



**Ana Filipa
Pinto Sousa**

**Materiais de mudança de fase (PCM) para aplicações
em refrigeração ou criogenia**



**Ana Filipa
Pinto Sousa**

**Materiais de mudança de fase (PCM) para aplicações
em refrigeração ou criogenia**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
professor associado da Universidade de Aveiro

Doutor Pedro Jorge Marques de Carvalho
investigador auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade
professor catedrático da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus orientadores, prof. Doutora Ana Barros e prof. Doutor Jorge Frade, por todo o apoio, aconselhamento e disponibilidade ao longo desta dissertação.

Ao Carlos Almeida por toda a ajuda e disponibilidade que teve para comigo e pela disponibilização de alguns resultados por ele obtidos.

À Sandra Magina e ao Nuno Gama pela simpatia e disponibilidade em me ajudarem com o manuseamento de diversos equipamentos.

À Eng.^a Ana Caço por todo o apoio, disponibilidade e paciência ao longo desta dissertação.

Ao meu namorado por nunca me deixar desistir e me acompanhar ao longo destes anos de curso que nem sempre foram fáceis.

E aos meus pais, porque sem o apoio deles nada disto seria possível.

palavras-chave

materiais de mudança de fase, refrigeração, acumulação de frio, biopolímeros, organização macromolecular, transferência de calor

resumo

O recurso a energias verdes é, cada vez mais, um tema incontornável já que as energias não renováveis se tornaram num problema devido à grande dependência que temos delas e ao respetivo impacto ambiental. Por exemplo, as arcas congeladoras são equipamentos de produção de frio que servem para conservar alimentos necessitando de estar permanentemente ligadas à rede elétrica, de modo a que o compressor possa ser ligado assim que seja necessário. Estes equipamentos acabam por consumir alguma energia, principalmente quando requerem congelamento de alimentos ou quando são sujeitos a aberturas frequentes. Assim, um controlo inteligente destes equipamentos poderá ser uma das soluções para minimizar os custos energéticos, adequando os consumos a períodos de menor tarifa ou à disponibilidade de energias renováveis e deslocalizadas.

De modo a conseguir-se um consumo mais eficiente de uma arca frigorífica, surgiu a ideia de desenvolver um sistema de refrigeração combinando um painel solar e armazenamento de frio com recurso a materiais de mudança de fase (PCM), com temperaturas de fusão adequadas para o congelamento de alimentos, tais como as composições eutéticas nos sistemas $H_2O-NaCl$ ou H_2O-KCl . Entretanto, no sentido de garantir a estabilização e organização do sistema, foi adicionado um gelificante. Os gelificantes estudados foram a gelatina, que é constituída por colagénio; e o amido de milho. Foi ainda adicionada uma fase condutora à base de grafite com vista a aumentar a condutividade térmica das formulações. A metodologia Taguchi foi utilizada com vista a selecionar a melhor formulação tendo-se recorrido à medição da massa específica e da condutividade térmica como critério de escolha. As formulações mais relevantes foram ainda analisadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para avaliar o desempenho térmico, bem como por difração de raios-X (DRX) e por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para caracterizar estruturalmente os diferentes sistemas. O impacto da composição das formulações na organização macromolecular dos diferentes sistemas, foi avaliado por comparação com os dados recolhidos para um outro sistema semelhante, contendo óleo de girassol, preparado paralelamente por outro estudante.

Os resultados obtidos indicaram que o sistema com óleo era o mais indicado, pois a presença do óleo parece conferir maior estabilidade e homogeneidade à emulsão de mudança de fase. Para este sistema, obteve-se uma condutividade térmica de $0,58 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, e uma gama de temperatura de operação entre $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que para a melhor formulação (preparada na sua ausência de óleo) a condutividade térmica foi de $0,66 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, e a gama de temperatura de operação encontra-se entre $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

keywords

phase change materials, refrigeration, cold storage, biopolymers, macromolecular organization, heat transfer

abstract

The use of green energy is a topic more and more discussed because the use of non-renewable energies has become a major issue due to our enormous dependence on the type of resources used and the corresponding environmental impact. An example of this problem is the use of freezers which are equipments widely used to preserve food. Freezers need to be permanently connected to the power grid so that the compressor can be started when it's necessary. These devices end up consuming some energy, especially when they are needed for fast freezing of food or are often opened. Thus, intelligent control of these devices is one possible solution to minimize energy costs.

In order to achieve a more efficient consumption of energy by a freezer, the idea of developing a cooling system combining a solar panel and the use of phase change emulsions (PCM) emerged, to allow preferential energy consumption at low tariff periods or to cope with intermittency and variability of renewable electricity. For that purpose, one considered development of phase change materials with melting temperatures in the range required for fast freezing of food, such as H₂O-NaCl or H₂O.KCl eutectics. In order to ensure stabilization and organization of the system, a gelling agent was added. The gelling agents studied were gelatine, which consists of essentially in collagen; and corn starch. A graphite-based conductive phase was also added in to increase the thermal conductivity of the formulations. The Taguchi method was used to select the best formulation using data from thermal conductivity and density as criteria of choice. The most relevant formulations were further analysed by differential scanning calorimetry (DSC) to assess the thermal performance and by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to structurally characterize the different systems. The impact of formulations composition on the macromolecular organization of the different systems was evaluated by comparison with data collected for another similar system containing sunflower oil and which had been prepared in parallel, by another student.

The results obtained indicate that the system containing oil is the most promising as the presence of oil seems to confer better stability and homogeneity to the ensuing phase change emulsion.

For this system, the thermal conductivity was 0.58 W/m·K, and the operating temperature range was between -25 °C and 0 °C, whilst for the best formulation prepared in the absence of oil, the thermal conductivity was 0.66 W/m·K and the operating temperature range was between -25 °C and 0 °C

Índice

1.	Enquadramento e Objetivos	1
1.1.	Contexto.....	1
1.2.	Objetivo Proposto	2
2.	Introdução.....	3
2.1.	Rede Elétrica.....	3
2.2.	Potência Solar	6
2.3.	Materiais de Mudança de Fase.....	8
2.3.1.	Eutéticos	11
2.4.	Natureza dos Sais.....	12
2.5.	Incorporação de grafite para melhoria de condutividade térmica.....	13
2.5.1.	Estabilização por aditivos gelificantes	13
2.5.2	Série de Hofmeister	15
2.5.3	Organização microestrutural da fase condutora	17
2.5.4	Estabilização coloidal	17
3.	Materiais e Métodos	19
3.1.	Metodologia	19
3.2.	Materiais	20
3.3.	Equipamentos.....	21
3.4.	Procedimento Experimental.....	22
3.4.1.	Preparação de PCM gelificado com gelatina	22
3.4.2.	Preparação de PCM gelificado com amido	23
4.	Análise e Discussão de Resultados.....	25
4.1.	Avaliação de PCMs gelificados com gelatina	25
4.1.1.	Massa específica.....	28
4.1.2.	Condutividade Térmica	30
4.1.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	30
4.1.	Avaliação de PCMs gelificados com amido	32
4.1.1.	Massa específica.....	33
4.1.2.	Condutividade Térmica	34
4.1.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	39

4.1.4.	Difração de Raios-X.....	45
4.1.5.	Microscopia Eletrónica de Varrimento	47
4.2.	Análise Global e Perspetivas Futuras	49
5.	Conclusões	53
5.1.	Conclusões Gerais	53
5.2.	Trabalhos Futuros	54
6.	Referências	55

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema ilustrativo do funcionamento de uma arca frigorífica em tarifa bi-horária.[8]	5
Figura 2 - Duração da luz do dia em certas latitudes (esquerda) e percentagem de insolação a incidir sob as diferentes latitudes (direita). Adaptado de [9].	6
Figura 3 – Variação da irradiação solar ao longo de 3 dias.....	7
Figura 4 – Variação da irradiação solar ao longo de 3 dias.....	7
Figura 5 - Diferentes classificações do PCM. Adaptado de [6].	10
Figura 6 – Acumulação de calor latente para o caso da transição sólido-líquido. Adaptado de [15].	11
Figura 7 – Diagrama de fases de um sistema água-sal. Adaptado de [17].	12
Figura 8 – Diagrama de fases do sistema NaCl+H ₂ O, onde T corresponde à temperatura e m à molalidade. Adaptado de [18].....	13
Figura 9 – Diagrama de fases do sistema KCl+H ₂ O, onde T corresponde à temperatura e m à molalidade. Adaptado de [18].....	13
Figura 10 – Ciclo de vida ideal de um biopolímero com origem em fontes renováveis. [19]	14
Figura 11 – Série de Hofmeister. Adaptado de https://tinyurl.com/ed5gj	15
Figura 12 – Esquema representativo do <i>salting-out</i> (à esquerda) e do <i>salting-in</i> (à direita). Adaptado de https://tinyurl.com/y5pqwezt	16
Figura 13 – Esquema representativo dos sistemas estudados à base de gelatina.	19
Figura 14 – Esquema representativo dos sistemas estudados à base de amido.	20
Figura 15 – Equipamento utilizado para a preparação de amostras contendo gelatina (à esquerda) e Equipamento utilizado para a preparação de amostras contendo amido (à direita).	22
Figura 16 - Espetros Raman de grafite com diferentes níveis de oxidação.....	26
Figura 17 – Variação da massa específica e da temperatura ao longo do tempo para o sistema C ₂₀ G ₀	29
Figura 18 – Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema C ₂₀ G ₀ . 30	
Figura 19 - Curva DSC obtida para o sistema C ₂₀ G ₀	31
Figura 20 – Variação da massa específica ao longo do tempo e em função da temperatura para o sistema A ₁₀₀ G ₁₅	34

Figura 21 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para os sistemas contendo 100 g/L amido.	35
Figura 22 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para os sistemas contendo 150 g/L amido e para o sistema A ₁₄₀ G ₄ -O, respetivamente.	35
Figura 23 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema A ₁₀₀ G ₅ para 3 ciclos de congelação/descongelação.	37
Figura 24 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema A ₁₅₀ G ₅ para 3 ciclos de congelação/descongelação.	38
Figura 25 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema A ₁₄₀ G ₄ -O para 3 ciclos de congelação/descongelação.	38
Figura 26 - Curvas DSC obtidas para os sistemas contendo 100g/L amido.	39
Figura 27 - Curvas DSC obtidas para os sistemas contendo 150 g/L amido e para o sistema A ₁₄₀ G ₄ -O, respetivamente.	40
Figura 28 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A ₁₅₀ G ₀ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.	42
Figura 29 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A ₁₀₀ G ₅ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.	42
Figura 30 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A ₁₅₀ G ₅ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.	43
Figura 31 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A ₁₄₀ G ₄ -O durante 3 ciclos de descongelação/congelação.	45
Figura 32 – Amostra A ₁₀₀ G ₅ após liofilização.	46
Figura 33 - Amostra A ₁₅₀ G ₅ após liofilização.	46
Figura 34 - Amostra A ₁₄₀ G ₄ -O após liofilização.	46
Figura 35 – Difractograma das diferentes amostras em estudo e principais constituintes das mesmas.	46
Figura 36 - Imagens de SEM da amostra #A ₁₅₀ G ₀ com resolução de ×500 e ×1000, respetivamente.	48
Figura 37 - Imagens de SEM da amostra A ₁₅₀ G ₀ com resolução de ×500 e ×1000, respetivamente.	48
Figura 38 - Imagens de SEM da amostra A ₁₅₀ G ₅ com resolução de ×500 e ×1000, respetivamente.	49

Figura 39 - Imagens de SEM da amostra A ₁₄₀ G ₄ -O com resolução de ×500 e ×1000, respectivamente.....	49
Figura 40 – Condutividade térmica do polietileno preenchido com partículas de grafite. Adaptado de [38].	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Descrição das estruturas de incentivo financeiro para a gestão da procura de energia. [4], [5].....	4
Tabela 2 – Critérios de seleção de PCMs [6], [12], [13].....	9
Tabela 3 – Tipos de dispersões coloidais. Adaptado de [30], [31]	18
Tabela 4 – Resultados obtidos para o sistema PCM + gelatina + grafite expandida.	26
Tabela 5 - Resultados obtidos para diferentes combinações de formulação do PCM.	27
Tabela 6 – Resultados obtidos por DSC para a amostra de colagénio.	31
Tabela 7 – Resultados obtidos para o sistema PCM + amido + grafite oxidada 2X.	32
Tabela 8 – Resultados obtidos por DSC para os sistemas contendo 100g/L amido.	40
Tabela 9 – Resultados obtidos por DSC para os sistemas contendo 150 g/L amido e para o sistema A ₁₄₀ G ₄ -O, respetivamente.	41
Tabela 10 - Resultados obtidos por DSC para o sistema A ₁₅₀ G ₅ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.	44
Tabela 11 – Amplitude dos picos das amostras assinalados no difratograma.	47

Nomenclatura

A	amido
B	base
C	colagénio (componente maioritário da gelatina e com propriedades gelificantes)
CryoSEM	crio-microscopia eletrónica de varrimento (<i>scanning electron cryomicroscopy</i>)
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria diferencial de varrimento (<i>differential scanning calorimeter</i>)
G	grafite oxidada
H ₂ O	água
k	condutividade térmica (W/m·K)
KCl	cloreto de potássio
NaCl	cloreto de sódio
O	óleo
PCM	material com mudança de fase (<i>phase change material</i>)
SEM	microscopia eletrónica de varrimento (<i>scanning electron microscope</i>)
T	topo
T_{fus}	temperatura de fusão
ρ	massa específica (kg/m ³)

1. Enquadramento e Objetivos

1.1. Contexto

Cada vez mais existe uma sensibilização da comunidade para o uso de recursos renováveis ao invés dos não renováveis uma vez que estas fontes de energia vão esgotar num futuro próximo e também pela emissão de gases poluentes que são nocivos para o ambiente. O aquecimento global e o desequilíbrio da vida marinha são das principais consequências do uso intensivo dos mesmos. As fontes renováveis provêm de matérias-primas que não se esgotam, como por exemplo, o sol e o vento. Sendo assim, cada vez mais é exigida uma utilização racional e eficiente da energia uma vez que ainda não se consegue produzir energia puramente vinda de fontes renováveis.

Neste contexto, há uma procura cada vez maior por encontrar equipamentos que consumam menos energia e que tenham uma maior eficiência de funcionamento, quer por quem os fabrica, quer por quem os adquire.

Os sistemas de refrigeração têm custos energéticos ainda elevados devido à necessidade de operação do compressor para movimentar o fluido refrigerante dentro dos tubos. Em Portugal, considerando uma arca de potência 195 W (arca de baixa classe energética) e que opera 24 horas por dia, corresponde a um consumo energético de 733 kWh por ano. Isto corresponde a 14% da energia consumida pelo setor residencial. [1], [2]

A energia solar torna-se uma alternativa com algum interesse na área da refrigeração uma vez que no período de maior consumo energético é quando existe uma maior disponibilidade de radiação solar. Para os períodos de menor radiação solar podem ser utilizados materiais de mudança de fase (*phase change materials* – PCM) para a conservação da temperatura.

1.2. Objetivo Proposto

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento e estudo de materiais de mudança de fase para aplicações em refrigeração ou criogenia.

A água por si só é um bom acumulador de energia devido à sua elevada capacidade calorífica e, sobretudo, a respetiva entalpia de mudança de fase, que permite armazenamento de frio ou calor sem excessiva variação de temperatura. Porém a gama de temperaturas a que ocorre a mudança de fase não é o ideal para operar num sistema de refrigeração. Por isso, as soluções aquosas de sais comuns tais como NaCl ou KCl são interessantes pois mantêm a elevada capacidade de acumulação de energia da água, enquanto que o ponto de fusão pode ser ajustado às condições pretendidas, sem custos excessivos. Porém, as soluções aquosas apresentam baixa condutividade térmica e expansão no congelamento. Para melhorar a condutividade térmica, foi considerada a hipótese de adição de grafite, que garante elevada condutividade térmica a custos moderados. Além disso, de modo a contornar o problema da expansão na congelação, foi adicionada uma fase orgânica, dispersa por emulsificação, que contrairia no congelamento, resultando numa estrutura estável. Esta fase orgânica seria um gelificante que inibiria a separação de fases.

Neste sentido, os requisitos desejados para o material de mudança de fase são:

- Baixo custo e baixo impacto ambiental;
- Boa condutividade térmica;
- Gama de temperaturas de mudança de fase ampla;
- Entalpia de fusão elevada;
- Temperatura de fusão perto dos $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Baixa variação de volume com a temperatura.

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um material de mudança de fase que cumpra os requisitos acima identificados, que seja estável ao longo do tempo e cujo impacto ambiental seja reduzido.

2. Introdução

2.1. Rede Elétrica

O uso intenso de energia elétrica durante certos períodos do dia e a variabilidade das energias renováveis originam desajustes entre produção e consumo de eletricidade, com impacto nas diferenças de tarifas entre picos de consumo e de produção ou disponibilidade.

O aumento do número de fontes de energia renováveis causa uma ameaça às redes elétricas atuais, uma vez que estas começam a não ter capacidade de resposta face à procura e oferta. Assim, a solução para este problema emergente passa pela criação de redes elétricas inteligentes (*Smart Grids*). A rede inteligente é uma rede elétrica moderna em que há melhoria na eficiência, fiabilidade e segurança, com integração de fontes energéticas alternativas e renováveis, através de um controlo automático e tecnologias de comunicação modernas. [3]

Alguns dos principais aspetos que têm motivado a implementação de gestão inteligente são: [3]

- Infraestruturas das redes atuais envelhecidas;
- Aumento da procura de energia a nível mundial;
- Maior pressão política para a redução das emissões de CO₂;
- Ineficiência no uso dos grupos geradores de reserva;
- Aumento da distância entre centros de produção e centros de consumo;
- Maior abundância de pequenas produções de energia independentes;
- Melhor resposta face às intermitências e flutuações inerentes a algumas fontes renováveis (solar e eólica);
- Existência de novos modelos de consumo (ex. veículos elétricos);
- Aumento dos preços dos combustíveis fósseis;
- Regulamentos e fiscalizações cada vez mais apertadas;
- Desagregação do serviço público enquanto regulador do comércio de energia;
- Necessidade de transparência da relação consumo/preço ao consumidor;
- Aumento da competitividade do mercado face aos preços da energia;
- Necessidade de transmissão e distribuição de energia mais eficientes e rentáveis;
- Sustentabilidade.

