Equação 3.10}$$

onde n representa o número de cápsulas esféricas no interior do reservatório, A_{ext} a área externa de cada uma das esferas, h_{global} é o coeficiente global de transferência de calor entre o PCM e a água, e finalmente $f_{esferas}$ é a fracção volúmica total ocupada pelas cápsulas.

O gradiente de temperatura que actua como força motriz para a transferência de calor entre o PCM e a água pode ser descrita por analogia com o gradiente de concentração em processos controlados por difusão (Frade and Cable 1995), isto é:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\Delta T}{r^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}} \right)} \quad \text{Equação 3.11}$$

sendo $R_{i,c}$ o raio interno de cada cápsula de PCM.

As equações que se seguem traduzem respectivamente o calor transportado através da camada de PCM sólido, através da parede da cápsula e da cápsula para o exterior:

$$Q_{PCM} = \frac{4\pi k \Delta T}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}}} \quad \text{Equação 3.12}$$

$$Q_{Parede} = \frac{4\pi k_{parede} \Delta T_{parede}}{\frac{1}{R_{i,c}} - \frac{1}{R_c}} \quad \text{Equação 3.13}$$

$$Q_{Parede \rightarrow Fluido} = 4\pi R_c^2 h \Delta T_{ext} \quad \text{Equação 3.14}$$

onde ΔT é a diferença de temperatura entre o PCM líquido e a interface PCM sólido/parede da cápsula, k_{parede} a condutividade térmica da parede da cápsula, ΔT_{parede} corresponde à diferença de temperatura entre a parede interna e externa da cápsula de PCM, h é o coeficiente de convecção entre a superfície externa e a água, R_c é o raio das cápsulas e, por último, ΔT_{ext} é a diferença de temperatura entre a superfície externa da cápsula e a água.

Os fluxos de calor descritos pelas Eqs.3.12; 3.13 e 3.14 deverão ser praticamente idênticos num regime quase estacionário, dando origem a:

$$4\pi R_c^2 h \Delta T_{ext} = \frac{4\pi k \Delta T}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}}} = \frac{4\pi k_{parede} \Delta T_{parede}}{\frac{1}{R_{i,c}} - \frac{1}{R_c}} = 4\pi R_c^2 h_{global} (T_f - T) = Fluxo \quad \text{Equação 3.15}$$

Além disso, a co-existência de diversos passos em série implica que a força motriz total se decomponha nas diversas contribuições, de acordo com:

$$\Delta T_{ext} + \Delta T + \Delta T_{parede} = T_f - T \quad \text{Equação 3.16}$$

Igualando duas a duas as expressões da Eq.3.15, obtêm-se os valores das forças motrizes para cada um daqueles passos, i.e.:

$$\Delta T_{ext} = \frac{h_{global} (T_f - T)}{h} \quad \text{Equação 3.17}$$

$$\Delta T = \frac{R_c^2 h_{global} (T_f - T)}{k} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}} \right) \quad \text{Equação 3.18}$$

$$\Delta T_{parede} = \frac{R_c^2 h_{global} (T_f - T)}{k_{parede}} \left(\frac{1}{R_{i,c}} - \frac{1}{R_c} \right) \quad \text{Equação 3.19}$$

Finalmente, inserindo estas expressões na Eq.3.16 obtém-se:

$$h_{global} = \left[\frac{1}{h} + \frac{R_c^2}{k} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}} \right) + \frac{R_c^2}{k_{parede}} \left(\frac{1}{R_{i,c}} - \frac{1}{R_c} \right) \right]^{-1} \quad \text{Equação 3.21}$$

Da equação anterior, os parâmetros h_{global} e r variam no tempo. Logo, devem ser calculados a cada instante. O coeficiente de convecção (h), da cápsula para a água, pode

ser determinado por correlações empíricas entre os números adimensionais de Nusselt (Nu_D), Reynolds (Re) e de Prandtl (Pr) (Incropera and DeWitt 1998):

$$Nu_D = 2R_c h / k_w = 2 + \left(0,4 Re^{1/2} + 0,06 Re^{2/3} \right) Pr^{0,4} \quad \text{Equação 3.22}$$

sendo :

$$Re = \frac{\rho_w u (2R_c)}{\mu_w} \quad \text{Equação 3.23}$$

em que u é a velocidade da água no interior do reservatório, ρ_w é a sua massa específica e μ_w a viscosidade.

Conhecendo o número de Nusselt, h é obtido a partir da seguinte equação:

$$h = \frac{Nu_D k_w}{2R_c} \quad \text{Equação 3.24}$$

Por último, para se conhecer a variação do raio com o tempo, é necessário recorrer a um balanço semelhante ao da Eq.3.4, de onde resulta a seguinte equação.

$$\frac{\partial \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{\partial t} \lambda \rho = \frac{-4\pi r^2 k \Delta T}{r^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}} \right)} \quad \text{Equação 3.25}$$

ou a correspondente variação do raio com o tempo:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{-k \Delta T}{\lambda \rho \left(r - \frac{r^2}{R_{i,c}} \right)} \quad \text{Equação 3.26}$$

Note-se que a frente sólido/líquido avança com decréscimo da correspondente posição radial, isto é, na direcção do centro da cápsula.

Simulação da resposta transiente durante a solidificação do PCM

Nesta secção serão igualmente simuladas as respostas de um tanque contendo água e PCM encapsulado, para avaliar o impacto do PCM na regulação de regimes transitórios ou com o intuito de amortecer flutuações de temperatura. Considera-se um PCM com propriedades físicas típicas ($k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$) e um tanque

com 39,5 cm de comprimento e 9 cm de raio com uma fração volúmica de esferas de 0,6, sendo o volume de água (V_w) dentro do reservatório, de 4 dm³.

A Fig.3.7 mostra a resposta transiente do sistema alimentado com água fria a 15°C, com um caudal $Q_w = 0,133$ kg/s, com esferas de PCM com $R_c = 5$ mm cuja temperatura de fusão é de 60°C. Neste caso, o contributo do PCM pode ser superior a 10°C, bem acima do contributo previsto para o correspondente tanque envolvido com uma camada de PCM (cerca de 2°C), admitindo idênticas propriedades de PCM e iguais condições de temperatura inicial, temperatura de água fria e tempo de residência no tanque. As diferenças podem ser atribuídas ao aumento de área de transferência (cerca de 3 ordens de grandeza), em virtude do encapsulamento do PCM em cápsulas esféricas de tamanho reduzido.