As redes elétricas inteligentes ajudam a equilibrar a oferta e a procura de energia, através da recolha de dados e tratamento dos mesmos provenientes quer dos consumidores como dos produtores, tornando o sistema elétrico mais responsivo e flexível. Existem diversos meios de conseguir este equilíbrio, tal como se pode verificar na Tabela 1. Em Portugal, tal como em muitos outros países, o tempo de uso é o mais utilizado. Este consiste em dois ou três períodos, sendo distinguidos como horas de ponta, cheia e vazio, os quais têm custos diferentes consoante o período em questão, sendo o período mais barato as horas de vazio. [4], [5]

Tabela 1 – Descrição das estruturas de incentivo financeiro para a gestão da procura de energia. [4], [5]

Recompensa	Tipo de Programa	Descrição do Programa
Baseada no Preço	Tempo de Uso	Tarifas definidas ao longo de diferentes períodos do dia
	Preço de Pico Crítico	Tarifa normal com alteração de preço pontual durante pico de procura
	Preços em Tempo Real	Preço representa flutuações dos custos de mercado consoante a oferta e a procura
Baseada no Incentivo	Controlo Direto	Controlo da carga por interrupção ou redução
	Procura por Licitação	Negociação do preço entre o fornecedor e cliente consoante a carga
	Reação à Procura de Emergência	Plano de contingência em caso de produção insuficiente
	Regulação de Frequência Distribuída	Modulação da carga, em tempo real, com base na flutuação da frequência (carga vs. fornecimento de energia)
Baseada na Comunicação	Infraestrutura de comunicação e computação	Implementação de redes elétricas inteligentes (ex. contadores inteligentes)

O uso de materiais de mudança de fase (PCM) para acumulação de frio ou de calor torna-se interessante do ponto de vista de modulação do consumo. Este utiliza o calor latente para armazenar a energia que é necessária remover ou fornecer ao sistema, em períodos de baixas tarifas ou de maior disponibilidade de energia, diminuindo custos.

Quando associados a um sistema de controlo inteligente de rede elétrica, os PCMs permitem o consumo de energia por parte do equipamento durante as horas de vazio. Durante as horas de cheio, o PCM manterá a temperatura do sistema, impedindo sobreaquecimento, por fusão do PCM, como ocorre em condições de acumulação de frio em arca frigoríficas, ou excessiva descida de temperatura, por solidificação do PCM em condições de acumulação de calor. No Capítulo 2.3 são discutidas em mais detalhe quais as características que estes materiais devem possuir. A existência de dois diferentes períodos de consumo leva a que o consumidor procure sempre aquele que terá um menor custo. O período de vazio é sempre o mais barato, pelo que existe um maior interesse que o equipamento de refrigeração opere preferencialmente durante estes períodos. Este período normalmente corresponde à noite. Na Figura 1 encontra-se sintetizada esta informação. [6], [7]

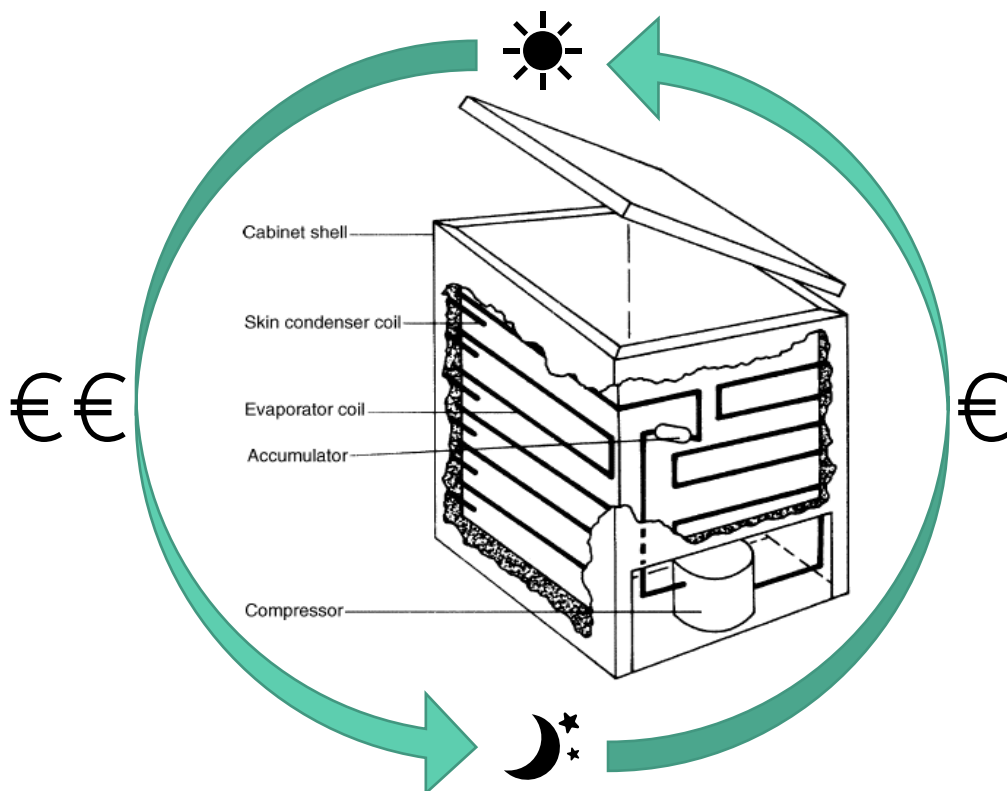


Figura 1 – Esquema ilustrativo do funcionamento de uma arca frigorífica em tarifa bi-horária.[8]

2.2. Potência Solar

As sociedades atuais têm promovido fontes renováveis de energia tais como a solar, a eólica, e a hídrica. A energia solar é uma das opções mais promissoras uma vez que a maior parte dos países tem uma boa exposição solar durante largos períodos do dia. Adicionalmente este tipo de energia está disponível em períodos diurnos de maior consumo e, frequentemente, com maior disponibilidade em períodos do ano (verão) em contraciclo com outras energias renováveis (hídrica e eólica). O desenvolvimento de equipamentos capazes de se ajustar a essa variabilidade e sazonalidade seria ideal. Para isso, é necessário avaliar a disponibilidade e a variação da energia solar ao longo do ano, adequando também os equipamentos a variações na exposição solar em diferentes latitudes (Figura 2).

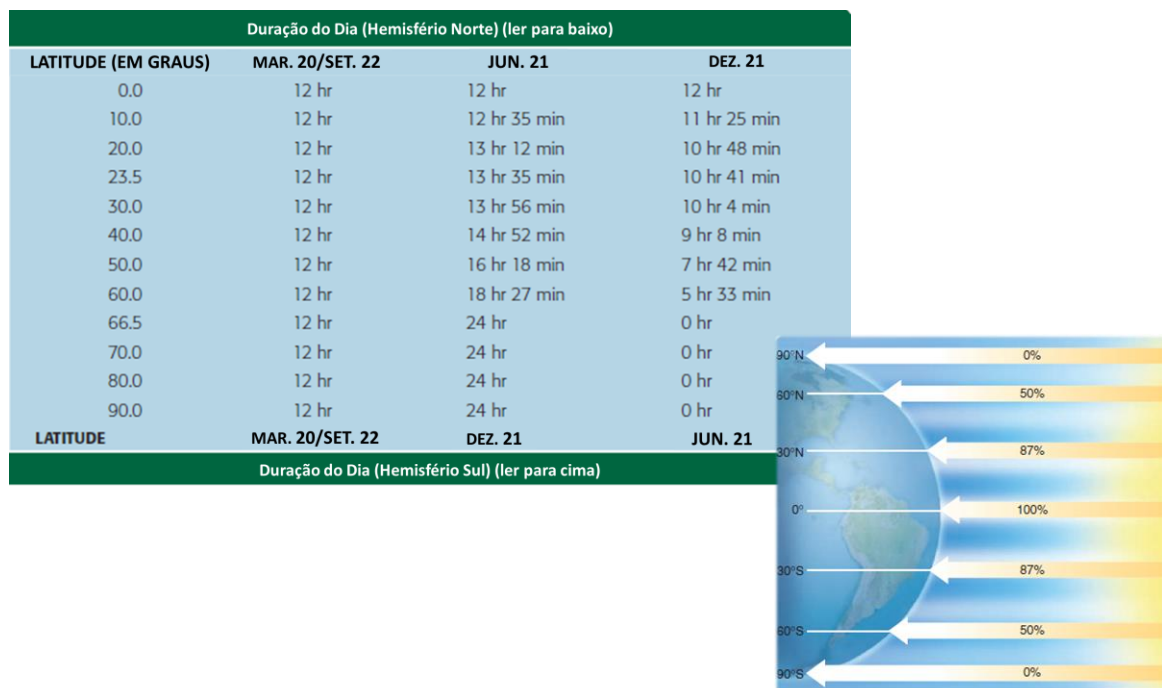


Figura 2 - Duração da luz do dia em certas latitudes (esquerda) e percentagem de insolação a incidir sob as diferentes latitudes (direita). Adaptado de [9].

Existem estudos acerca da variação da radiação solar ao longo do dia para a época de verão e inverno para o Kuwait (médio oriente). Na Figura 3 e na Figura 4 apresentam-se os resultados obtidos num estudo realizado durante 3 dias no verão e 3 dias no inverno sobre a variação da irradiação solar ao longo do dia e o impacto na energia coletada no Kuwait. [10]

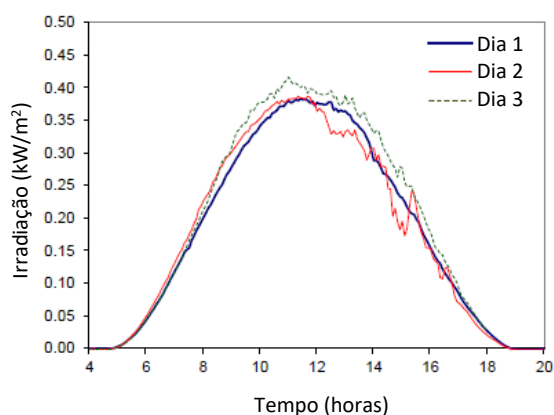


Figura 3 – Variação da irradiação solar ao longo de 3 dias no verão. Adaptado de [10].

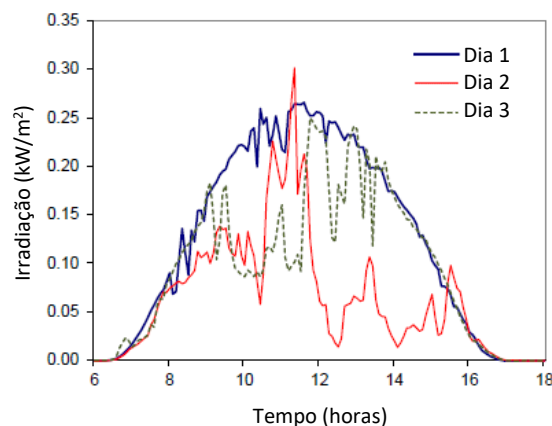


Figura 4 – Variação da irradiação solar ao longo de 3 dias no inverno. Adaptado de [10].

Na Figura 3 verifica-se que o nascer do sol ocorreu à volta das 5:00 h. Por volta das 11:00 h atingiu-se o pico máximo de radiação solar, que se manteve até perto das 13:00 h. A partir daí, a irradiação começou a decrescer gradualmente. A oscilação de valores para os diversos dias acredita-se que se deva às condições atmosféricas (pequenas nuvens).

No inverno, a irradiação solar apresentou diversas oscilações, tal como se pode verificar na Figura 4. Estas flutuações de valores devem-se à mudança das condições atmosféricas no momento de medição do aparelho. Os picos de irradiação nos 3 dias aconteceu por volta das 12:00.

Em comparação com os resultados no verão, a energia coletada média por irradiação solar no inverno é cerca de 61% menor, o que pode implicar a necessidade de uso de uma fonte de energia de *backup*. Para Portugal, não foi encontrado nenhum estudo deste tipo. [10]

Assumindo que uma arca consome cerca de 204 kW/ano (arca de classe A++) isto traduz-se em cerca de 0,56 kWh/dia, ou uma potência média de 93 W durante 6 horas. [11] Este consumo, é compatível com a energia produzida com 1 m² de painel solar, tendo em conta valores típicos de massa específica de energia solar ao nível do mar da ordem de 1 kW/m² e admitindo eficiência da ordem de 10%. Assim, espera-se que a implementação de PCM permite concentrar o consumo elétrico no período de maior disponibilidade de energia solar, com diferentes períodos de funcionamento:

- i) uso exclusivo do PCM durante a noite, admitindo que a massa de PCM e o seu calor latente asseguram total autonomia de frio durante esse período, por fusão do PCM;

- ii) uso da energia solar para acionar o compressor, mantendo a temperatura pretendida durante o dia;
- iii) uso de parte da energia disponível durante as horas de maior potência solar para armazenamento de frio, por solidificação do PCM

Contudo, a irradiação solar durante o dia pode ser muito irregular, como se mostra na Figura 4, sobretudo em épocas de maior pluviosidade ou nebulosidade, sendo insuficiente para total autonomia.

2.3. Materiais de Mudança de Fase

Os materiais de mudança de fase (PCM) são conhecidos pela sua elevada capacidade de armazenamento de energia térmica, sobretudo na forma de calor latente, cuja libertação ou captura pode ocorrer com variações mínimas de temperatura $|\delta T| \ll T_{fus}$, relativamente à temperatura de fusão T_{fus} . Podem ser usados em condições de armazenamento de calor para controlar o arrefecimento excessivo, por libertação de calor durante a solidificação, ou armazenamento de frio, para controlar sobreaquecimento por captura de calor durante a fusão. Sendo assim, estes materiais podem ser uma solução para aumentar a eficiência do armazenamento e uso de energia em muitos setores industriais. [12] Os PCMs de armazenamento de frio podem ser usados em refrigeração ou criogenia e os PCMs de armazenamento de calor podem ser usados como alternativa ao aquecimento direto ou como complemento de isolamento térmico.

Além do valor do calor latente, que determina a massa específica energética, as aplicações dos PCMs dependem da adequação do ponto de fusão à gama de temperaturas das aplicações pretendidas, além do custo e outras propriedades listadas na Tabela 2. A literatura inclui critérios para a seleção de PCMs para diferentes tipos de aplicações representativas. [6], [12]–[14]

Tabela 2 – Critérios de seleção de PCMs [6], [12], [13].

Tipo de Propriedade	Critério
Propriedades Termodinâmicas	Temperatura de transição na gama de temperaturas de operação
	Elevado calor latente por unidade de volume
	Elevado calor específico (sensível), alta massa específica e alta condutividade térmica
	Pequenas variações de volume na mudança de fase e pequena pressão de vapor na gama de temperaturas de operação de modo a reduzir os problemas de contenção
	Fusão congruente
Propriedades Cinéticas	Velocidade de nucleação elevada de modo a evitar sobreaquecimento da fase líquida
	Velocidade de cristalização elevada
Propriedades Químicas	Estabilidade química
	Ciclo de congelação/descongelação completo
	Sem degradação ao fim de um largo número de ciclos
	Materiais não-corrosivos, não-tóxicos, não-inflamáveis e não-explosivos
Propriedades Económicas	Abundante
	Acessível
	Economicamente viável
	Reciclagem e tratamento fáceis
	Bom desempenho ambiental com base na análise do ciclo de vida (LCA)

Na Figura 5 são apresentadas as diferentes classificações para os PCMs. Incluem materiais orgânicos e materiais inorgânicos, sendo cada um destes subdividido em compostos e eutéticos.

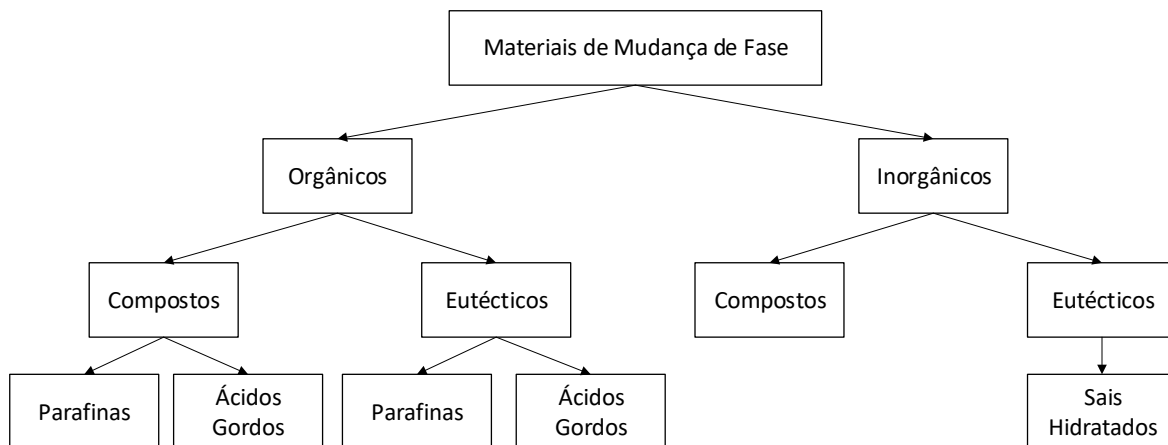


Figura 5 - Diferentes classificações do PCM. Adaptado de [6].

Os PCMs orgânicos são selecionados entre os compostos não corrosivos nem tóxicos ou perigosos para o meio ambiente, recicláveis e estáveis a nível químico e térmico. Compreendem parafinas e outros compostos, tais como ácidos gordos, com temperaturas de fusão numa vasta gama. Por exemplo, a temperatura de fusão das parafinas tende a aumentar com a sua massa molecular. Contudo, não são aplicáveis a elevadas temperaturas e os compostos com temperaturas de fusão compatíveis com as condições de refrigeração ou criogenia tendem a apresentar riscos de toxicidade ou segurança quando libertado para o meio ambiente, como se verifica no caso de alcanos com temperaturas de fusão na gama entre $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (decano, undecano e duodecano). Apresentam variação de volume significativa na mudança de fase, com fusão expansiva, e o seu custo também pode condicionar algumas aplicações.

Os PCMs inorgânicos apresentam geralmente entalpia de fusão superior à dos PCMs orgânicos, que se traduz em massa específica de armazenamento energético superior, também apresentam geralmente condutividade térmica superior e incluem materiais de baixo custo (p.e. eutécticos $\text{H}_2\text{O-NaCl}$). A nível de desvantagens, muitos destes materiais são corrosivos (p.e. eutécticos de cloretos tais como $\text{H}_2\text{O-NaCl}$), ou ligeiramente tóxicos e podem sofrer decomposição ou transformações irreversíveis, como ocorre no caso de nitratos hidratados. Em geral, a fusão dos PCMs inorgânicos também é expansiva. Contudo, a transformação água-gelo apresenta comportamento excepcional, com solidificação expansiva, com riscos de danificação de condutas ou outros invólucros fechados.

Este trabalho focar-se-á nos eutécticos inorgânicos, designadamente soluções de cloretos (NaCl , KCl , ...) uma vez que apresentam temperaturas eutécticas na gama de temperaturas pretendida. O carácter invariante da transformação eutéctica garante condições

para acumulação e libertação de calor com desvios mínimos relativamente à temperatura eutética e também sem alteração da composição eutética, à semelhança da transformação água-gelo. Pelo contrário, acumulação ou libertação de calor sensível depende diretamente da variação de temperatura, como se ilustra na Figura 6 [15], não permitindo operação em condições quase isotérmicas. [6], [13], [15]

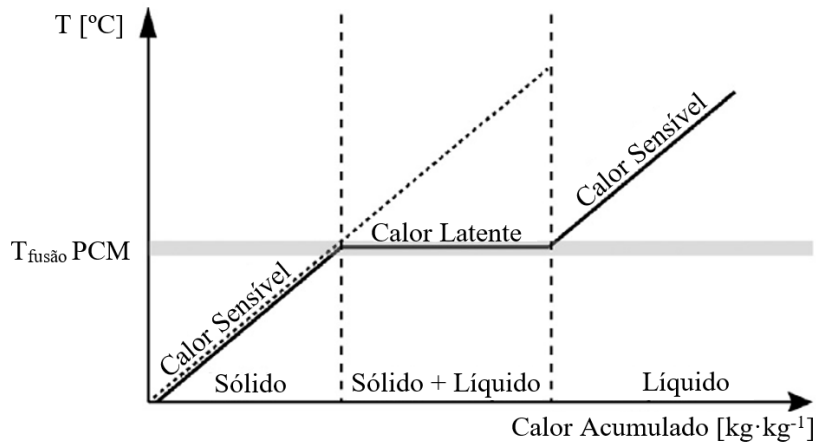


Figura 6 – Acumulação de calor latente para o caso da transição sólido-líquido. Adaptado de [15].

2.3.1. Eutéticos

Um eutético é um sistema constituído por dois ou mais componentes que descongela e congela congruentemente, i.e., sem alteração da composição, formando uma mistura de cristais durante a cristalização e não permitindo a separação dos componentes individualmente. Pela Figura 7 é possível compreender o funcionamento de um eutético, sendo que o ponto D_1 corresponde ao ponto eutético.

A mistura eutética funde quase a temperatura constante e o componente inorgânico pode ser um sal anidro (p.e. NaCl) ou hidratado, geralmente em solução aquosa, sendo a temperatura de fusão eutética e a composição eutética dependente dos seus componentes (solvente e soluto). Os desvios relativamente à composição eutética implicam perda do carácter invariante, com segregação prévia de cristais de gelo pró-eutético, (em composições hipo-eutéticas), ou soluto pró-eutético (em composições hiper-eutéticas) e variações graduais de temperatura e composição da fase líquida, como se ilustra na Figura 7, antes da conversão do líquido eutético residual.

A temperatura eutética também é a temperatura de fusão mais baixa a que o sistema pode operar. Sendo assim, os PCMs eutéticos permitem as condições mais favoráveis para

aplicações em refrigeração ou criogenia, combinando a reversibilidade com a possibilidade de operar a temperaturas suficientemente baixas. [6], [13], [16]

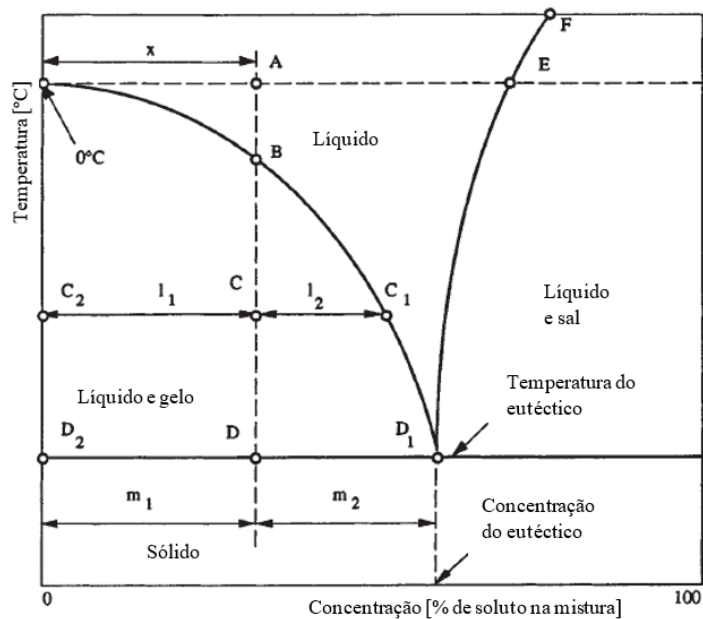


Figura 7 – Diagrama de fases de um sistema água-sal. Adaptado de [17].

2.4. Natureza dos Sais

Os diagramas de fases das soluções de sais apresentam um ponto eutético. Contudo, os equipamentos de refrigeração requerem temperaturas inferiores a 0 °C, para impedir descongelamento de alimentos, ou mesmo inferiores a -20 °C, para congelamento rápido de alimentos. O primeiro sal cuja solução eutética corresponde a estas características é o cloreto de sódio, NaCl, com transformação eutética a -21,2 °C e com composição 23,3 wt% (Figura 8). Não é nocivo para o meio ambiente e garante condições de segurança, embora possa implicar riscos de corrosão de componentes metálicos dos equipamentos de frio. Alternativamente, considerou-se a possível utilização de soluções de cloreto de potássio (KCl) com eutético a -10,7 °C e composição 19,87 wt% (Figura 9). Este sal apresenta uma força iônica semelhante e a menor concentração de sal poderá traduzir-se em maior massa específica energética. A sua temperatura eutética é adequada para a conservação de alimentos congelados, embora não garanta condições adequadas para congelamento rápido. [18]

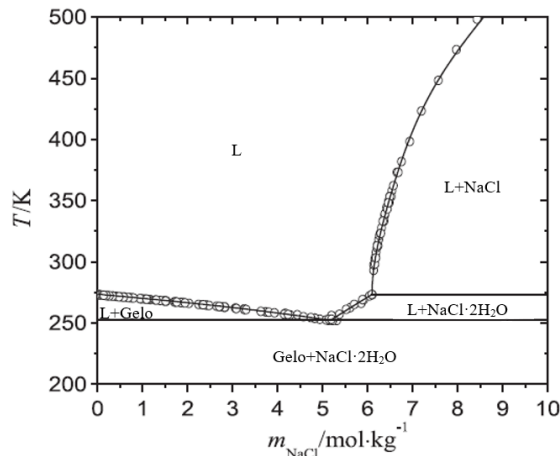


Figura 8 – Diagrama de fases do sistema NaCl+H₂O, onde T corresponde à temperatura e m à molalidade. Adaptado de [18].

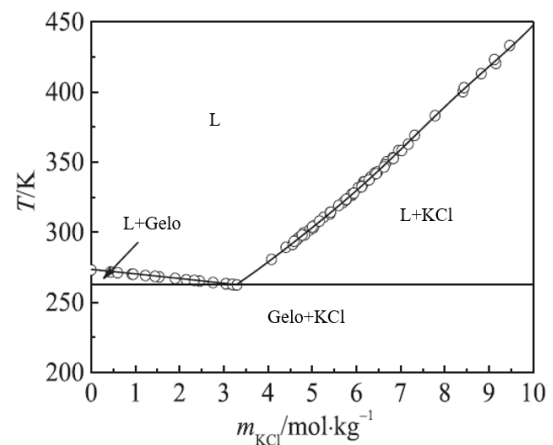


Figura 9 – Diagrama de fases do sistema KCl+H₂O, onde T corresponde à temperatura e m à molalidade. Adaptado de [18].

2.5. Incorporação de grafite para melhoria de condutividade térmica

2.5.1. Estabilização por aditivos gelificantes

O objetivo de melhorar a condutividade térmica resulta da baixa condutividade da água ou correspondentes soluções eutéticas. A opção pela utilização de grafite, em detrimento de outras alternativas tais como condutores metálicos, justifica-se pela tolerância da grafite ao ambiente corrosivo dos sais e também pela menor massa específica da grafite, que atenua problemas de sedimentação, ou ainda pela possibilidade de exfoliação, para permitir empacotamento com reduzidos teores da fase sólida condutora. Também poderão ser viáveis outros desenvolvimentos à base de matrizes de grafite, nanotubos de carbono, etc. [15]

Contudo, persistem riscos de sedimentação a longo prazo, possivelmente agravados pela morfologia do crescimento de cristais de gelo e variações de volume, durante ciclos consecutivos de mudanças de fase. Assim, o conceito de incorporação de partículas condutoras incluiu a adição de gelificantes, para garantir estabilidade microestrutural, privilegiando a utilização de gelificantes renováveis e com reduzido impacto ambiental, eventualmente sujeitos a biodegradação final, como se mostra na Figura 10.

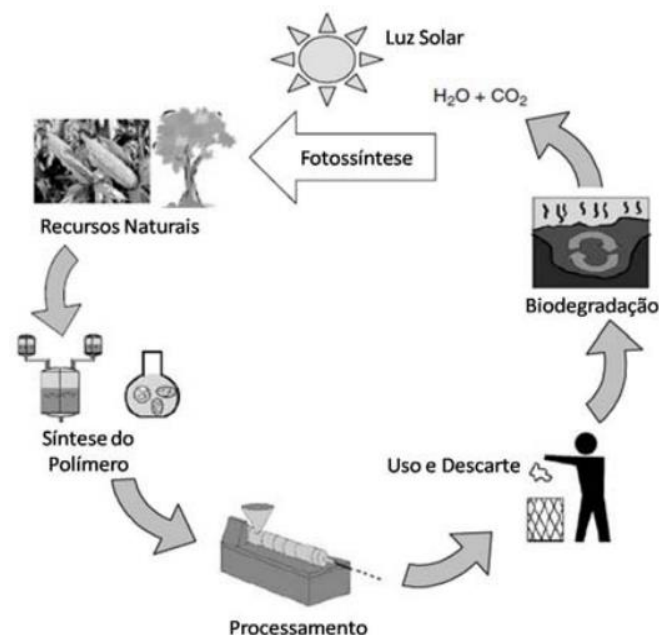


Figura 10 – Ciclo de vida ideal de um biopolímero com origem em fontes renováveis. [19]

Com base em estudos preliminares, foram selecionados o colagénio e o amido, uma vez que são biodegradáveis, de baixo custo e de fácil acesso. A gelatina, constituída maioritariamente por colagénio, gelifica por arrefecimento, após aquecimento prévio, enquanto que o amido gelifica durante o próprio aquecimento a temperaturas próximas de 100 °C. Quando o amido é aquecido, a estrutura cristalina é alterada por quebra das ligações intermoleculares de hidrogénio e, as moléculas de água expostas ligam-se por pontes de hidrogénio aos grupos hidroxilo do amido, dando origem à gelificação. Como será referido à frente para o caso do amido, a diversidade de fontes do biopolímero poderá condicionar os resultados obtidos [20]–[22]

Quanto à influência do amido na condutividade térmica, estudos indicam que esta é influenciada pela estrutura, teor de humidade e ainda temperatura de gelificação. Para sistemas de géis de amido com um teor de humidade de 80-94%, a condutividade aumenta de 0,538 a 0,597 W/m·K com o aumento do teor de água [23].

Entretanto, a presença de cloreto de sódio pode influenciar a temperatura de gelificação do amido, a qual depende da quantidade de água e da concentração de sal presente. Para concentrações baixas de NaCl (por exemplo, abaixo de 7%) ocorre aumento da temperatura de gelificação do amido, ao passo que concentrações elevadas têm efeito oposto. A presença do sal limita o intumescimento dos grânulos de amido quando a água está em excesso, através da redução da entrada da mesma pelas interações do Na⁺ com os

grupos hidroxilo do amido, o que resulta no aumento da temperatura de gelificação. Contudo, diferentes tipos de amido, podem apresentar comportamentos diferentes na presença da mesma concentração de sal. [24], [25]

2.5.2 Série de Hofmeister

O efeito que os sais podem ter sobre o comportamento de polímeros, em particular bioplímeros, foi descoberto por Franz Hofmeister, no final do século 19. Hofmeister observou uma ordenação particular dos íons na capacidade de precipitar proteínas da clara de ovo. Assim, concluiu que a eficácia dos sais na precipitação da proteína se devia à capacidade de ordenação da água, hoje denominada hidratação. Desde então, o efeito de Hofmeister tem sido observado em diferentes sistemas, incluindo em sistemas com proteínas, retenção de água em sistemas macroscópicos, ordenação molecular de tensoativos e modulação das conformações das proteínas. [26], [27]

Assim, foi possível criar uma escala que ordena os aniões e os catiões tendo em conta a capacidade de precipitar (ou não) os polímeros em solução, conhecida como série de Hofmeister ou série liotrópica. A ordem típica da série é apresentada na Figura 11. Na Figura 12 é apresentado um esquema sobre o efeito destes sais nos polímeros.

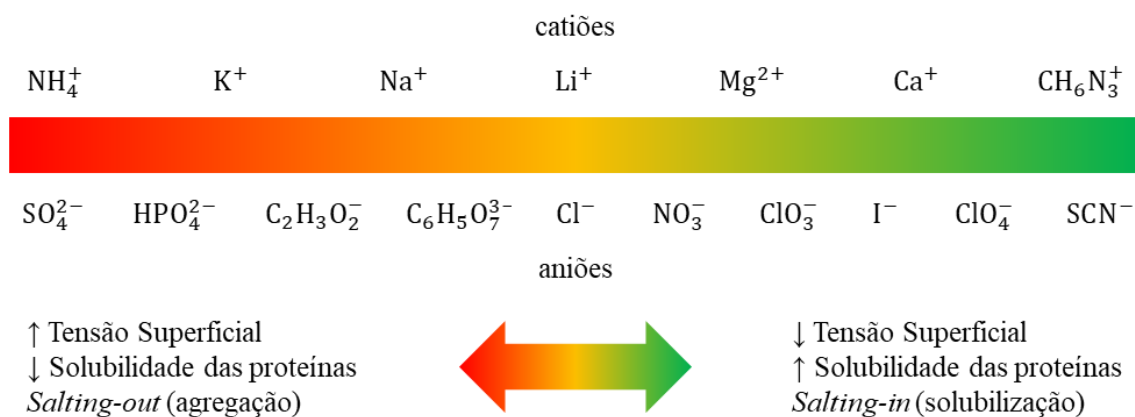


Figura 11 – Série de Hofmeister. Adaptado de <https://tinyurl.com/ed5gj>.

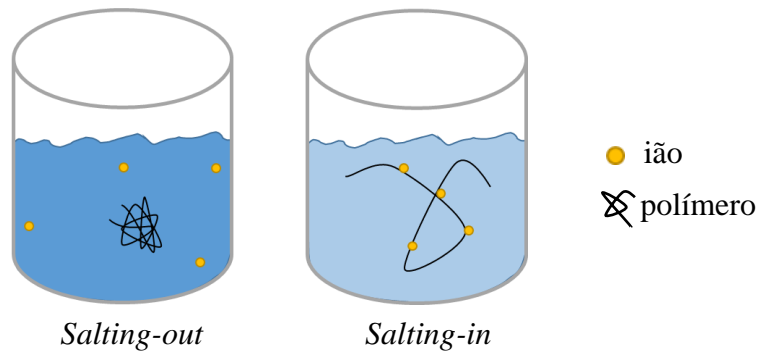


Figura 12 – Esquema representativo do *salting-out* (à esquerda) e do *salting-in* (à direita). Adaptado de <https://tinyurl.com/y5pqwezt>.

As espécies à esquerda da série são designadas de cosmotrópicos. Estes íões reduzem a fração de água livre, o que implica o aumento da viscosidade da solução. Os cosmotrópicos levam ao aumento da tensão superficial, baixam a solubilidade das proteínas e macromoléculas (efeito *salting-out*, ou seja, agregação do polímero).