Por alteração dos valores de k , λ , ρ e R_c verifica-se que o tempo de resposta do PCM pode ainda ser encurtado com aumento de condutividade térmica (k) ou de densidade energética por unidade de volume de PCM ($\rho\lambda$). A situação oposta ocorre com o aumento de tamanho das cápsulas (R_c), com o conseqüente decréscimo da área de transferência de calor (Fig.3.9). Usando um PCM com condutividade térmica de 0,6 Wm⁻¹K⁻¹, um calor latente de 250 kJ/kg, uma densidade de 1200 kg/m³, encapsulados em esferas de 3 mm de raio, a resposta do sistema preenche os requisitos propostos no início deste capítulo. Ao fim de 60 segundos, a temperatura da água no interior do reservatório é ainda cerca de 44°C, com descarga de aproximadamente 77% do calor disponível no PCM, Fig.3.10.

Da Fig.3.10 salienta-se que o tempo de descarga é cerca de 90s. Este valor é muito próximo da estimativa do tempo de descarga dado pela Eq.2.28, isto é, $t \approx R_i^2 / \alpha = 0,003^2 / 10^{-7} = 90s$. Esta semelhança de valores demonstra a aplicabilidade das soluções quase estacionárias muito simples.

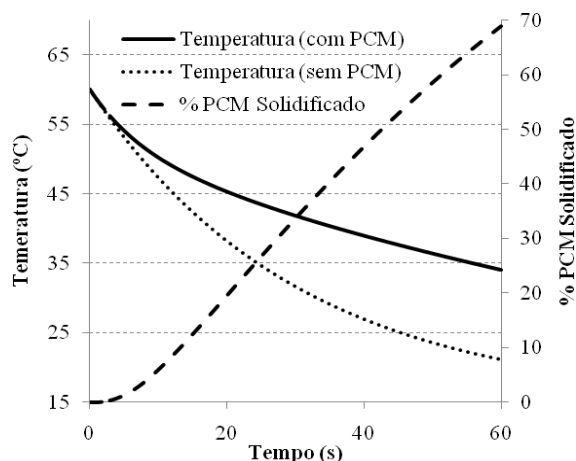


Figura 3.7 - Perfil de Temperatura no interior do reservatório (com e sem PCM) e % de PCM solidificado, durante uma descarga de 60s, admitindo $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$.

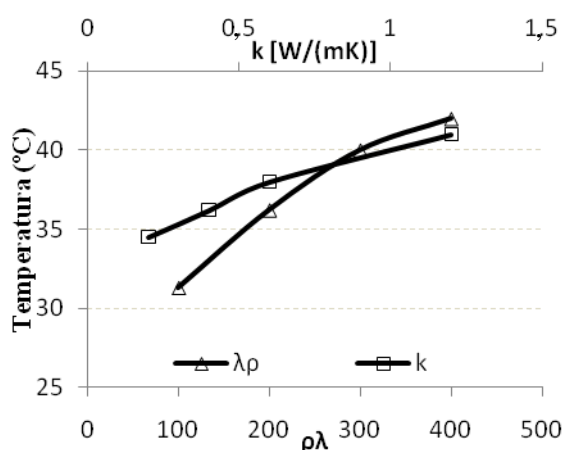


Figura 3.8 - Variação da temperatura no interior do reservatório ao fim de 30 s de descarga, em função das propriedades físicas do PCM.

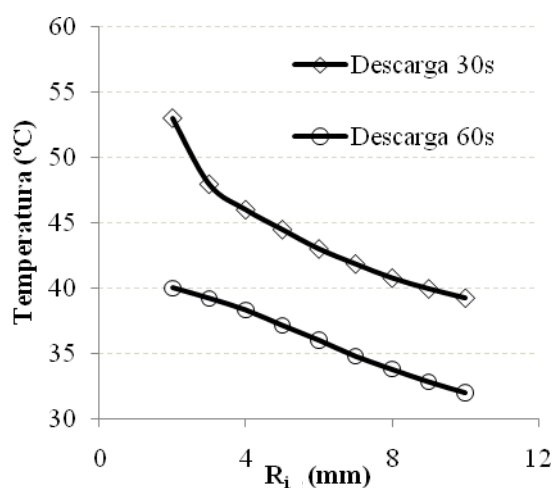


Figura 3.9 - Variação da temperatura no interior do reservatório em função do raio do encapsulado, ao fim de 30 e 60 s de descarga.

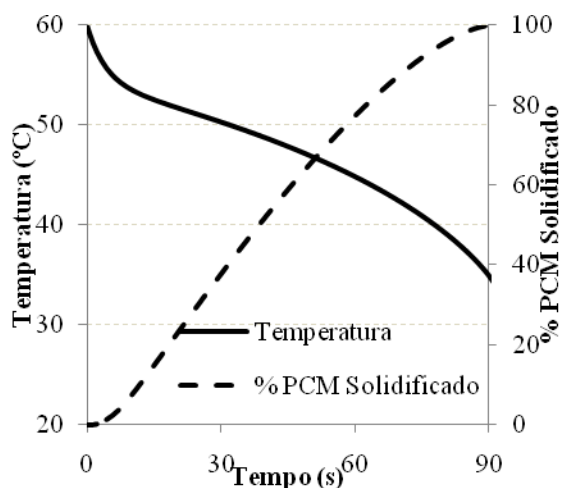


Figura 3.10 - Perfil de temperatura e % de PCM fundido, $k = 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\lambda = 250 \text{ kJ/kg}$, $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$ e $R_c = 3 \text{ mm}$.

3.2.2 Formulação do problema durante a fusão do PCM

À semelhança da secção 3.2.1, a variação da frente $\text{PCM}_{\text{líquido}}/\text{PCM}_{\text{sólido}}$ é directamente proporcional ao gradiente de temperatura (Eq.3.11), proporcional à condutividade térmica efectiva do PCM líquido e inversamente proporcional à densidade energética volúmica

($\rho\lambda$). A cinética do armazenamento de calor por fusão do PCM pode então ser descrita por combinação da Eq.3.10 com:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{k_{ef}\Delta T}{\lambda\rho\left(r - \frac{r^2}{R_{i,c}}\right)} \quad \text{Equação 3.27}$$

Sendo,

$$\Delta T = \frac{R_c^2 h_{global}(T - T_f)}{k_{ef}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}} \right) \quad \text{Equação 3.28}$$

e

$$h_{global} = \frac{1}{\left[\frac{1}{h} + \frac{R_c^2}{k_{ef}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{i,c}} \right) + \frac{R_c^2}{k_{Parede}} \left(\frac{1}{R_{i,c}} - \frac{1}{R_c} \right) \right]} \quad \text{Equação 3.29}$$

Neste caso, a diferença de temperaturas ΔT é negativa, visto que a fusão do PCM, ocorre com $T > T_f$. A conductividade térmica efectiva do PCM líquido k_{ef} pode incluir uma contribuição significativa de convecção natural, sobretudo se o raio das cápsulas for significativo. O valor de k_{ef} é calculado Eqs.1.1, 1.2 e 1.3.