Já as espécies à direita da série são nominadas de caotrópicos. Estes íões aumentam a fração de água livre, o que leva a que haja uma diminuição da viscosidade da solução aquosa. Os caotrópicos levam à diminuição da tensão superficial, aumentam a solubilidade das proteínas (efeito *salting-in*, ou seja, solubilização do polímero). [27]–[29]

Atualmente existem diversos estudos direcionados para a compreensão do efeito dos sais em macromoléculas e do efeito da influência do íão nas ligações por pontes de hidrogénio na água. Há estudos que apontam que os sais têm pouco ou nenhum impacto nas orientações das ligações por pontes de hidrogénio na água. Porém, outros estudos afirmam que os sais podem ter influência na dinâmica da água ou na estabilização/destabilização das proteínas pela formação de pontes de hidrogénio e interações electrostáticas (também designadas por pontes de sal) e alterações na tensão superficial do solvente e na interface proteína-solvente, alterações estas induzidas pelo sal. [27]

2.5.3 Organização microestrutural da fase condutora

A fração de partículas condutoras deve ser otimizada para garantir adequado compromisso entre o impacto negativo na massa específica energética (por unidade de massa ou por unidade de volume) e o impacto positivo na potência de libertação ou captura de calor, determinado pelo aumento de condutividade térmica. Esta, depende do teor de fase condutora e da sua distribuição microestrutural. [20], [21]

A utilização de micro ou macroestruturas (ex. grafite expandida) permitem uma certa flexibilidade na organização estrutural, maximizando a condutividade para determinado teor de fase condutora ou minimizando o teor necessário para determinado objetivo de condutividade térmica. A não organização do material condutor leva a que sejam necessárias quantidades superiores desse mesmo material para garantir os objetivos de condutividade térmica, e para evitar sedimentação das partículas de fase condutora. [20]

2.5.4 Estabilização coloidal

A utilização de carbonos nanoestruturados também pode tirar partido da estabilização coloidal de partículas com dimensões entre 1 nm (10^{-9} m) a 1 μ m (10^{-6} m). Poderão incluir diferentes tipos de partículas dispersas e diferentes meios dispersantes (Tabela 3). No caso presente salienta-se a possível estabilização de carbonos nanoestruturados, podendo ainda considerar-se o desenvolvimento de nanoemulsões para minimizar as variações de volume nas mudanças de estado. A estabilização poderá depender do carácter liófilo (atração por líquidos) e liófilo (repulsão a líquidos) da fase dispersa, eventualmente ajustado com recurso a tensioativos, cuja constituição compreende uma extremidade liófila e outra liófila, estabilizando as interfaces. [30], [31] Outros fatores a ponderar incluem:

- dimensões das partículas;
- forma e flexibilidade das partículas;
- propriedades superficiais, tais como o carácter hidrofílico/hidrofóbico de carbonos, ajustável por oxidação parcial;
- interações partícula-partícula;
- interações partícula-solvente.

Tabela 3 – Tipos de dispersões coloidais. Adaptado de [30], [31]

Fase dispersa	Meio dispersante	Nome	Exemplos
Líquido	Gás	Aerossol Líquido	Nevoeiro
Sólido	Gás	Aerossol Sólido	Fumaça
Gás	Líquido	Espuma Líquida	Chantilly
Líquido	Líquido	Emulsão Líquida	Leite; maionese
Sólido	Líquido	Sol Líquido	Aglomerados de átomos de ouro em água
Gás	Sólido	Espuma Sólida	Poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsão Sólida	Queijo
Sólido	Sólido	Sol Sólido	Vidro Rubi (ouro disperso em vidro)

3. Materiais e Métodos

3.1. Metodologia

Inicialmente escolheram-se soluções aquosas de um sal comum (sal de cozinha), gelatina comercial e grafite expandida para implementar o desenvolvimento dos PCMs. A água combina abundância com elevada entalpia de fusão e ponto de fusão próximo da gama de trabalho pretendida, sendo ajustável por adição de cloretos de baixo custo (NaCl, KCl, NH₄Cl, ...). A gelatina comercial foi escolhida pela sua abundância e pelo seu conhecido efeito gelificante de meios aquosos. A grafite é o polimorfo mais abundante e acessível de carbono e apresenta elevada condutividade, sobretudo nos planos basais. A utilização de grafite expandida visou minorar a sedimentação e foram efetuados tratamentos térmicos controlados, para diminuir o seu carácter hidrofóbico, por oxidação parcial.

Posteriormente, foram realizados estudos com óxido de grafeno, em substituição da grafite, com cloreto de potássio, em substituição de cloreto de sódio e com amido, em substituição da gelatina.

De modo a sintetizar todos os diferentes sistemas em estudo, é apresentado na Figura 13 e na Figura 14 o esquema representativo tendo como base o gelificante utilizado: gelatina e amido, respetivamente.

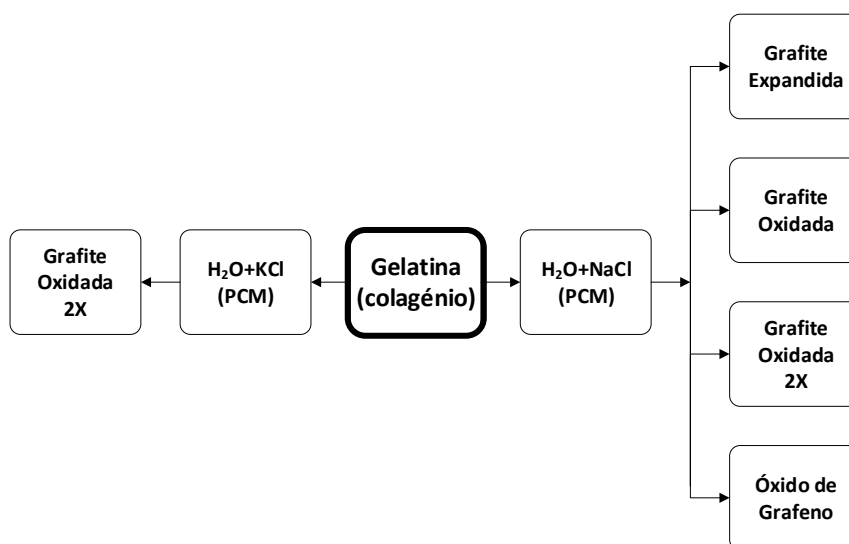


Figura 13 – Esquema representativo dos sistemas estudados à base de gelatina.

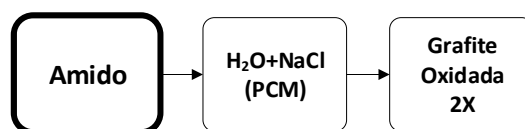


Figura 14 – Esquema representativo dos sistemas estudados à base de amido.

Para a gelatina (Figura 13) foram estudados dois eutéticos diferentes: água-cloreto de potássio (à esquerda) e água-cloreto de sódio (à direita), e ainda diferentes fases condutoras à base de grafite: grafite expandida, óxido de grafeno e grafite com graus de oxidação diferente. Para o amido (Figura 14) apenas se estudou o eutético água-cloreto de sódio.

Os primeiros ensaios foram programados com base em planeamento *Taguchi* L9, com 3 variáveis e 3 níveis, visando a otimização de condutividade térmica e, eventualmente, outras propriedades tais como a estabilidade a ciclos de mudança de fase. [32] Foram identificadas três variáveis fundamentais, designadamente os teores de: i) sal, ii) gelatina e iii) grafite, com os níveis apresentados na Tabela 4. O nível intermédio (nível 2) do teor de sal é próximo da composição eutética, o nível 2 do teor de gelatina foi ajustado com base na recomendação do fabricante e o nível 2 de grafite teve por base trabalhos já realizados anteriormente. [21]

Feitas despistagens de algumas amostras, incluindo medição da massa específica e da condutividade térmica das emulsões aparentemente mais estáveis e avaliou-se o comportamento térmico por calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Foram ainda analisados os sistemas mais promissores por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e uma difração de raios-X (DRX).

3.2. Materiais

O cloreto de sódio usado foi sal marinho purificado da *Auchan*. Posteriormente, foram efectuados ensaios com cloreto de potássio de origem laboratorial, da marca *Merck*, com pureza (99,5 %m/m).

A gelatina usada foi um produto de supermercado, da marca *Royal*, em pó, com teor de proteína (colagénio) da ordem de 88,0 g por 100 g de pó, cerca de 0,73 g de NaCl por 100 g de pó e outros componentes desconhecidos. O outro gelificante utilizado foi amido, da marca *Espiga*, também disponível em supermercados.

A grafite expandida é produzida por *LUH*, com referência GraphCOND® 15/95. Também foi usado óxido de grafeno disperso em água da *Graphenea*, com concentração de

12 mg/mL. As grafites oxidadas resultam da oxidação da grafite expandida, sendo que a grafite oxidada 1× foi oxidada durante 1 hora a 500 °C, e a grafite oxidada 2× resulta da oxidação da grafite oxidada 1× durante 1 hora e a 500 °C.

3.3. Equipamentos

Tal como já foi referido anteriormente, foram utilizados diferentes equipamentos durante este estudo, desde equipamentos de medição, a equipamentos para armazenamento e para realização de ciclos de congelação de amostras.

A condutividade térmica foi medida com um analisador portátil Mathis TCi™ Thermal Conductivity Analyzer. O software utilizado foi o Mathis TCi v. 1.1.2129, sendo que se usou como método de teste *Liquids and Powders Default* uma vez que os materiais a desenvolver são constituídos essencialmente por água. Não foi utilizado nenhum agente de contacto entre o sensor e a amostra a analisar.

Para o estudo da influência das variações de composição na entalpia de fusão, recorreu-se à calorimetria diferencial de varrimento. Foi utilizado um equipamento da marca *PerkinElmer*, Pyris Diamond DSC. A amostra permaneceu durante 5 minutos a -50,00 °C e posteriormente aquecida até 25,00 °C a uma taxa de aquecimento de 10,00 °C/min. Os padrões utilizados foram índio e chumbo.

A difração de raios-X (DRX) permite compreender melhor a organização da estrutura formada e a respetiva composição de cada uma das amostras. Usou-se um difratómetro PANalytical X'PERT PRO³ (radiação CuK α , 10-80° 2 θ , largura do passo 0,026°, a 100 ms por passo).

A análise de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite observar a estrutura formada pelos diferentes sistemas de amido. Para tal, recorreu-se a um microscópio SEM de marca *Hitachi SU-70*, tendo sido as amostras cobertas com uma camada de carbono.

Para armazenamento da amostra e promover a rápida gelificação dos sistemas em estudo, recorreu-se a um frigorífico que opera a 4 °C.

Para a realização dos ciclos de congelação das amostras, foi utilizada uma arca congeladora da marca *Tensai*, com capacidade de 60 L, potência de 60 W, com gás refrigerante R134a, e com um *setpoint* de -28 °C. Este equipamento foi utilizado durante a realização dos ciclos de congelação/descongelação de amostras, sendo que foi utilizado apenas para as congelar durante aproximadamente 15 horas.

3.4. Procedimento Experimental

A Figura 15 (esquerda) mostra o equipamento utilizado na preparação de amostras contendo gelatina. É constituído por uma placa de aquecimento com agitação magnética. Na Figura 15 (direita) encontra-se o equipamento utilizado na preparação de amostras contendo amido de milho. É constituído por um agitador mecânico e uma placa de aquecimento.

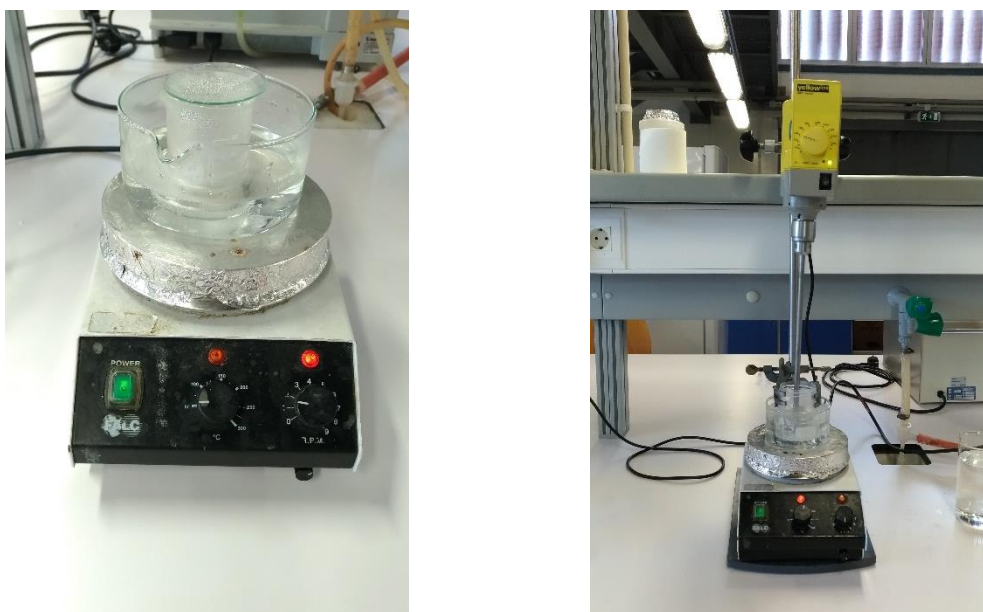


Figura 15 – Equipamento utilizado para a preparação de amostras contendo gelatina (à esquerda) e Equipamento utilizado para a preparação de amostras contendo amido (à direita).

3.4.1. Preparação de PCM gelificado com gelatina

Começou-se por dissolver o sal em água destilada em banho-maria ($\approx 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) recorrendo a agitação eletromagnética. Assim que ocorreu a dissolução do sal, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente pois os vapores libertados pela solução salina fazem com que a gelatina comece a dissolver e fique agarrada ao vidro de relógio.

Pesou-se a gelatina e adicionou-se aos poucos à solução salina preparada anteriormente, que foi novamente colocada em banho-maria ($\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) com agitação eletromagnética. Esta temperatura de banho melhora a dispersão da gelatina e posterior gelificação.

Entretanto pesou-se a grafite expandida e adicionou-se à mistura anterior, mantendo sob agitação eletromagnética e em banho-maria, durante 10 minutos. Seguidamente a mistura foi colocada num banho de ultrassons ($\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante mais 10 minutos, de modo a

favorecer a dispersão da grafite expandida. A mistura foi posteriormente colocada a arrefecer no frigorífico de modo a acelerar a gelificação do sistema.

3.4.2. Preparação de PCM gelificado com amido

Começou-se por pesar e dissolver o sal em água destilada. Colocou-se em banho-maria ($\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) com agitação mecânica. Após decorrida a dissolução, deixou-se arrefecer à temperatura ambiente.

Entretanto pesou-se a grafite e adicionou-se à solução salina. Deixou-se em agitação mecânica por 10 minutos. Decorrido esse tempo, passou-se a mistura para o banho de ultrassons à temperatura ambiente, onde esteve durante mais 10 minutos. O banho à temperatura ambiente é indicado para o passo seguinte: dissolução do amido.

De seguida, adicionou-se o amido à mistura anterior numa placa com agitação eletromagnética. Recorreu-se a este tipo de agitação uma vez que o agitador mecânico já se encontrava montado com o banho-maria quente. Quando se verificou a dispersão completa do amido, o sistema foi colocado em banho-maria ($\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) com agitação mecânica (aproximadamente 5 minutos). Assim que se observou o espessamento da mistura esta foi transferida para o frigorífico.

4. Análise e Discussão de Resultados

Neste trabalho pretende-se a otimização das seguintes propriedades:

- i) Maximização da entalpia de fusão;
- ii) Maximização da condutividade térmica;
- iii) Minimização das variações de volume;
- iv) Estabilidade e reversibilidade a ciclos de mudança de fase. [12], [13]

Com base no método de *Taguchi*, foram preparadas diversas combinações de materiais com o objetivo de se obter um sistema gelificado. Posteriormente, cada um dos sistemas gelificados foi analisado com recurso a medição de massa específica, condutividade térmica, DSC e SEM, de modo a avaliar a sua estabilidade após diversos ciclos de congelação/descongelação.

4.1. Avaliação de PCMs gelificados com gelatina

Começou-se por se estudar o sistema PCM + gelatina + grafite expandida. Os resultados podem ser consultados na Tabela 4, sendo que a sombreado se encontram os níveis que foram definidos pelo método *Taguchi*. Para este sistema foi primeiramente estudada a dissolução do sal (cloreto de sódio – NaCl) e se a solução salina gelificava na presença de colagénio. Posto isto, estudou-se o sistema já na presença de grafite expandida, mas para nenhum dos níveis em estudo se obteve gelificação do sistema. Chegou-se ainda a estudar o sistema para quantidades de colagénio abaixo do definido pelo método *Taguchi* pois para sistemas com menor quantidade de gelificante, o sistema aparentava estar melhor gelificado.

Tabela 4 – Resultados obtidos para o sistema PCM + gelatina + grafite expandida.

		Gelatina (g/L)								
		0	5	10	15	20	25			
NaCl (% m/m)	18		-	+/-	+	+	+	0	Grafite Expandida (% m/m)	
					-			5		
						-		15		
							-	25		
	23		-	-	-	-	-	0		
								5		
								15		
								25		
	28		X					X		0
										5
										15
										25

X = sal não dissolve; + = gelificado e estável; - = não gelificado/instável; +/- = gelificado, mas instável.

Pela Tabela 4 é possível verificar que para a concentração mais baixa de sal o sistema gelificou, ao passo que para o eutético isto já não aconteceu. Estes resultados eram expectáveis uma vez que existem estudos que demonstram que para concentrações de sal mais elevadas pode ocorrer a precipitação do gelificante, por *salting-out* da gelatina, tal como foi explicado no Capítulo 2.5.2. [24]

Como os sistemas não foram estáveis (sal + gelificante + fase condutora), decidiu-se oxidar a grafite expandida uma vez e, posteriormente, duas vezes, para melhorar o carácter hidrofílico. Confirmou-se a oxidação gradual da grafite por aumento gradual da banda D de espectros Raman e correspondente aumento da razão entre as bandas D e G, como se mostra na Figura 16.

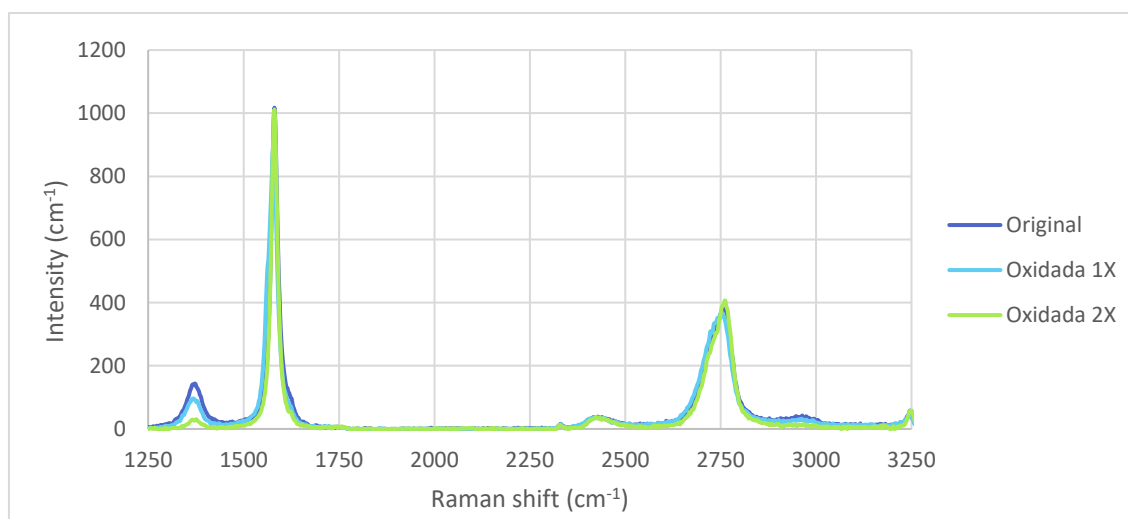


Figura 16 - Espectros Raman de grafite com diferentes níveis de oxidação.

O nível de oxidação diminuiu a tendência para sedimentação da grafite mas, ainda assim, instável. Outros ensaios foram efetuados com óxido de grafeno, mantendo-se a tendência para sedimentação do mesmo.

Também se chegou a alterar o sal para cloreto de potássio (KCl), observando-se gelificação por adição de gelatina na composição correspondente ao eutético do sistema H₂O-KCl. Porém, não ocorreu gelificação com adição de grafite oxidada. Deste modo, não se procedeu a caracterização destes materiais, tendo em conta que a temperatura eutética deste sistema não atinge o nível recomendado para o congelamento rápido de alimentos.

Os resultados das diferentes combinações de condições de preparação encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos para diferentes combinações de formulação do PCM.

		Gelatina (g/L)					
		0	15	20	25		
NaCl (% m/m)	18					5	Grafite Oxidada (% m/m)
				-		15	
						25	
	18			-		5	Grafite Oxid. 2× (% m/m)
				-		15	
						25	
	0			-		1	Óxido de Grafeno
	18	-		-		1	
KCl (% m/m)	20		+/-	+	+	0	Grafite Oxidada 2× (% m/m)
				-		5	
						15	
						25	

X = sal não dissolve; + = gelificado e estável; - = não gelificado/instável; +/- = gelificado, mas instável.

Fez-se ainda uma comparação de resultados entre os sistemas 18 wt% de NaCl + 20 g/L de gelatina + 5 %/g solução de grafite oxidada 2× e 20 wt% de KCl + 20 g/L de gelatina + 5 %/g solução de grafite oxidada 2×. Na Figura 17 é possível observar o diferente comportamento destes dois sistemas. Tal como já foi referido, aquando da adição da fase condutora, nenhum dos sistemas gelificou, originando sedimentação de grafite, sendo esta mais acentuada no caso das soluções contendo KCl. Pode-se concluir que a concentração de sal utilizada em qualquer um dos sistemas é suficiente para provocar um *salting-out* do polímero, o que justifica a cor turva verificada na parte de cima de cada um dos frascos. Nessa mesma zona é possível verificar que, para o sistema contendo NaCl, a cor apresentada na parte de cima do frasco é mais acinzentada quando comparada com a do KCl (mais clara).

Não se pode afirmar qual dos sais apresenta maior afinidade com a grafite uma vez que a concentração de sal nos frascos é distinta.

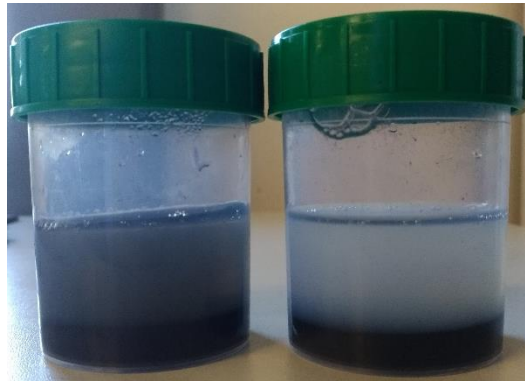


Figura 17 – Resultados obtidos para sais diferentes: NaCl (esquerda) e KCl (direita).

Posto isto, apenas se procedeu à análise mais detalhada das propriedades do PCM gelificado contendo 18 wt% de NaCl + 20 g/L de gelatina (Tabela 4), que permite a estabilização de forma por gelificação e cujo teor de sal é próximo da composição eutética do sistema H₂O-NaCl. A nomenclatura desta amostra será C₂₀G₀, em que C corresponde ao colagénio (componente maioritário da gelatina e com propriedades gelificantes) e G à grafite oxidada.

4.1.1. Massa específica

Considerando que a potencial utilização deste tipo de emulsões em sistemas de refrigeração e criogenia, para além da temperatura de mudança de fase, a variação do volume deve ser baixa. Um modo expedito de avaliar a resposta do sistema é através da medição da massa específica em função da temperatura e de tempo. Adicionalmente, estudou-se ainda a variação da temperatura do sistema ao longo do tempo. No Anexo A encontram-se também os resultados obtidos para um sistema instável.

Nesta atividade foram usados um termopar para medição da temperatura, em contacto com a amostra, uma craveira para medição da altura da amostra, e largura e espessura do frasco (devido ao próprio formato do copo); e ainda uma balança analítica para medição do peso da amostra. Com estes dados, calculou-se o volume e massa específica das amostras.

Para avaliação da reprodutibilidade das medidas de massa específica, começou-se por preparar uma mistura mãe, que depois foi repartida por diversos frascos. Na Figura 17

apresenta-se os resultados obtidos para duas amostras de PCM com 18 wt% de NaCl + 20 g/L de gelatina (C₂₀G₀).

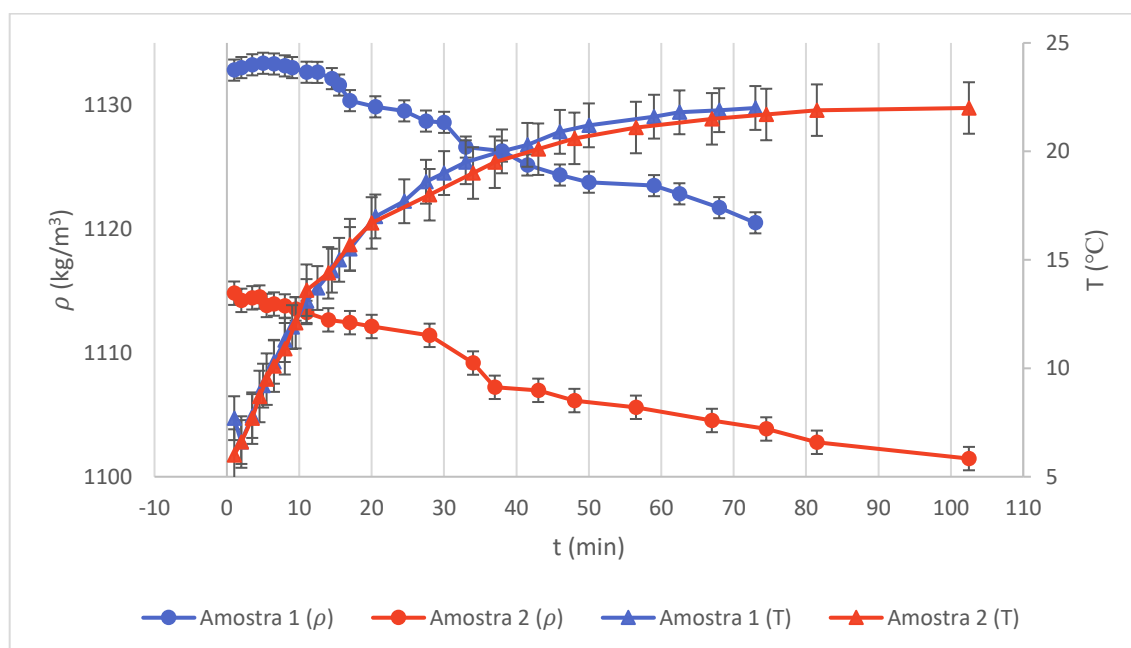


Figura 17 – Variação da massa específica e da temperatura ao longo do tempo para o sistema C₂₀G₀.

Pela Figura 17 é possível verificar um decaimento da massa específica com o tempo. Isto poder-se-á dever à mudança de estado físico das amostras (estado gelificado para líquido), o que leva a uma diminuição da massa específica. Também se observam acentuadas diferenças entre amostras evidenciando erros associados à metodologia de medição. Os valores esperados para a solução salina deveriam ser próximos de 1130 kg/m³ no estado líquido. [17] Assim, os resultados na Figura 17 (temperatura em função do tempo) deverão estar subestimados, sobretudo no caso da 2^a amostra, provavelmente porque as medições de altura foram pouco precisas. Contudo, as duas amostras apresentam variações relativas semelhantes, i.e., cerca de -1,1% na 1^a amostra e -1,2% na 2^a amostra. Estas expansões são compatíveis com a transformação de estado gelificado para líquido, tendo em conta que diminui a interação entre moléculas de água e colagénio na gelificação.

Durante a realização destas medições, verificou-se que à volta de 17,7 °C (24,5 minutos), as amostras deixavam o seu estado gelificado e passavam ao estado líquido. Isto traduz-se em variação mais rápida da massa específica. Este resultado era esperado uma vez que para altas concentrações de sal, a temperatura de gelificação baixa [24].

A Figura 17 mostra ainda a variação de temperatura de duas amostras, convergindo para estado estacionário a 22 °C. Neste caso, o comportamento transiente das duas amostras

é semelhante, confirmando que as diferenças observadas na Figura 18 se devem sobretudo a erros de medição.

4.1.2. Condutividade Térmica

Na Figura 18 encontra-se representada a variação transiente da condutividade térmica de uma amostra C₂₀G₀, após retirar a amostra de frigorífico a 4 °C. A medição da condutividade térmica serviu para analisar o impacto da gelatina na condutividade térmica, independentemente da eventual adição de grafite como fase condutora. Apenas são apresentadas 6 medições ao longo do tempo uma vez que a temperatura estabilizou a cerca de 20 °C após cerca de 5 minutos. Assim, o aumento de condutividade pode ser correlacionado com a transformação de estado gelificado para estado líquido, em conformidade com as correspondentes variações de massa específica. Assim, depende-se que a gelificação pode afetar a condutividade térmica, relativamente à correspondente solução salina. Contudo, as variações são relativamente pequenas e pouco superiores às próprias barras de erro.

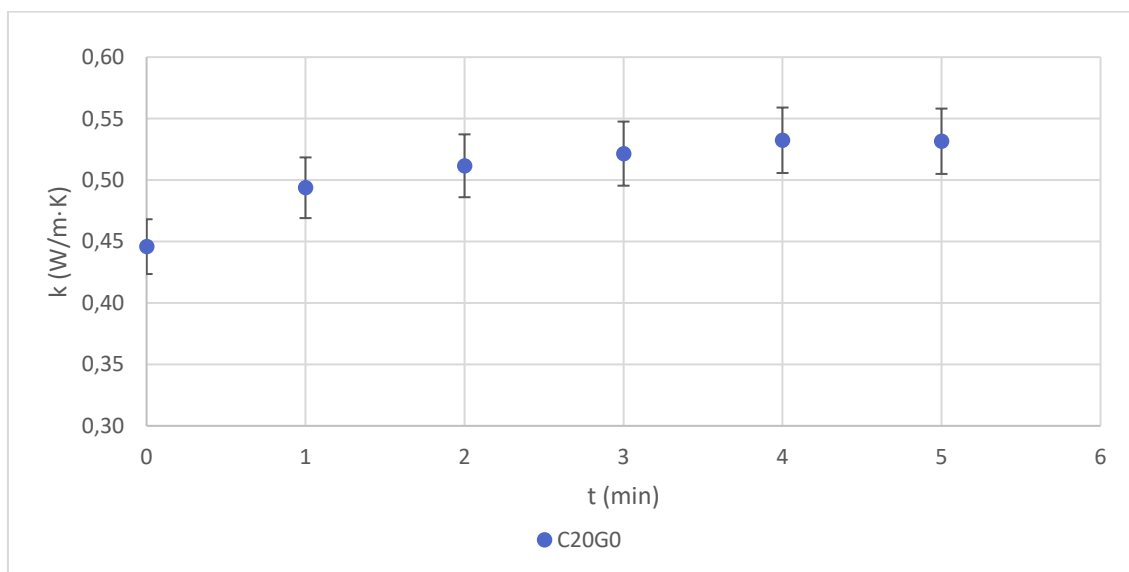


Figura 18 – Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema C₂₀G₀.

4.1.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os efeitos de composição na entalpia de fusão foram avaliados por calorimetria diferencial de varrimento (DSC). O equipamento permite medir o valor do fluxo de calor em função da temperatura e através da análise do termograma obtido detetam-se o(s) pico(s) que

correspondem a zonas de transição. Na Figura 19 é possível verificar a presença de um pico endotérmico (área é positiva), correspondente à absorção de energia durante a fusão da amostra. Por integração da área deste pico endotérmico, é possível calcular a entalpia de mudança de fase (ΔH), pela Equação (1):

$$\Delta H = \frac{A}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (1)$$

onde A corresponde à área abaixo do pico, m à massa da amostra e $\frac{dT}{dt}$ à velocidade de aquecimento utilizada. [33]

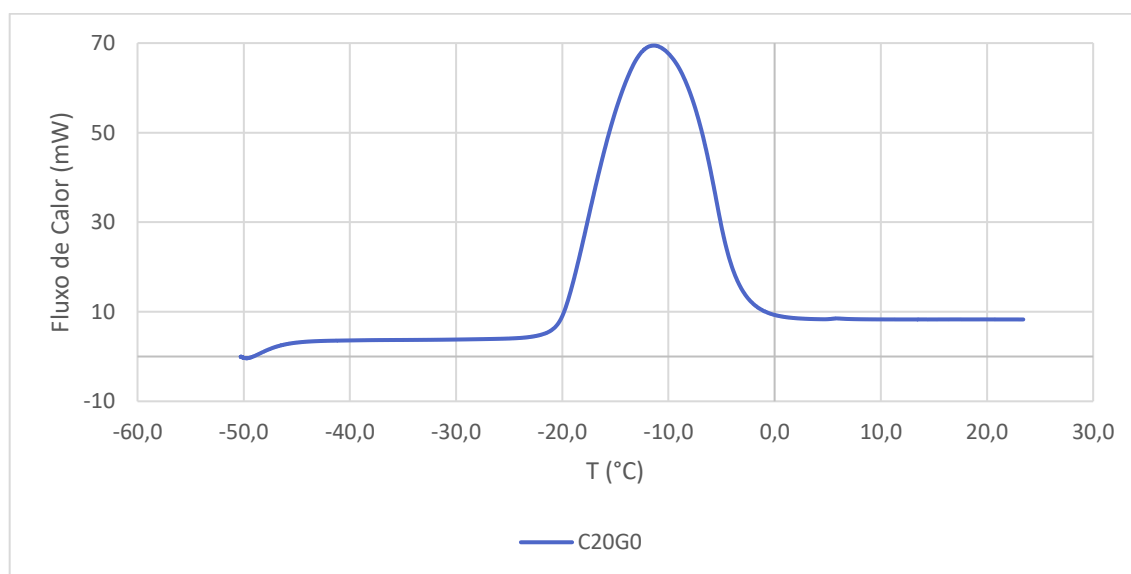


Figura 19 - Curva DSC obtida para o sistema C₂₀G₀.

Na Tabela 6 são apresentados os correspondentes resultados obtidos através da análise por DSC. Quanto à temperatura do pico, esta é superior à pretendida (-21,0 °C), provavelmente pela combinação de dois fatores, designadamente, o teor de sal inferior à composição eutética e pelo atraso nos picos de DSC efetuados a temperatura crescente. Este atraso poderia ser minimizado com ensaios realizados a menores taxas de aquecimento. Contudo, essas condições poderiam afetar a precisão dos resultados de entalpia de fusão. Além disso, o pico endotérmico tem início a temperatura da ordem de -20 °C, i.e., ainda próxima da gama pretendida.

Tabela 6 – Resultados obtidos por DSC para a amostra de colagénio.

Amostra	m_{amostra} (mg)	ΔH (J/g)	T_{Peak} (°C)	T_{Onset} (°C)
C ₂₀ G ₀	17,2	250	-11,4	-20,2

O resultado de calor latente obtido (Tabela 6) é bastante inferior ao calor latente de fusão do gelo (≈ 334 J/g). Contudo, a diferença pode ser atribuída sobretudo ao decréscimo da fração de água com adição de sal. O resultado previsto para a % de água na solução salina (82%) seria cerca de 274 J/g, i.e., próximo do valor obtido por DSC. Além disso, a presença de gelatina poderá explicar o decréscimo adicional do contributo da fusão.