Simulação da resposta transiente durante a fusão do PCM

Á semelhança do que foi feito para a avaliação da resposta transiente num cilindro rodeado por PCM, também vai ser estudado o tempo necessário para a fusão de todo o PCM da esfera de encapsulado, com propriedades de PCM semelhantes às da secção anterior e admitindo que o armazenamento de calor ocorre durante período normal de funcionamento do sistema de água quente, com duração que não deverá exceder 300s. Por exemplo, a Fig.3.11 mostra uma simulação obtida para as seguintes condições: $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $R_c = 5 \text{ mm}$, $T_c = 15^\circ\text{C}$, $T_f = 60^\circ\text{C}$, sendo a temperatura inicial da água no reservatório de 15°C e a temperatura de entrada máxima de 75°C . A Nestas condições, a escala de tempo da ordem de 320s. Além disso, as Figs.3.12 e 3.13 mostram outras simulações com modificação de algumas das variáveis mais

influentes, incluindo propriedades físicas do PCM e a dimensão das cápsulas. Verifica-se que o tempo de carga diminui com o aumento da condutividade térmica já que o fluxo de calor da água para o PCM é dependente da condutividade. Por outro lado, a escala de tempo aumenta com a densidade energética volúmica ($\rho\lambda$), em conformidade com a Eq.3.27. Para contrariar este efeito, seria necessário diminuir o tamanho das cápsulas de PCM, como se mostra nas Figs.3.13 e 3.14. Note-se que o período inicial da resposta transiente é essencialmente dependente da substituição gradual de água fria pela alimentação de água quente.

Comprometendo ligeiramente o tempo de carga do material e fazendo uma simulação com um PCM de $k = 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\lambda = 250 \text{ kJ/kg}$, $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$ e esferas de PCM encapsulado com raio de 3 mm, o tempo de carga (295s) é inferior ao máximo pré-estabelecido. Em termos de descarga o seu desempenho também cumpre os requisitos pretendidos, uma vês que ao fim de 60 segundos, a temperatura da água no interior do reservatório é de cerca de 44°C (Fig.3.10).

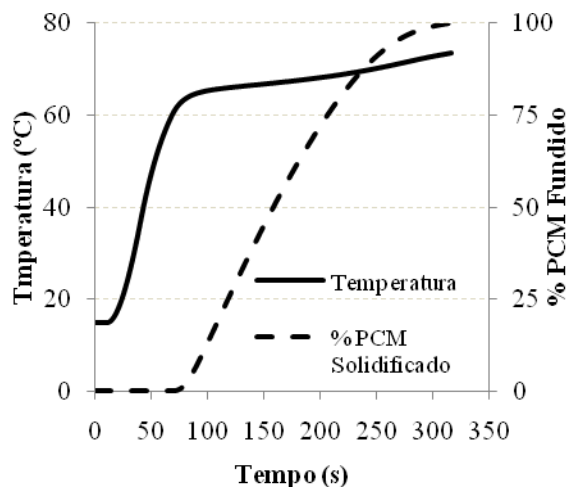


Figura 3.11- Perfil de temperatura e % de PCM fundido durante a carga, usando o PCM padrão, $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ kJ/kg}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$.

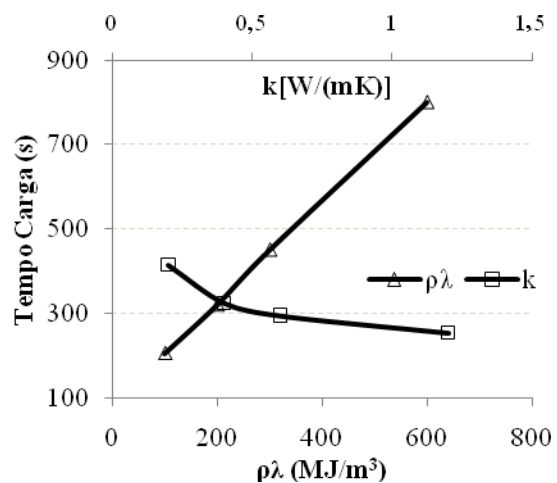


Figura 3.12 - Variação do tempo de carga do PCM em função das suas propriedades físicas.

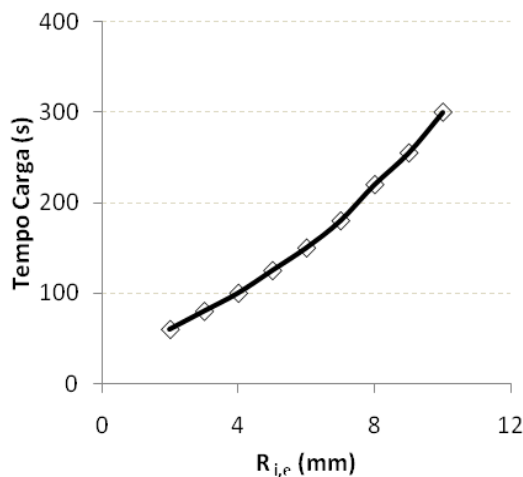


Figura 3.13 – Variação do tempo de carga do PCM em função do raio do encapsulado.

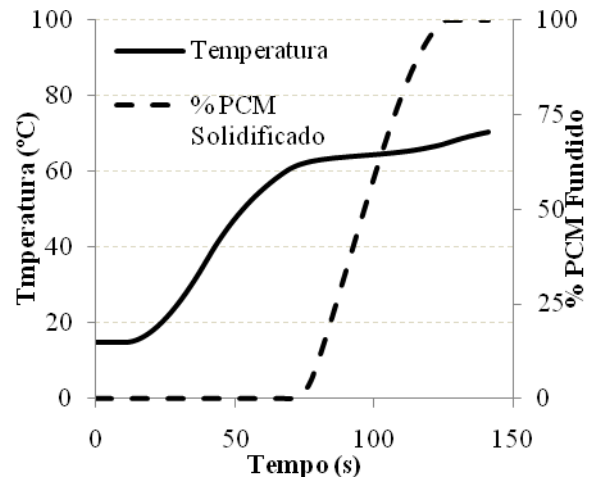


Figura 3.14 – Perfil de temperatura e % de PCM fundido, $k = 0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\lambda = 100 \text{ kJ/kg}$, $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$, e esferas de PCM encapsulado com 5mm de raio.

3.3 Conclusões

Os dois cenários principais estudados neste capítulo mostram que os requisitos do tipo de aplicações pretendidas tornam necessário o recurso a encapsulamento do PCM. As previsões calculadas indicam que devem ser usadas cápsulas com diâmetro não superior a cerca 5 mm, mesmo admitindo que a condutividade térmica do PCM se aproxima de $k = 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Para a gama de valores de condutividade térmica típica de PCM orgânicos (geralmente 0,2 a 0,3 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, será necessário reduzir o tamanho das cápsulas de PCM para 2-3 mm, com os correspondentes custos acrescidos.

De entre as outras propriedades físicas de PCM influentes na resposta transiente de sistemas de armazenamento e descarga de calor destacou-se o produto ($\rho\lambda$). Embora requisitos de elevada densidade energética volúmica possam recomendar maximização deste produto, as simulações sugeriram que elevados valores de ($\rho\lambda$) podem resultar em prejuízo para efeitos de tempo de resposta, a menos que o tamanho das cápsulas diminua proporcionalmente. Na prática, os efeitos combinados das propriedades do PCM, tamanho de cápsulas e diferença de temperatura podem ser analisados a partir das Eqs.3.26 ou 3.27, devidamente re-escritas sob a forma:

$$\frac{\partial(r/R_i)}{\partial t} = -\frac{k|\Delta T|}{\rho\lambda R_i^2 \left[(r/R_i) - (r/R_i)^2 \right]} \quad \text{Equação 3.30}$$

Capítulo 4: Critérios de qualidade para a selecção de PCMs

Na selecção de PCMs para potenciais aplicações devem ser tidos em conta critérios representativos do seu desempenho, em função das suas propriedades físicoquímicas, custos, durabilidade, etc. Tais critérios de desempenho podem variar consoante os tipos de aplicações pretendidas, designadamente:

i) Aplicações cujo principal requisito é maximizar a energia por unidade de massa, por unidade de volume ou mesmo por custo unitário, a que correspondem os critérios:

- λ (kJ/kg) máximo, para aplicações que requerem elevada energia por unidade de massa e descarga com variações de temperatura mínimas ou $\lambda + c_p \Delta T$, para elevada energia por unidade de massa sem restrições na variação de temperaturas

- $\lambda \rho$ (kJ/m³) ou $(\lambda + c_p \Delta T) \rho$ máximo, para elevada energia por unidade de volume.

- λ / C_{un} (kJ/€) ou $(\lambda + c_p \Delta T) / C_{un}$ máximo, sendo C_{un} o custo unitário para maximizar a energia acumulada ao mais baixo custo;

ii) Aplicações cujo principal requisito é maximizar a potência de descarga, a que corresponde condutividade térmica k (W.m⁻¹.K⁻¹) máxima. Contudo, a potência depende ainda da geometria e da diferença de temperaturas, imposta pela aplicação específica. Utilizando o fluxo de calor como um critério alternativo de desempenho e admitindo a configuração planar tratada no Cap. II ter-se-ia $k \Delta T / X_{max}$ como critério alternativo, de modo a dar ênfase não só à diferença de temperatura disponível mas também à escala de encapsulamento do PCM (i.e. X_{max} ou R_c no caso de esferas).

iii) Aplicações cujo principal requisito é minimizar o tempo de resposta (p.e. protecção contra flutuações térmicas). A análise pode basear-se nas soluções desenvolvidas no Cap. II, designadamente as Figs.2.2. e 2.3 (para geometria plana). Essas soluções convergem para $X/X_{max} \approx (2\alpha\phi\tau)^{1/2}$, a que corresponde um tempo de descarga total $t_{desc} \approx X_{max}^2 / (2\alpha\phi)$. Esta relação torna possível obter um critério de qualidade de PCM que combina simultaneamente a minimização do tempo de resposta e de custos de encapsulamento (aumentando o tamanho das cápsulas) $R_i^2 / t_{desc} \approx 2\alpha\phi = 2|\Delta T|k / (\rho\lambda)$

A Tabela 4.1 sintetiza os critérios de selecção de PCM consoante os requisitos impostos pela apresentação pretendida. Já a Tabela 4.2 apresenta valores dos critérios propostos para alguns PCMs típicos.

Tabela 4.1 – Requisitos da Aplicação pretendida e respectivo critério de selecção.

Requisitos da Aplicação	Critério
Densidade energética	
• Mássica;	λ
• Volúmica;	$\rho\lambda$
• Custo mínimo.	λ/C_{un}
Potência máxima	k
Resposta rápida e/ou baixos custos de encapsulamento	$k/(\rho\lambda)$

Tabela 4.2 – Valores dos critérios de selecção de alguns PCM, propostos na Tabela 4.1.

PCM	T_f (°C)	λ (kJ/kg)	k (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	$\rho\lambda$ (MJ/m ³)	$k/\rho\lambda \times 10^6$ (m ² /K.s)	λ/C_{un} (kJ/€)
Parafina Comercial	52	243,5	0,15	197	0,8	48,7
Parafina 1	67	189,0	0,21	176	1,2	37,8
Parafina 2	59	189,0	0,21	174	1,2	37,8
Ácido esteárico	69	202,0	0,17	172	1,0	13,6
Ácido Palmítico	64	180,0	0,16	153	1,1	5,3
Acido Láurico	42	212	1,60	212	7,7	4,2
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	33	254,0	0,54	377	1,4	4,7
Na ₃ PO ₄ .10H ₂ O	70	184,0	0,60	331	1,8	8,6
TH29	29	190,0	1,10	325	3,3	Preço não disponível
TH 21	35	150,0	0,43	222	2,0	Preço não disponível

Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

O método numérico de resolução de equações diferenciais conhecido por método das diferenças finitas é um método fiável para a resolução de problemas de tipo Stefan, pois comparando estes resultados com as soluções analíticas (Eqs.2.4-2.6), verifica-se convergência em toda a gama de valores testados do parâmetro relevante $\phi = c_p \Delta T / \lambda$, i.e. 10^{-3} -10, cobrindo uma vasta gama de fenómenos de tipo Stefan.

Foi igualmente testada a validade das soluções estacionárias ou quase estacionárias, cuja simplicidade faz com que sejam o tipo de métodos mais utilizado em fenómenos controlados por condução de calor e correspondentes processos tecnológicos. As soluções quase-estacionárias convergem para as correspondentes soluções analíticas para condições correspondentes a $\phi = c_p \Delta T / \lambda \leq 10^{-1}$, com erros relativos inferiores a 1% e são ainda aceitáveis para $\phi \leq 1$, isto é, para valores de $\phi (c_p \Delta T / \lambda)$ entre 0,1 e 1, que é o intervalo típico dos PCMs usados neste tipo de aplicações. A fiabilidade que o método das diferenças finitas apresentou para a geometria plana, permite supor validade também com geometrias esférica ou cilíndrica, para as quais não se conhecem soluções analíticas simples. De igual modo, pode admitir-se que as soluções quase-estacionárias sejam satisfatórias para condições correspondentes a $\phi \leq 1$, quaisquer que sejam as configurações geométricas, incluindo geometrias complexas. Em trabalhos futuros, abordar-se-ão estas questões, de modo a confirmar a validade de tais soluções numéricas e quase-estacionárias.

Relativamente aos sistemas estudados para aplicações representativas, conclui-se que nas condições propostas, o sistema constituído por um reservatório cilíndrico rodeado por um PCM não tem o desempenho esperado nem na carga nem na descarga.