4.1. Avaliação de PCMs gelificados com amido

Com base na literatura e num trabalho que estava a ser desenvolvido em paralelo no grupo, escolheu-se o amido de milho como gelificante. [20] Começou por se estudar o comportamento do sistema no ponto eutético do sal. Os resultados obtidos para este sistema encontram-se na Tabela 7. Estes resultados incluem um nível intermédio de teor de amido entre 50 e 100 g/L, de modo a verificar a possibilidade de estabilização dos PCM com um nível de quantidade de amido abaixo do recomendado pelo fabricante.

Tabela 7 – Resultados obtidos para o sistema PCM + amido + grafite oxidada 2X.

		Amido (g/L)						
		50	75	100	150			
NaCl (% m/m)	0			+/-	+	0	Grafite Oxidada 2x (% m/m)	
	18							0
								5
								15
								25
	23	-	-	+/-	+/-			0
				+	+			5
				+				15
				+				25
	28							0
								5
								15
								25

X = sal não dissolve; + = gelificado e estável; - = não gelificado/instável; +/- = gelificado, mas instável.

Para os níveis de 23 %wt NaCl + 100 ou 150 g/L amido foi observado que o sistema gelifica, mas em menos de 24 horas, começa a ocorrer sinérese, i.e., separação de líquido sobrenadante ao sistema gelificado [34]. Isto acontece porque depois da consolidação por aquecimento dos grãos de amido gelificarem na presença de água, as moléculas de água reassociam-se durante o arrefecimento. Durante o armazenamento a frio, os grânulos de amido recristalizam de modo a formar um gel sólido (retrogradação). A diminuição da

temperatura causa a redução da energia cinética, o que permite às moléculas associar-se e formarem uma rede tri-dimensional. Como consequência, pode ocorrer a libertação de água, enquanto que as ligações intermoleculares entre as moléculas do amido se tornam mais fortes e o gel encolhe.

Apesar deste comportamento peculiar do amido como gelificante, procedeu-se ao estudo sistemático de diferentes formulações contendo NaCl e grafite, e os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para um sistema idêntico, mas contendo óleo de girassol emulsionado no sistema de PCM, amido e grafite oxidada. A função do óleo é fazer com que a grafite se organize neste de modo a que não haja separação de fase e, por sua vez, haja uma melhor condução térmica. Esta ideia advém de um trabalho anterior, em que se usou parafina (fase orgânica), que permitiu que a grafite se organizasse de forma preferencial e que se mantivesse estável mesmo após vários ciclos acima e abaixo da temperatura de fusão da parafina. [35]

Seguidamente, são apresentados os resultados obtidos para as amostras mais representativas e feita a sua respetiva análise e ainda a comparação com os resultados obtidos em estudos paralelos na presença de óleo comercial. De modo a simplificar a nomenclatura das amostras, é utilizado a nomenclatura A_xG_y , em que x corresponde à quantidade de amido utilizada e y à quantidade de grafite. O símbolo # é apresentado quando se trata de uma amostra preparada na ausência de sal. Para a amostra que contém óleo, foi adicionada a letra O à nomenclatura.

4.1.1. Massa específica

De modo a estudar a variação do volume com o aumento da temperatura, escolheu-se um sistema gelificado contendo 23 wt% de NaCl + 100 g/L de amido + 15 %/g solução de grafite oxidada ($A_{100}G_{15}$). O procedimento adotado foi o mesmo que se usou para o com gelatina. Os resultados obtidos para este sistema encontram-se na Figura 20.

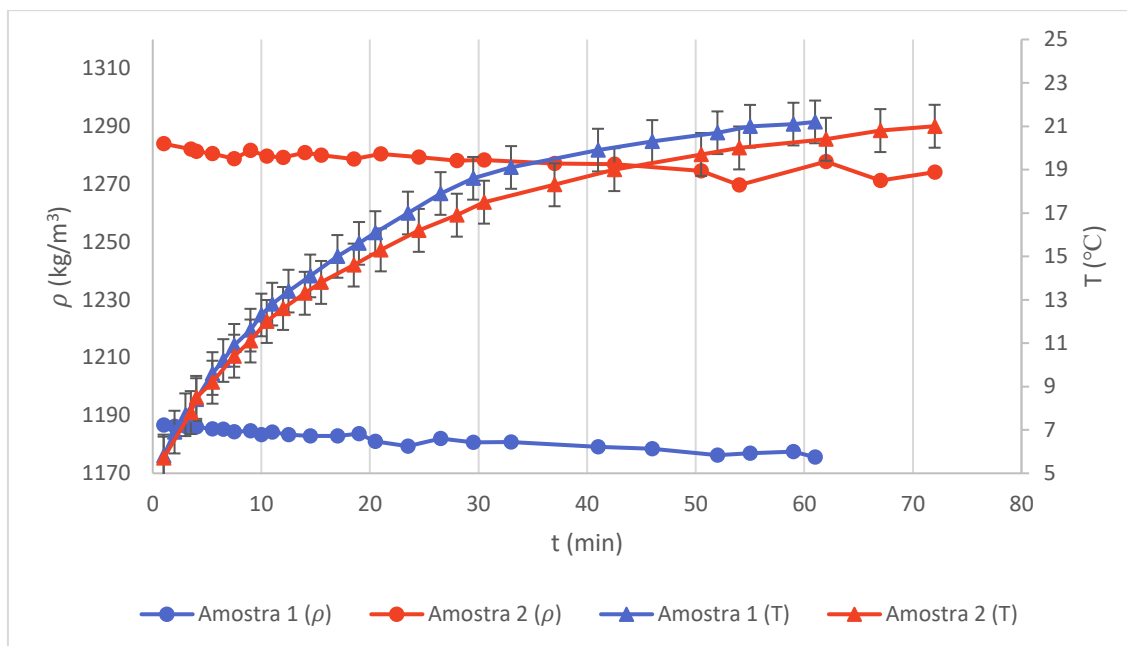


Figura 20 – Variação da massa específica ao longo do tempo e em função da temperatura para o sistema A₁₀₀G₁₅.

Como se pode verificar através da Figura 20, os valores obtidos para as duas réplicas são ligeiramente diferentes (cerca de 100 kg/m³). Isto pode-se dever à presença de algumas bolhas de ar que ficaram aprisionadas aquando da preparação da amostra, uma vez que o gel formado pelo amido é bastante viscoso. Do ponto de vista da variação da massa específica em cada uma das amostras, pode-se dizer que não houve variações significativas, pelo que a influência da temperatura nestas amostras não tem implicações no volume da amostra.

4.1.2. Condutividade Térmica

Começou-se por medir a condutividade de diferentes amostras de amido, com e sem sal; e com e sem grafite, com concentrações de 100 e 150 g/L de amido. Paralelamente a este trabalho, foi estudado o comportamento de um sistema com adição de óleo, sendo a concentração em amido de 140 g/L. Estes resultados são apresentados na Figura 21 e na Figura 22.

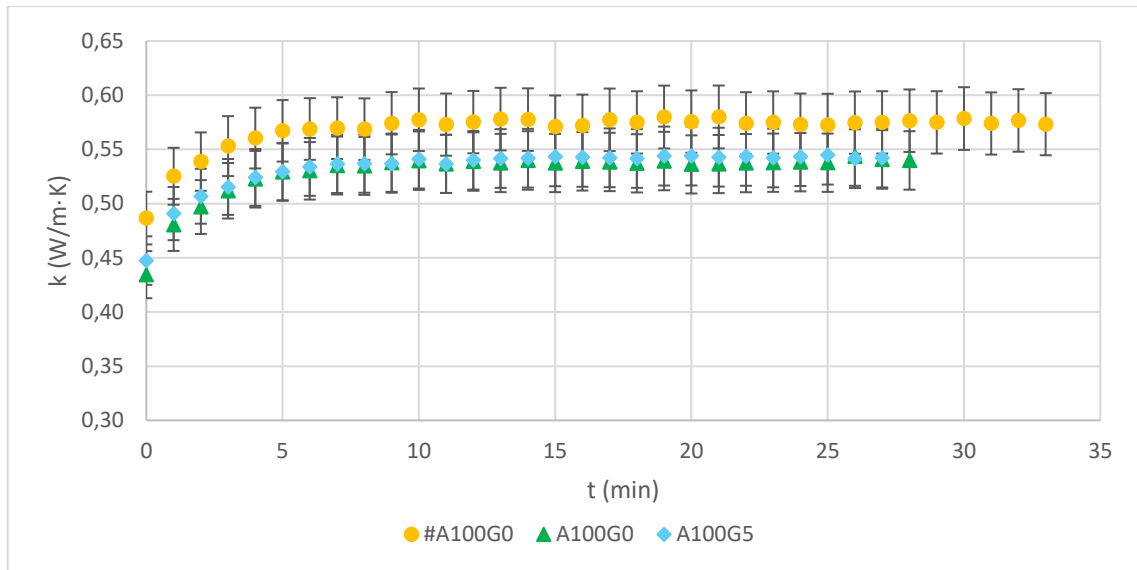


Figura 21 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para os sistemas contendo 100 g/L amido.

Pela Figura 21 é possível observar que, à primeira vista, o sistema preparado na ausência de sal e grafite é o que apresenta melhor condutividade térmica, ao passo que o sistema contendo sal, quer com ou sem grafite, apresenta uma condutividade mais baixa. Isto poder-se-á dever há ausência de organização da grafite na estrutura formada pelo amido.

É ainda possível observar a existência de um estado transiente que durou 5 a 10 minutos, tempo necessário para que o sistema conseguisse atingir uma temperatura próxima à do meio ambiente.

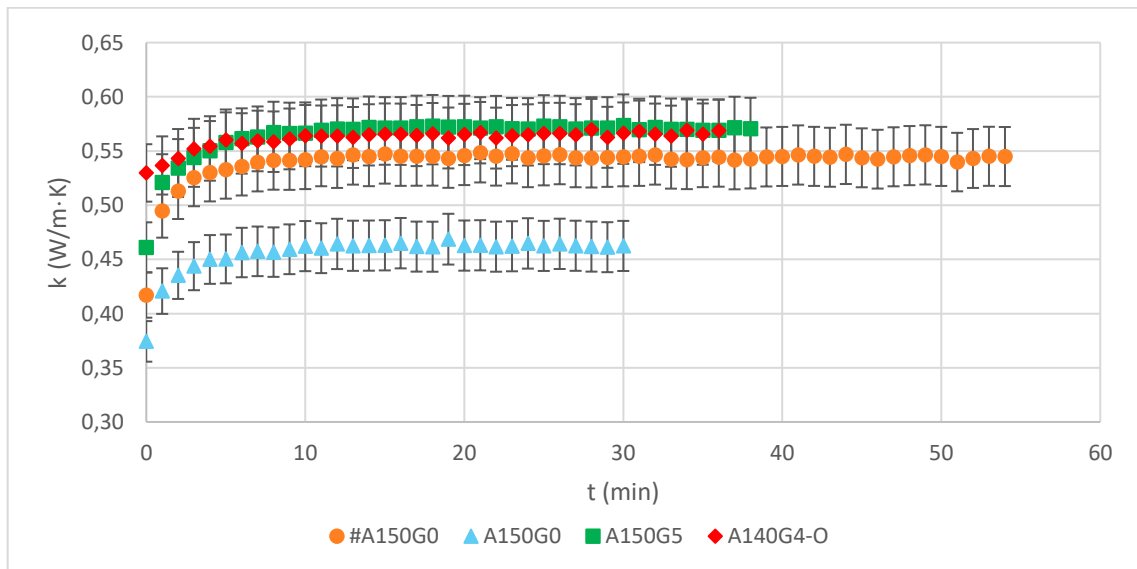


Figura 22 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para os sistemas contendo 150 g/L amido e para o sistema A₁₄₀G₄-O, respetivamente.

Já pela Figura 22 é possível concluir que o sistema contendo grafite apresenta uma melhor condutividade em relação aos sistemas sem grafite. Isto leva à hipótese de que existe uma orientação preferencial das placas de grafite, o que permite uma melhor condutividade térmica da emulsão. Comparando agora estes resultados com um sistema semelhante com óleo (A₁₄₀G₄-O), é possível perceber que estes têm um comportamento semelhante apesar de, no sistema contendo óleo, a organização da grafite deve-se à presença do óleo, melhorando a condutividade térmica. É de notar ainda a existência de um estado transiente de aproximadamente 10 minutos para todas as amostras.

Quando se compara os sistemas contendo 100 g/L e 150 g/L de amido sem sal, é possível verificar que a amostra #A₁₀₀G₀ apresenta uma melhor condutividade térmica do que a amostra #A₁₅₀G₀. Isto é esperado uma vez que o sistema contendo 100 g/L de amido contém mais humidade do que o sistema com mais amido. Poderá se concluir que quanto maior for a humidade do sistema, melhor é a condutividade térmica. Porém, a estrutura também desempenha um papel importante e poderá ter influência no valor da condutividade térmica, como é mencionado na literatura. [23]

O mesmo comportamento é observado aquando da adição de sal, sendo que a condutividade térmica baixou com a adição do mesmo: a condutividade térmica passou de 0,57 W/m·K para 0,54 W/m·K no sistema contendo 100 g/L de amido e de 0,54 W/m·K para 0,46 W/m·K no sistema contendo 150 g/L amido. Este fenómeno vai de acordo com os estudos de Hofmeister: para certas concentrações de iões, pode ocorrer o *salting-out* do polímero, ou seja, o polímero agrega-se sob si mesmo. Porém, quando se adiciona grafite aos sistemas, este comportamento é oposto: a amostra A₁₅₀G₅ apresenta melhor condutividade que a amostra A₁₀₀G₅. Isto sugere que poderá haver uma organização estrutural do amido que permite a grafite melhorar efetivamente a condutividade térmica do sistema. Porém se se tiver em conta o facto do erro de medição do aparelho ser, no máximo, de 5% e aplicando as barras de erro aos valores, é possível afirmar que estas variações podem até nem ser significativas. [36]

Posteriormente foi realizado um estudo de comportamento de três diferentes amostras durante 3 ciclos de congelação/descongelação de modo a perceber se os ciclos têm algum impacto na reorganização do sistema. As amostras escolhidas foram A₁₀₀G₅, A₁₅₀G₅ e A₁₄₀G₄-O. Escolheram-se estes sistemas pois são os que contêm todos os materiais pretendidos e em quantidades semelhantes. Os resultados obtidos são apresentados na Figura

23 à Figura 25, em que o ciclo 0 corresponde à condutividade térmica em função do tempo antes de se realizar qualquer ciclo de congelação/descongelação.

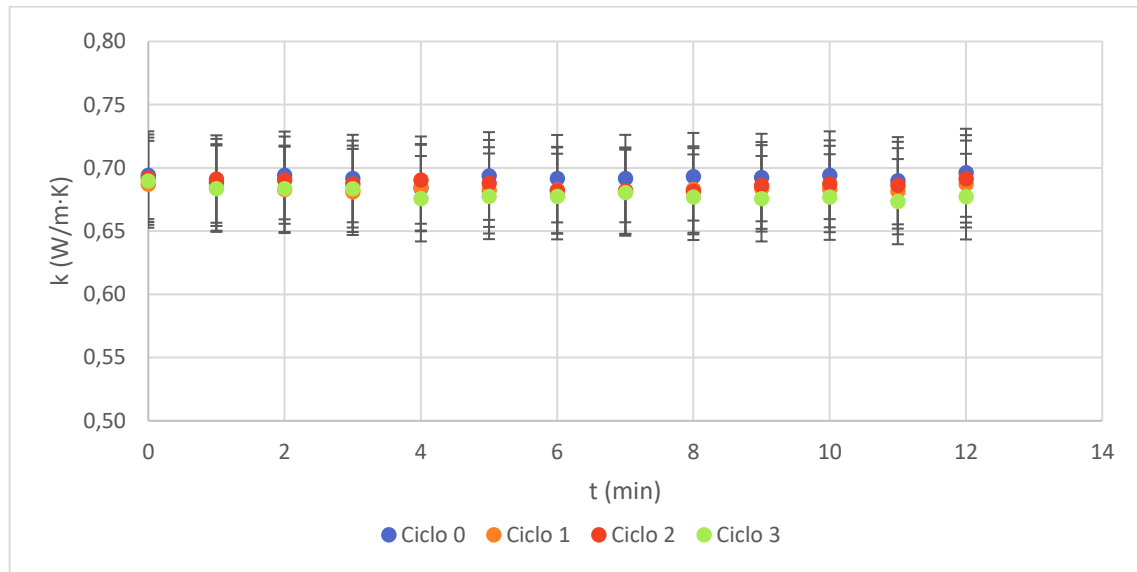


Figura 23 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema A₁₀₀G₅ para 3 ciclos de congelação/descongelação.

Pela Figura 23 é possível verificar uma pequena redução da condutividade térmica a cada ciclo realizado à amostra, sendo esta redução mais notória ao fim de 9 minutos de medições.

Neste sistema foi também verificado que existe sedimentação da fase condutora: aquando da realização do 2º ciclo, obteve-se dois valores distintos antes e depois de mexer a amostra: antes de mexer era de $\approx 0,63$ W/mK ao passo que depois de mexer o valor já foi de $\approx 0,69$ W/mK, o que está mais de acordo com os resultados já obtidos nos ciclos anteriores. Daqui é possível concluir que o sistema não é estável face ao ocorrido no 2º ciclo. Quanto à significância destes resultados, aplicando um erro de 5%, estes valores conseguem se aproximar, ou seja, a diferença entre eles não é significativa. Porém, se se considerar que a condutividade poderia baixar um pouco mais baixa no 3º ciclo caso não tivesse sido sujeita a agitação (inferior a 0,63 W/mK), o erro do aparelho deixa de ser significativo e assim esta diferença já seria significativa.