Como foi discutido no Cap. III, o factor limitativo desta aplicação é a baixa condutividade térmica dos PCMs, implicando a necessidade de aumentar a área de transferência de calor. Este requisito pode ser conseguido com recurso a encapsulamento do PCM, conforme se mostrou no Cap. III. Alternativamente, será abordada em trabalhos futuros, a viabilidade de configurações tubulares de baixo diâmetro e grande comprimento de tubagem (p.e. configuração de tipo permutador com tubagens em espiral, como se mostra na Fig.5.1A), de modo a garantir elevada área de transferência. Uma segunda alternativa poderá ser a utilização de um sistema de tipo “Plug Flow” (Fig.5.1B) correspondente a um permutador tubular, preenchido com empacotamento de esferas de

PCM encapsulado, no qual circula água de aquecimento, durante a carga, ou água frio, durante a descarga.

Também se pode considerar a hipótese de recirculação parcial do fluido quente (durante a carga) ou frio (durante a descarga), de modo a aumentar o tempo efectivo de residência (Fig.5.1C).

No Cap. III analisou-se a resposta de uma configuração de reservatório parcialmente ocupado por esferas de PCM encapsulado, admitindo esferas imóveis. Este sistema pode dar uma resposta às exigências da aplicação em estudo, sobretudo se forem usados PCMs com propriedades físicas adequadas, tais como $k=0,6 \text{ W/(m.K)}$, $\lambda=250\text{kJ/kg}$, $\rho=1200\text{kg/m}^3$, e esferas de PCM encapsulado com 3mm de raio, a temperatura da água à saída do reservatório é de 44°C e tem um tempo total de carga de 295s. Os resultados obtidos para este sistema podem ainda ser melhorados mediante desenvolvimentos que originem materiais com condutividade térmica mais elevada, incluindo a possível utilização de compósitos PCM+condutor térmico.

Na prática, as configurações de reservatórios parcialmente preenchidos com PCM encapsulado em esferas podem permitir movimento das referidas esferas, sobretudo quando a fracção volúmica é relativamente baixa. Caso contrário, será provável que as elevadas perdas de carga tornem pouco razoável a suposição de agitação perfeita no fluido quente (durante a carga) e na água frio (durante a descarga). Deste modo, propõe-se como trabalho futuro uma reanálise deste tipo de configurações, com e sem movimento do leito de esferas (Fig.5.1D e E).

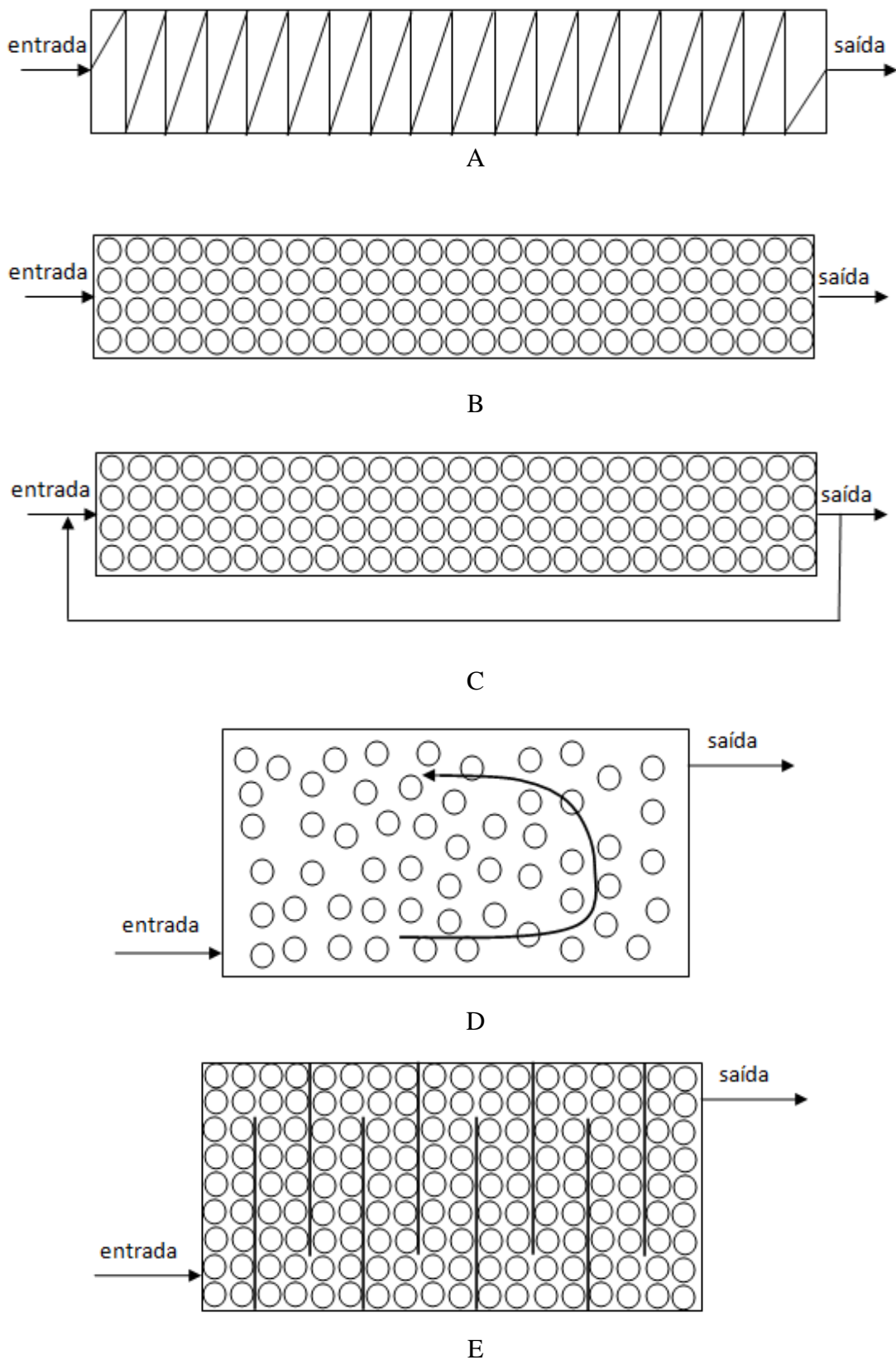


Figura 5.1 – Propostas de configurações para trabalhos futuros. A – configuração tipo “Plug Flow” com ; B – configuração tipo permutador; C – configuração com recirculação parcial; D – reservatório com movimento de esferas de PCM encapsulado; E – reservatório com elevado empacotamento de esferas de PCM encapsulado.