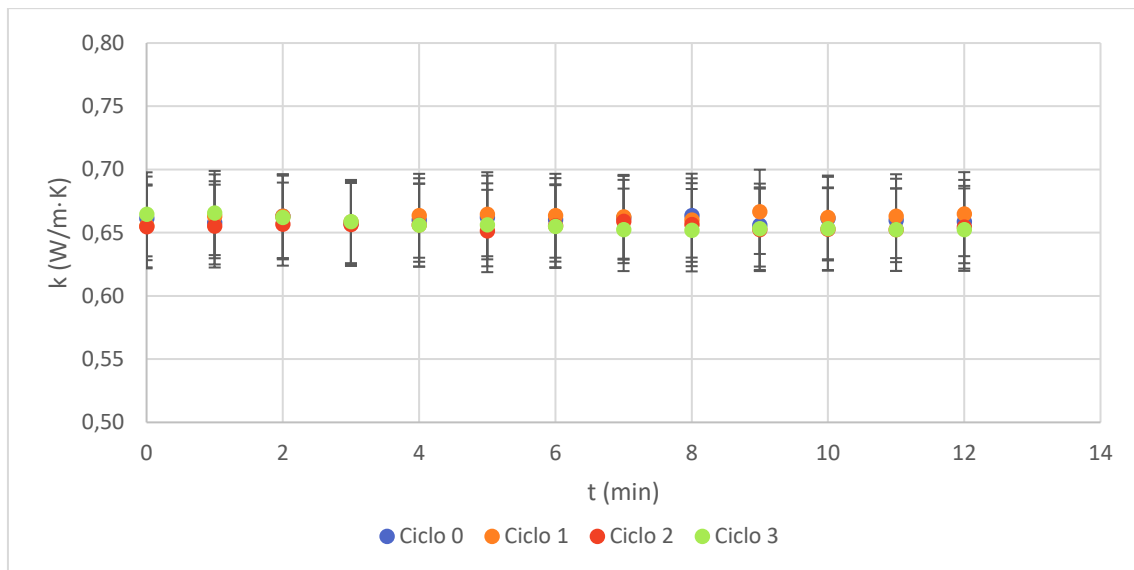


Figura 24 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema A₁₅₀G₅ para 3 ciclos de congelamento/descongelamento.

Pela Figura 24 é possível verificar que, neste caso, a condutividade térmica não variou de forma tão notória como no caso do sistema A₁₀₀G₅. Pode-se afirmar que a condutividade se manteve praticamente constante mesmo após cada ciclo. A partir deste estudo é possível afirmar que existe estabilidade do sistema. Porém, é necessário ter em conta que os sistemas foram agitados antes de qualquer medição, o que impossibilita obter qualquer conclusão acerca da influência da concentração de amido nos mesmos.

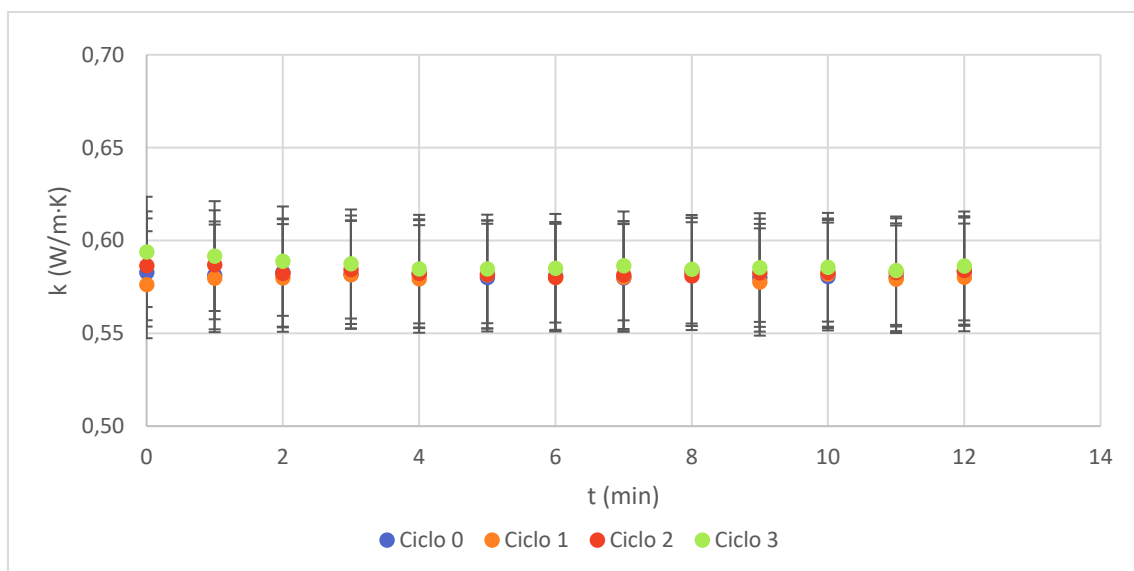


Figura 25 - Variação da condutividade térmica ao longo do tempo para o sistema A₁₄₀G₄-O para 3 ciclos de congelamento/descongelamento.

Quanto ao sistema cujos dados estão representado na Figura 25 é possível verificar que, tal como para o sistema A₁₅₀G₅, a condutividade foi aproximadamente igual ao fim de

cada ciclo, sendo que o terceiro ciclo aparenta ter uma melhor condutividade face ao primeiro.

Os resultados obtidos em cada sistema podem aparentar que tenha havido variações da condutividade a cada ciclo. Porém, se se tiver em conta o erro de medição do aparelho, as variações de condutividade térmica a cada ciclo deixam de ser significativas.

Se se comparar os resultados obtidos na comparação de sistemas (ver Figura 21 e Figura 22) com os dos ciclos (ver Figura 23 à Figura 25), verifica-se que no caso da A₁₀₀G₅ e da A₁₅₀G₅, a condutividade passou de 0,54 para 0,69 e de 0,57 para 0,66, isto é, houve um grande aumento da condutividade. Tal sugere um rearranjo ao nível estrutural rearranjo do sistema uma vez que as medições têm 2 meses de diferença entre elas. Por outro lado, no caso do óleo não se verificou grande diferença de valores: 0,57 para 0,58, porém o tempo de diferença entre medições foi de apenas 9 dias. Estes resultados sugerem a possibilidade de ter havido alteração da estrutura da amostra.

4.1.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Recorreu-se ao DSC para analisar amostras contendo amido de modo a ser possível compreender o impacto que cada um dos constituintes e comparou-se os resultados obtidos consoante a quantidade de amido utilizada em cada sistema. Na Figura 26 e na Tabela 8 encontram-se os resultados obtidos para os sistemas contendo 100 g/L amido e na Figura 27 e na Tabela 9 encontram-se os resultados para os sistemas de 150 g/L e para o sistema contendo óleo.

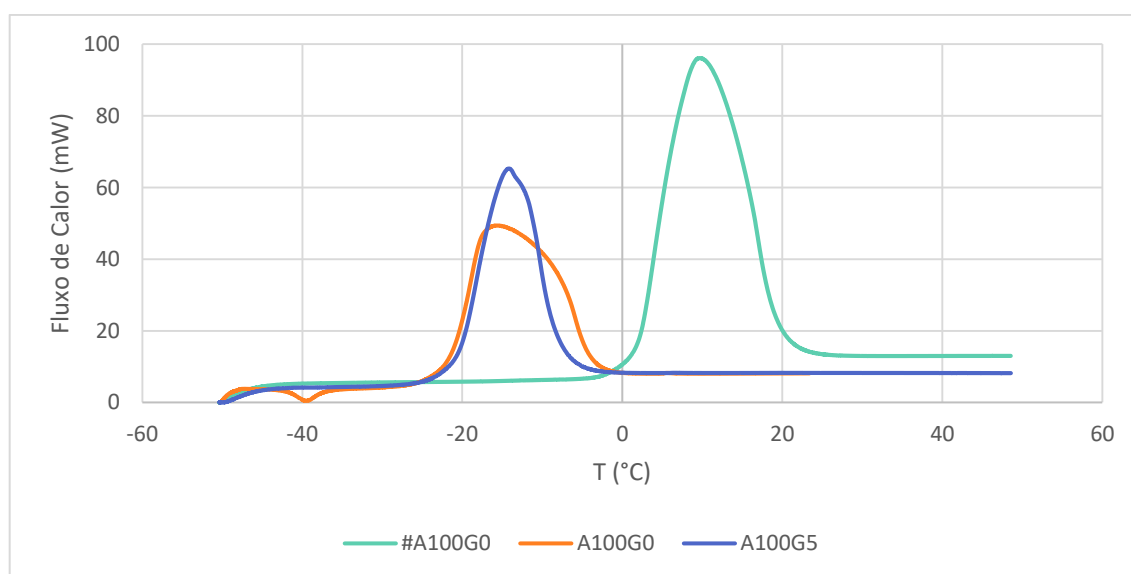


Figura 26 - Curvas DSC obtidas para os sistemas contendo 100g/L amido.

Tabela 8 – Resultados obtidos por DSC para os sistemas contendo 100g/L amido.

Amostra	m_{amostra} (mg)	ΔH (J/g)	T_{Peak} (°C)	T_{Onset} (°C)
#A ₁₀₀ G ₀	14,7	411	9,7	0,4
A ₁₀₀ G ₀	16,4	210	-15,6	-21,6
A ₁₀₀ G ₅	11,8	170	-14,2	-20,7

- amostra sem sal

Analisando a Figura 26, é possível observar a presença de um pico endotérmico a temperaturas positivas na amostra que contém apenas amido (#A₁₀₀G₀). Quando é adicionado o sal, o pico endotérmico desloca-se para temperaturas negativas, o que é esperado uma vez que se usou uma concentração de sal próxima da do eutético. A adição de grafite ao sistema não desloca o pico endotérmico, mas provoca um estreitamento da curva, tal como se pode confirmar na Tabela 8. Além disso, o pico da temperatura de fusão, assim como a T_{Onset} são ligeiramente superiores contrariamente ao que seria de esperar tendo em conta que a presença de grafite deveria aumentar a condutividade térmica do sistema. Porém, o nível de organização adotado pelo sistema teria que ser tido em conta para se poder tirar uma conclusão definitiva. Por outro lado, o valor da entalpia de fusão deveria ter em conta o facto da grafite ter substituído parte da água utilizada.

Para o sistema A₁₀₀G₀ é ainda notória a presença de um evento exotérmico na zona dos -40 °C, o qual não é detetado nos outros sistemas.

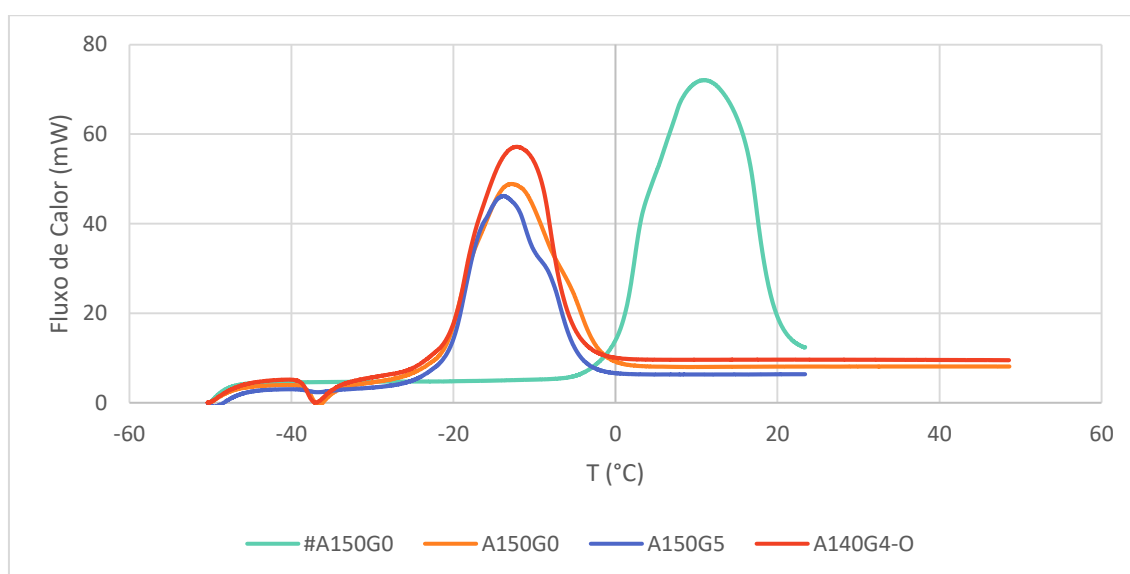


Figura 27 - Curvas DSC obtidas para os sistemas contendo 150 g/L amido e para o sistema A₁₄₀G₄-O, respetivamente.

Tabela 9 – Resultados obtidos por DSC para os sistemas contendo 150 g/L amido e para o sistema A₁₄₀G₄-O, respectivamente.

Amostra	m_{amostra} (mg)	ΔH (J/g)	T_{Peak} (°C)	T_{Onset} (°C)
#A ₁₅₀ G ₀	18,9	276	11,0	-0,5
A ₁₅₀ G ₀	17,3	188	-12,8	-21,9
A ₁₅₀ G ₅	15,6	179	-13,8	-21,1
A ₁₄₀ G ₄ -O	15,1	225	-12,2	-21,2

- amostra sem sal

Tal como o analisado para os sistemas contendo 100 g/L amido, o comportamento para as amostras contendo 150 g/L amido é semelhante. Pela Figura 27 é possível verificar que o amido apresenta um pico endotérmico que é deslocado para a zona das temperaturas negativas assim que é adicionado o sal. Observa-se ainda a presença de um pico exotérmico perto dos -40 °C para os sistemas A₁₅₀G₀ e A₁₄₀G₄-O.

Comparando agora a variação de entalpia, nota-se que o sistema #A₁₅₀G₀ (sistema mais simples) é o que possui uma maior área. À medida que se foram adicionando componentes ao sistema, a variação de entalpia tende a baixar. Porém, com a adição do óleo, a entalpia aumenta para um valor próximo do sistema contendo apenas amido e água (#A₁₅₀G₀). Estes resultados sugerem que a presença dos diferentes componentes, e mesmo a sua concentração, afeta a organização molecular do polímero. Assim, de modo a avaliar a estabilidade destas emulsões foram selecionadas 4 amostras das já analisadas anteriormente: uma contendo apenas amido e sal (A₁₅₀G₀), duas constituídas por amido, sal e grafite (A₁₀₀G₅ e A₁₅₀G₅) e ainda uma amostra contendo amido, sal, grafite e óleo (A₁₄₀G₄-O). Estas amostras foram sujeitas uma série de 3 ciclos consecutivos de aquecimento/arrefecimento rápido, seguido de novo aquecimento, tentando simular os ciclos de descongelação/congelação. Da Figura 28 à Figura 31 encontram-se os termogramas obtidos para cada uma das diferentes amostras em aquecimento. Para alguns dos sistemas é apresentado o Ciclo 0, que corresponde a uma das primeiras medições efetuadas para o mesmo sistema, sendo que o tempo de desfasamento entre este ciclo e os ciclos de descongelação/congelação é de 3 a 6 meses, consoante o sistema em específico.

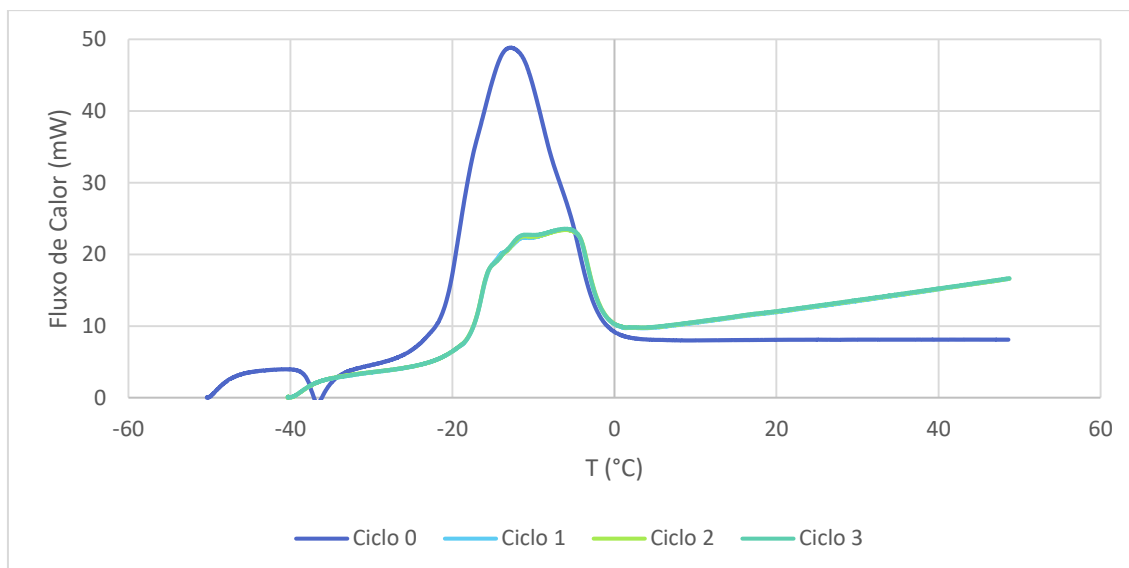


Figura 28 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A₁₅₀G₀ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.

Pela Figura 28 é possível comparar o ciclo 0 com 3 ciclos de gelo/degelo. Uma vez que o ciclo 0 e os ciclos de repetição apresentam um desfasamento de 6 meses, é possível observar a evolução do sistema. No ciclo 0 é evidente a presença de um pico exotérmico perto dos -40 °C. Porém, em qualquer um dos outros ciclos, este pico deixa de ser evidente. Outra alteração bem visível é a diminuição da amplitude do pico. Assim, conclui-se daqui que este sistema não é estável.