Bibliografia

- Abhat, A. (1983). "Low-Temperature Latent-Heat Thermal-Energy Storage - Heat-Storage Materials." Solar Energy 30(4): 313-332.
- Barba, A. and M. Spiga (2003). "Discharge mode for encapsulated PCMs in storage tanks." Solar Energy 74(2): 141-148.
- Bilir, L. and Z. Ilken (2005). "Total solidification time of a liquid phase change material enclosed in cylindrical/spherical containers." Applied Thermal Engineering 25(10): 1488-1502.
- Cabeza, L. F., F. Badia, et al. (2001). "Corrosion experiments on salt hydrates used as phase change materials in cold storage." IEA ECES IA Annex 17 Kick-off Workshop, Lleida (Spain).
- Cabeza, L. F., J. Illa, et al. (2001). "Immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 32 to 36 degrees C temperature range." Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion 52(2): 140-146.
- Cabeza, L. F., J. Illa, et al. (2001). "Middle term immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 32 to 36 degrees C temperature range." Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion 52(10): 748-754.
- Chan, C. W. and F. L. Tan (2006). "Solidification inside a sphere - an experimental study." International Communications in Heat and Mass Transfer 33(3): 335-341.
- Chapra, S. C. and R. P. Canale (1998). Numerical Methods for Engineers: With Programming and Software Application, Mc Graw-Hill.
- Crank, J. (1975). The Mathematics of Difusion.
- Crank, J. (1984). "Free and Moving Boudary Problems." Clarendomn Press, Oxford.
- Dincer, I. and M. A. Rosen (2002). Thermal energy storage. Systems and Applications. John Wiley & Sons. Chichester (England).
- Eames, I. W. and K. T. Adref (2002). "Freezing and melting of water in spherical enclosures of the type used in thermal (ice) storage systems." Applied Thermal Engineering 22(7): 733-745.
- Eckert, E. R. G., R. J. Goldstein, et al. (1997). "Heat transfer - A review of 1994 literature." International Journal of Heat and Mass Transfer 40(16): 3729-3804.
- Ettouney, H., H. El-Dessouky, et al. (2005). "Heat transfer during phase change of paraffin wax stored on spherical shells." Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme 127(3): 357-365.
- Frade, J. R. and M. Cable (1995). "Combined Effects of Diffusion and Reaction on the Growth or Dissolution of Spherical-Particles." Journal of Materials Science 30(4): 989-994.
- Frade, J. R. and M. Cable (1995). "Numerical-Solutions for Mixed Control of Powder Reactions for Spherical, Cylindrical, or Planar Particles." Journal of the American Ceramic Society 78(1): 90-96.
- Frusteri, F., V. Leonardi, et al. (2005). "Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers." Applied Thermal Engineering(25): 1623-1633.
- Gibbs, B. M. and S. M. Hasnain (1995). DSC study of technical grade phase change heat storage materials for solar heating applications Proccedings of the 1995 ASME/JSME/JSEJ International Solar Energy Conference.
- Hadjieva, M., S. Kanev, et al. (1992). "Thermophysical Properties of Some Paraffins Applicable to Thermal-Energy Storage." Solar Energy Materials and Solar Cells 27(2): 181-187.
- Incropera, F. P. and D. P. DeWitt (1998). Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. Rio de Janeiro, LTC.
- Ismail, K. A. R., C. L. F. Alves, et al. (2001). "Numerical and experimental study on the solidification of PCM around a vertical axially finned isothermal cylinder." Applied Thermal Engineering 21(1): 53-77.
- Ismail, K. A. R., J. R. Henriquez, et al. (2003). "A parametric study on ice formation inside a spherical capsule." International Journal of Thermal Sciences 42(9): 881-887.

- Khodadadi, J. M. and Y. Zhang (2001). "Effects of buoyancy-driven convection on melting within spherical containers." International Journal of Heat and Mass Transfer 44(8): 1605-1618.
- Koizumi, H. (2004). " Time and spatial heat transfer performance around an isothermally heated sphere placed in a uniform, downwardly directed flow (in relation to the enhancement of latent heat storage rate in a spherical capsule)."
." Appl Therm Eng (24).
- Lane, G. A. (1983). Solar Heat Storage: Latent Heat Material, vol. I, Background and Scientific Principles. Florida.
- Lane, G. A. (1986). Solar Heat Storage: Latent Heat Material, vol. II, Technology Florida, CRC Press.
- Lazaridi, A. (1970). "A Numerical Solution of Multidimensional Solidification (or Melting) Problem." International Journal of Heat and Mass Transfer 13(9): 1459-&.
- London, A. L. and R. A. Seban (1943). " Rate of ice formation" Trans. ASME(65).
- Medrano, M., M. O. Yilmaz, et al. (2009). "Experimental evaluation of commercial heat exchangers for use as PCM thermal storage systems." Applied Energy(86).
- Najjar, A. and A. Hasan (2008). "Modeling of greenhouse with PCM energy storage." Energy Conversion and Management 49(11): 3338-3342.
- Perry, H. R. (2000). "Chemical Engineers's Handbook, 7th Edition. McGraw-Hill."
- Regin, A. F., S. C. Solanki, et al. (2008). "Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review." Renewable & Sustainable Energy Reviews 12(9): 2438-2458.
- Saito, A., S. Okawa, et al. (2001). "On the heat removal characteristics and the analytical model of a thermal energy storage capsule using gelled Glauber's salt as the PCM." International Journal of Heat and Mass Transfer 44(24): 4693-4701.
- Sari, A. and K. Kaygusuz (2002). "Thermal and heat transfer characteristics in a latent heat storage system using lauric acid." Energy Conversion and Management 43(18): 2493-2507.
- Shiina, Y. and T. Inagaki (2005). "Study on the efficiency of effective thermal conductivities on melting characteristics of latent heat storage capsules." International Journal of Heat and Mass Transfer 48(2): 373-383.
- Silva, P. D., L. C. Goncalves, et al. (2002). "Transient behaviour of a latent-heat thermal-energy store: numerical and experimental studies." Applied Energy 73(1): 83-98.
- Speyer, R. F. (1994). Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker New York.
- Wilchinsky, A. V., S. A. Fomin, et al. (2002). "Contact melting inside an elastic capsule." International Journal of Heat and Mass Transfer 45(20): 4097-4106.
- Yinping, Z. and J. Yi (1999). " A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials " Measurement Sci. Technol.(10).
- Zalba, B., J. M. Marin, et al. (2003). "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications." Applied Thermal Engineering 23(3): 251-283.
- Zivkovic, B. and I. Fujii (2000). "An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers." Solar Energy 70(1): 51-61.

Anexos

Tabela A 1 - Estudos de Transferência de Calor com utilização de PCMs, usando diferentes fluidos e diferentes geometrias.

Referências	Geometria	Condições de Fronteira	PCM	Fluidos	Modo de Operação	Observações
(Chan and Tan 2006)	Esférica	Temp. Constante	n-Hexadecano	Água	Solidificação	Investigação experimental
(Ettouney, El-Dessouky et al. 2005)	Cápsula Esférica	Convectivas	Parafina	Ar	Fusão e Solidificação	Investigação experimental
(Bilir and Ilken 2005)	Cilíndrica e Esférica	Convectivas	Água		Solidificação	Modelação Matemática
(Shiina and Inagaki 2005)	Cápsula Cilíndrica	Convectivas	Água, Octadecano, Li_2CO_3 , NaCl	Água, Hélio e Ar	Fusão	Investigação experimental e Modelação Matemática
(Koizumi 2004)	Cápsula Esférica	Convectivas	n-Octadecano	Ar	Fusão	Investigação experimental
(Barba and Spiga 2003)	Parede plana, Cilindro e Esfera	Temp. Constante	Mistura de nitrato de Amónio e de magnésio		Solidificação	Modelação Matemática
(Ismail, Alves et al. 2001; Ismail, Henriquez et al. 2003)	Cápsula Esférica	Convectivas	Água/Gelo	Etanol	Solidificação	Modelação Matemática
(Eames and Adref 2002)	Esférica	Convectivas	Água/Gelo	Água	Fusão e Solidificação	Investigação experimental
(Wilchinsky, Fomin et al. 2002)	Cápsula Elíptica	Temp. Constante	n-Octadecano		Fusão	Modelação Matemática
(Silva, Goncalves et al. 2002)	Rectangular	Temp. Cte. na Carga e descarga por acção de ar	Parafina	Ar (Descarga)	Fusão e Solidificação	Investigação experimental e Modelação Matemática
(Khodadadi and Zhang 2001)	Esférica	Temperatura Constante	Parafina		Fusão	Modelação Matemática
(Zivkovic and Fujii 2000)	Rectangular e Cilíndrica	Convectivas	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ar	Fusão	Modelação Matemática
(Saito, Okawa et al. 2001)	Cápsula Cilíndrica	Convectivas	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Água	Solidificação	Investigação experimental e Modelação Matemática

ANEXO A: Imobilização das fronteiras mediante transformação de variáveis

A partir da Eq.2.10, $w = \frac{x}{X(t)}$ podemos definir que

$$\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{1}{X} \quad \text{Equação A 1}$$

e que

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{x}{X^2} \frac{\partial X}{\partial t} \quad \text{Equação A 2}$$

Então, sabendo que a variação da temperatura com a posição é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial w} \quad \text{Equação A 3}$$

Substituindo a Eq.A1 na Eq.A3 obtém-se:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{X} \frac{\partial T}{\partial w} \quad \text{Equação A 4}$$

A segunda derivada da temperatura em ordem à posição é dada por:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad \text{Equação A 5}$$

Substituindo a Eq.A4 e a Eq.A1 na Eq.A5 obtendo-se a seguinte equação

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{X^2} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial w^2} \right] \quad \text{Equação A 6}$$

Assim sendo, a Eq.2.1 fica com a seguinte forma:

$$\frac{\alpha}{X^2} \frac{\partial^2 T}{\partial w^2} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial t} \quad \text{Equação A 7}$$

Substituindo $\partial w/\partial t$ pela Eq.A2, a Eq.A7 fica

$$\frac{\alpha}{X^2} \frac{\partial^2 T}{\partial w^2} + \frac{x}{X^2} \frac{\partial X}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial w} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equação A 8}$$

Trocando a Eq.A4 pela Eq.2.3, obtém-se a seguinte expressão

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{\rho\lambda} \frac{1}{X} \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_1 \quad \text{Equação A 9}$$

Que substituída na Eq.A8 fica

$$\frac{\alpha}{X^2} \frac{\partial^2 T}{\partial w^2} + \frac{x}{X^2} \frac{k}{\rho\lambda} \frac{1}{X} \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_1 \frac{\partial T}{\partial w} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equação A 10}$$

Dividindo T por ΔT e multiplicando e dividindo a segunda parcela por c_p , a Eq.A10 fica:

$$\frac{\alpha}{X^2} \frac{\partial^2 \left(\frac{T}{\Delta T} \right)}{\partial w^2} + \frac{x}{X^2} \frac{k c_p}{\rho\lambda c_p} \frac{\Delta T}{X} \left(\frac{\partial \left(\frac{T}{\Delta T} \right)}{\partial w} \right)_1 \frac{\partial \left(\frac{T}{\Delta T} \right)}{\partial w} = \frac{\partial \left(\frac{T}{\Delta T} \right)}{\partial t} \quad \text{Equação A 11}$$

Efectuando as mudanças de variável propostas pelas Eqs.2.10, 2.11 e 2.12 e rearranjando a equação obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} + w\phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_1 \frac{\partial \theta}{\partial w} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{X^2}{\alpha} \quad \text{Equação A 12}$$

Agora, multiplicando e dividindo o segundo membro da Eq.A12 por X^2_{max} , podem efectuar-se as mudanças propostas pelas Eqs.2.13 e 2.14 obtendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} + w\phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_1 \frac{\partial \theta}{\partial w} = \xi^2 \frac{\partial(\theta)}{\partial \tau} \quad \text{Equação A 13}$$

Voltando à Eq.A9, $\frac{dX}{dt} = \frac{k}{\rho\lambda} \frac{1}{X} \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_1$, multiplicando e dividindo a segunda parcela por c_p e ΔT , passando o X para “dentro” da derivada e dividindo o numerador e o denominador por X^2_{max} , a Eq. A 13fica:

$$\frac{\frac{dX}{dt}}{\frac{X^2_{max}}{X^2_{max}}} = 2 \frac{k c_p}{\rho\lambda c_p} \frac{\Delta T}{X} \left(\frac{\partial \left(\frac{T}{\Delta T} \right)}{\partial w} \right)_1 \quad \text{Equação A 14}$$

ou seja,

$$\frac{\partial \xi^2}{\partial \tau} = 2\phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_1 \quad \text{Equação A 15}$$

ANEXO B: Descrição Detalhada de Algoritmos Numéricos

Para resolver as equações diferenciais que traduzem os balanços energéticos combinados com o deslocamento da interface sólido/líquido foi usado o método implícito das diferenças finitas.

Aplicando o polinómio de Taylor de grau 2 à Eq.2.15 obtém-se a seguinte expressão:

$$\theta_{(w+dw)} = \theta_1 + \frac{\partial \theta}{\partial w} \delta w + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} (\delta w)^2 \quad \text{Equação A 16}$$

ou seja,

$$\theta_0 = \theta_1 - \frac{\partial \theta}{\partial w} \delta w + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} (\delta w)^2 \quad \text{Equação A 17}$$

$$\theta_1 = \theta_1 \quad \text{Equação A 18}$$

$$\theta_2 = \theta_1 + \frac{\partial \theta}{\partial w} \delta w + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} (\delta w)^2 \quad \text{Equação A 19}$$

Então, somando a Eq.A17 com a Eq.A19, e resolvendo em ordem a $\partial^2 \theta / \partial w^2$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} = \frac{\theta_2 - 2\theta_1 + \theta_0}{(\delta w)^2} \quad \text{Equação A 20}$$

Definindo implicitamente cada uma das derivadas parciais da Eq.2.15, obtém-se as seguintes equações.

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \right)_i = \frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j}}{\delta \tau} \quad \text{Equação A 21}$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_{i,j+1} = \frac{\theta_{i+1,j+1} - \theta_{i-1,j+1}}{2\delta w} \quad \text{Equação A 22}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} \right)_{i,j+1} = \frac{\theta_{i+1,j+1} - 2\theta_{i,j+1} + \theta_{i-1,j+1}}{(\delta w)^2} \quad \text{Equação A 23}$$

onde w_{i+1} e w_i são pontos consecutivos da parede, $\delta w = w_{i+1} - w_i$, τ_j , e τ_{j+1} são valores consecutivos do tempo, em que $\delta \tau = \tau_{j+1} - \tau_j$ e $\theta_{i,j}$ denotam os valores da variável dependente para cada ponto da parede w_i e respectivo tempo τ_j .

Combinando Eq.2.15 com as derivadas anteriores (Eq.A21, A22 e A23) obtém-se seguinte:

$$\frac{\theta_{i+1,j+1} - 2\theta_{i,j+1} + \theta_{i-1,j+1}}{(\delta w)^2} + w\phi\left(\frac{\theta_{i+1,j+1} - \theta_{i-1,j+1}}{2\delta w}\right)\left(\frac{\partial\theta}{\partial w}\right)_1 = \xi^2\left(\frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j}}{\delta\tau}\right) \quad \text{Equação A 24}$$

Separando cada uma das parcelas e juntando os termos semelhantes, a equação fica

$$b_{1,i}\theta_{i-1,j+1} + b_{2,i}\theta_{i,j+1} + b_{3,i}\theta_{i+1,j+1} = b_{4,i} \quad \text{Equação A 25}$$

onde,

$$b_{1,i} = 1 - 0.5w\phi(\theta_{i,j} - \theta_{i-1,j}) \quad \text{Equação A 26}$$

$$b_{2,i} = (-2 - (\xi\delta w)^2 / d\tau) \quad \text{Equação A 27}$$

$$b_{3,i} = 1 + 0.5w\phi(\theta_{n,j} - \theta_{n-1,j}) \quad \text{Equação A 28}$$

$$b_{4,i} = -\theta_{i,j}(\xi\delta w)^2 / \delta\tau \quad \text{Equação A 29}$$

Repetindo este raciocínio para a Eq.2.17, tem-se que:

$$\theta_{i-1,j+1} + a_{2,i}\theta_{i,j+1} + \theta_{i+1,j+1} = a_{4,i} \quad \text{Equação A 30}$$

onde,

$$a_{1,i} = 1 \quad \text{Equação A 31}$$

$$a_{2,i} = -2 - (\alpha\xi)^2 / (\alpha^* \delta\tau) \quad \text{Equação A 32}$$

$$a_{3,i} = 1 \quad \text{Equação A 33}$$

$$a_{4,i} = -\theta_{i,j}(\alpha\xi)^2 / (\alpha^* \delta\tau) \quad \text{Equação A 34}$$

para valores $i=1, \dots, m-1$.

Aplicando o método das diferenças finitas à interface entre a parede do reservatório e o PCM, e Eq.2.21, fica

$$-\theta_{m-1,j+1}k^*\xi\frac{\delta w}{\delta x} + \left(1 + k^*\xi\frac{\delta w}{\delta x}\right)\theta_{m,j+1} - \theta_{m+1,j+1} = 0 \quad \text{Equação A 35}$$

Por último, aplicando as diferenças finitas à Eq.2.23, que traduz a conservação de energia entre a parede do reservatório e o PCM, a equação toma a seguinte forma:

$$\left(1 + \alpha\xi(h^* / k^*)\right)\theta_{0,j+1} - \theta_{1,j+1} = 0 \quad \text{Equação A 36}$$

Tendo em conta que no início do Cap.II foi dito que se considerava que a interface sólido/líquido se mantinha à temperatura de fusão do PCM, na prática $\theta_{n,j+1}=1$, que substituído na Eq.A25 permite começar uma série de substituições no sistema de equações lineares contendo apenas duas variáveis independentes desconhecidas.

Quando as substituições chegam à significa que estão na interface entre a parede do reservatório e o PCM, então, a última “linha” do sistema de equações será $b_{1,1}\theta_{0,j+1} + b_{2,1}\theta_{1,j+1} = b_{4,i} - b_{3,1}\theta_{0,j+1}$ que permite saber os valores de $\theta_{0,j+1}$ e $\theta_{1,j+1}$. Estão então reunidas as condições para que se inicie a resolução do sistema de equações de maneira a determinar as variáveis até agora desconhecidas.

Para terminar a explicação do método usado para resolver as equações diferenciais apresentadas, é necessário dizer como é que são obtidas as condições iniciais. Para isso recorre-se a uma aproximação a um estado quase estacionário, assumindo a seguinte associação resistiva.

$$Q_{convecção} = Q_{condução\ parede} = Q_{condução\ PCM} \quad \text{Equação A 37}$$

ou seja,

$$h(T_{w,c} - T_c) = k_w \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \approx k_w \left(\frac{T_{w,h} - T_{w,c}}{L} \right) \approx k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \approx k \left(\frac{T_m - T_{w,h}}{X} \right) \quad \text{Equação A 38}$$

então,

$$(T_{w,c} - T_c) / (T_m - T_c) \approx h^{-1} \left(\frac{L}{k_w} + \frac{X}{k} + \frac{1}{h} \right)^{-1} \quad \text{Equação A39}$$

$$(T_m - T_{w,h}) / (T_m - T_c) \approx \frac{X}{k} \left(\frac{L}{k_w} + \frac{X}{k} + \frac{1}{h} \right)^{-1} \quad \text{Equação A 40}$$

Traduzindo as duas equações anteriores para os parâmetros adimensionais dados pela Eq2.10 a 2.14 tem-se que

$$\theta_{0,0} = \phi \left(h^* + \xi h^* k_w^* / L^* + 1 \right)^{-1} \quad \text{Equação A 41}$$

$$\theta_{m,0} = \phi - \phi \left(1 / (\xi h^*) + k_w^* L^* / \xi + 1 \right)^{-1} \quad \text{Equação A 42}$$

Conhecidos que estão os pontos da extremidade da camada de PCM sólido, os restantes pontos (nas condições iniciais) são dados por uma dependência linear com o tempo, ao longo da camada sólida.

Apenas falta conhecer a espessura inicial da camada de PCM sólido (X_0) e o correspondente tempo inicial (τ_0). Para isso, assumindo a seguinte aproximação quase estacionária, $[(X/k)+(L/k_w)+(1/h)] dX/dt \approx \Delta T/(\rho\lambda)$, tem-se que o tempo (adimensional) inicial é dado por:

$$(0.5\xi^2 + \xi(L^*/k_w^*) + 1/h^*)/\phi \approx \tau \quad \text{Equação A 43}$$