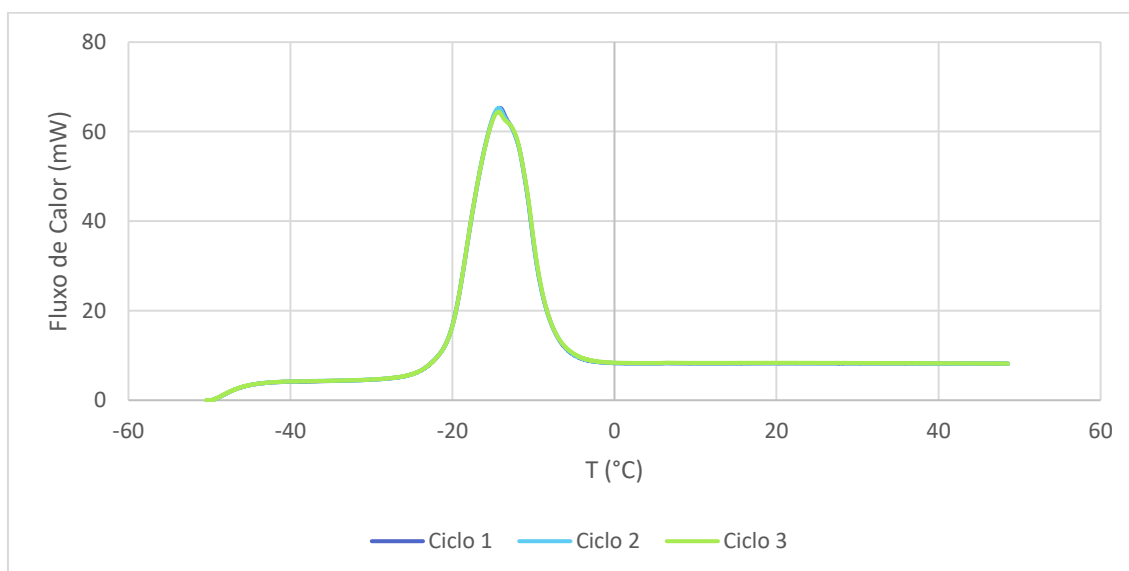


Figura 29 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A₁₀₀G₅ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.

Pela Figura 29 é possível verificar que a submissão deste sistema a 3 ciclos consecutivos de degelo/gelo não provocou nenhuma alteração da curva DSC. Isto significa

que o sistema terá mantido a mesma organização. Não é apresentado o ciclo 0 pois a primeira medição que realizada apresentou resultados muito díspares dos obtidos para sistemas semelhantes.

Para o sistema $A_{150}G_5$ o comportamento demonstrado pela amostra não é semelhante ao longo de 3 ciclos. Os resultados obtidos para os primeiros 3 ciclos mostraram o aparecimento de um pico exotérmico, pico este que apenas se verificou quando o sistema se encontrava na ausência de grafite. Assim, supôs-se que poderia haver sedimentação da grafite, pelo que decidiu realizar novamente ciclos ao sistema, mas desta vez a partir de uma amostra retirada de uma zona diferente. Os primeiros ciclos foram identificados como ciclos T (topo) uma vez que a amostra analisada proveio da superfície do sistema, e como ciclos B (baixo) os segundos ciclos pois a amostra foi retirada da parte baixo do sistema. Na Figura 30 são apresentados os resultados dos 3 ciclos para o topo e para a base, juntamente com o primeiro DSC realizado à amostra inicial (ciclo 0).

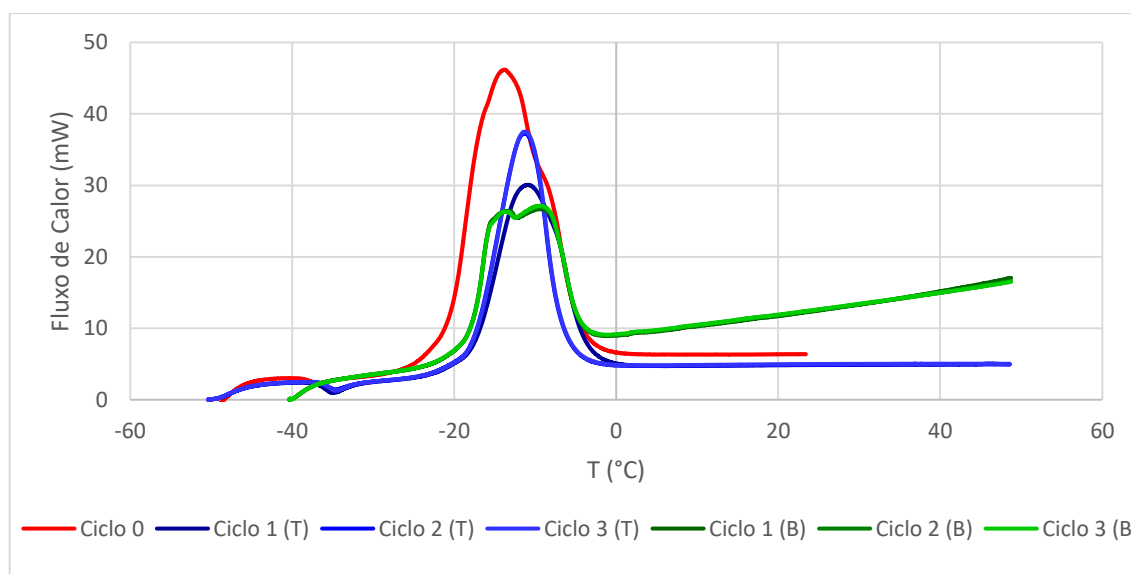


Figura 30 – Resultados de DSC obtidos para o sistema $A_{150}G_5$ durante 3 ciclos de descongelamento/congelamento.

Tabela 10 - Resultados obtidos por DSC para o sistema A₁₅₀G₅ durante 3 ciclos de descongelação/congelação.

Ciclo	m_{amostra} (mg)	ΔH (J/g)	T_{Peak} (°C)	T_{Onset} (°C)
0	15,6	179	-13,8	-21,1
1 (T)	6,7	236	-10,9	-18,2
2 (T)	6,7	235	-11,3	-18,2
3 (T)	6,7	235	-11,3	-18,2
1 (B)	7,6	173	-9,4	-17,9
2 (B)	7,6	173	-9,4	-17,9
3 (B)	7,6	173	-9,4	-17,9

Comparando o comportamento da amostra do topo (T) durante os 3 ciclos de descongelação/congelação, é possível verificar uma alteração de comportamento: no primeiro ciclo a curva apresenta um pico endotérmico mais baixo e largo, com uma pequena barriga do lado direito do pico, ao passo que no segundo e terceiro ciclo esse mesmo pico passa a estar mais alongado (aumento da amplitude do pico), porém mais estreito. Também é possível observar o desaparecimento da barriga do pico. Se se analisar a Tabela 10 é possível verificar que esta alteração de formato da curva não se traduziu numa alteração significativa na variação de entalpia. Para ambos os ciclos, já é notável a existência de um pico exotérmico pertos dos -35 °C. Isto demonstra que a estrutura do polímero poderá ter-se rearranjado após o ciclo de degelo/gelo.

O resultado do ciclo 0 faz diferença de 3 meses dos 3 ciclos de descongelação/congelação. Durante esses 3 meses, é nítido que houve alguma alteração estrutural pois do ciclo 0 para o ciclo 1 a amplitude da curva decresce. No ciclo 0 é bem mais notória a barriga presente no pico endotérmico. Ao longo dos ciclos, a mesma desaparece. O aparecimento do pico exotérmico só se verifica após os 3 meses em que o sistema esteve guardado em condições de conservação constantes (4 °C).

Se se analisar o comportamento da amostra da base (B) durante os 3 ciclos de descongelação/congelação, é notório que esta não apresenta alterações nas curvas. Também é visível a inexistência do pico exotérmico como acontece com a amostra do topo. Isto indica que a constituição do sistema sofre alterações ao longo do tempo, ou seja, que haverá sedimentação. A amplitude do pico da amostra da base é inferior em relação aos restantes, porém a variação de entalpia mantém-se muito próxima para qualquer uma das análises, tal como se pode verificar na Tabela 10.

Assim, é possível concluir que o sistema evoluiu ao longo do tempo, sendo que o amido se reorganizou de modo a garantir a estabilidade do sistema. Existe ainda a possibilidade de se verificar a sedimentação da grafite ao longo do tempo, tendo sido verificada, pelo menos, ao fim de 3 meses.

Por fim, analisou-se o comportamento da amostra A₁₄₀G₄-O ao longo dos mesmos 3 ciclos de degelo/gelo. Para este sistema não existe ciclo 0 uma vez que a primeira medição que se fez foi dos ciclos de degelo/gelo.

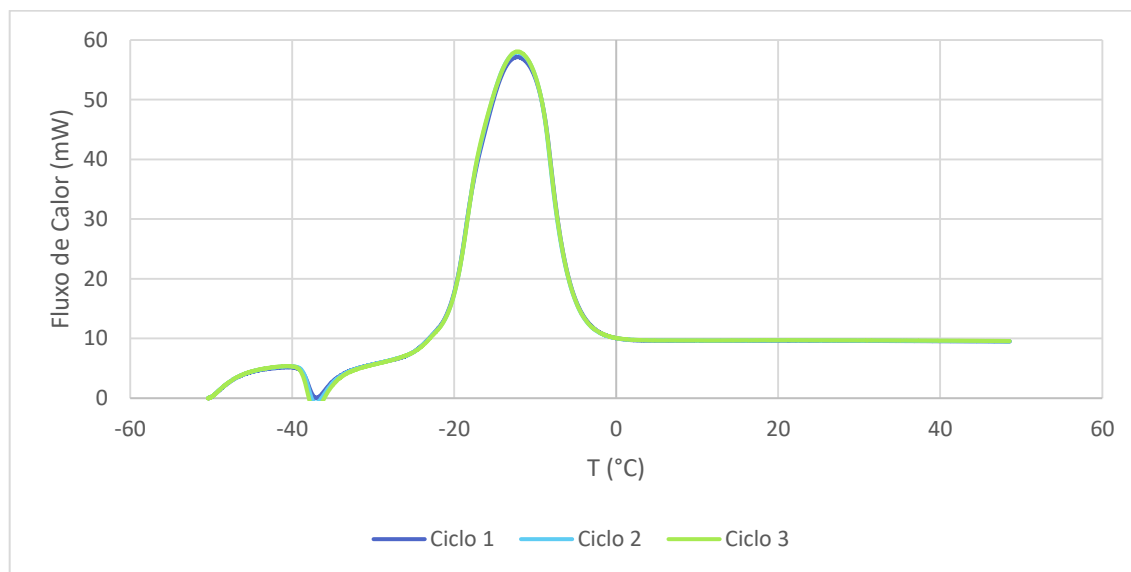


Figura 31 – Resultados de DSC obtidos para o sistema A₁₄₀G₄-O durante 3 ciclos de descongelamento/congelamento.

Pela Figura 31 é possível observar que a forma da curva se manteve praticamente constante, indicando que este sistema com óleo é estável pois não há quaisquer alterações de ciclo para ciclo.

Relacionando agora os resultados obtidos para os ciclos de análise DSC com os ciclos da condutividade térmica, é possível concluir que tanto o sistema A₁₀₀G₅ como o sistema A₁₄₀G₄-O mostraram resultados concordantes. Já o sistema A₁₅₀G₅ não demonstra resultados concordantes pois segundo os resultados obtidos por condutividade térmica, o sistema é estável; mas segundo os resultados adquiridos pelo DSC, o sistema é instável pois diferentes amostras do mesmo sistema mostraram resultados diferentes.

4.1.4. Difração de Raios-X

De modo a avaliar a organização das estruturas formadas em função da composição de cada uma das amostras, estas foram analisadas por difração de raios-X (DRX). Para tal, é necessário remover a água das amostras através do processo de liofilização. O processo de

liofilização consiste na remoção da água da amostra através da sublimação da água a pressões reduzidas. Isto impede que haja alguma evolução do sistema ou ainda atividade biológica (degradação do amido). Começou por se realizar uma liofilização aos sistemas contendo grafite. Para tal, as amostras foram primeiramente colocadas a congelar numa arca comercial durante ≈ 1 dia e congeladas em azoto líquido antes de serem colocadas no liofilizador. Após liofilização, foi possível verificar a formação de duas zonas com coloração distintas, tal como se pode verificar na Figura 32 à Figura 34. Isto aconteceu devido à sedimentação da grafite, sendo a zona mais clara (zona superior do tubo) a zona com menor conteúdo de grafite, e a zona mais escura (parte inferior do tubo) a zona com maior conteúdo de grafite. É de notar que o sistema com óleo apresenta uma zona clara menor, indicando que o sistema poderá estar a ser estabilizado pela adição do óleo.



Figura 32 – Amostra A₁₀₀G₅ após liofilização.



Figura 33 - Amostra A₁₅₀G₅ após liofilização.



Figura 34 - Amostra A₁₄₀G₄-O após liofilização.

Foi analisada então a zona mais escura de cada uma das diferentes amostras e ainda a zona clara da amostra contendo óleo, uma vez que foi a amostra que apresentou uma menor altura de zona clara.

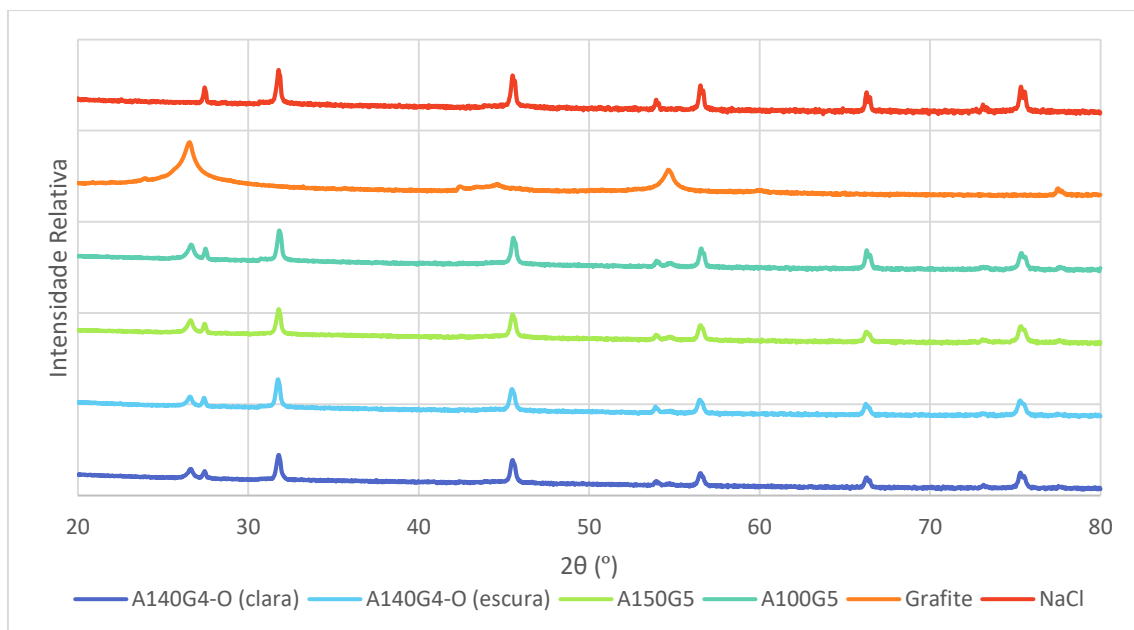


Figura 35 – Difratoograma das diferentes amostras em estudo e principais constituintes das mesmas.

Na Figura 35 é apresentado o difratograma de todas as amostras em estudo e ainda da grafite e sal utilizados na preparação das mesmas. Um dos eixos encontra-se em escala logarítmica pois o objetivo é tornar mais visível quais os picos característicos de cada uma delas, e com esta informação estudar se existe alguma relação entre eles. Em particular, interessa avaliar eventuais diferenças no teor efetivo de grafite e, possivelmente algum nível de orientação preferencial. Deste modo, a Tabela 11 mostra a intensidade dos dois principais picos da grafite a cerca de 26,5° e 54,8°, relativamente à intensidade do principal pico de NaCl (a cerca de 31,7°), tomado como referência. Estes resultados são algo surpreendentes porque sugerem maior concentração de grafite nas zonas claras das amostras processadas com adição de óleo de girassol. Apenas se poderá pressupor que tenha ocorrido segregação preferencial de óleo e depleção de sal nas zonas aparentemente mais claras, aumento a razão grafite:NaCl nas zonas claras. Não se detetaram indícios de orientação preferencial, tendo em conta a importância relativa dos dois principais picos da grafite.

Tabela 11 – Amplitude dos picos das amostras assinalados no difratograma.

Posição 2θ (°)	Intensidade relativa I/NaCl			
	A ₁₄₀ G ₄ -O (clara)	A ₁₄₀ G ₄ -O (escura)	A ₁₅₀ G ₅	A ₁₀₀ G ₅
26,5	0,114	0,079	0,187	0,125
54,8	0,004	0,002	0,009	0,005

4.1.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento

Uma vez que o objetivo é comparar a alteração da estrutura aquando da adição de um novo componente ao sistema e o comportamento do sistema na presença de óleo, fez-se uma análise mais detalhada ao sistema contendo 150 g/L amido. Os resultados obtidos para as amostras contendo 100 g/L amido encontram-se no Anexo B.

Começou por se estudar o sistema de amido (#A₁₅₀G₀) sem adição de sal, na Figura 36, e de amido em solução salina (A₁₅₀G₀), na Figura 37.

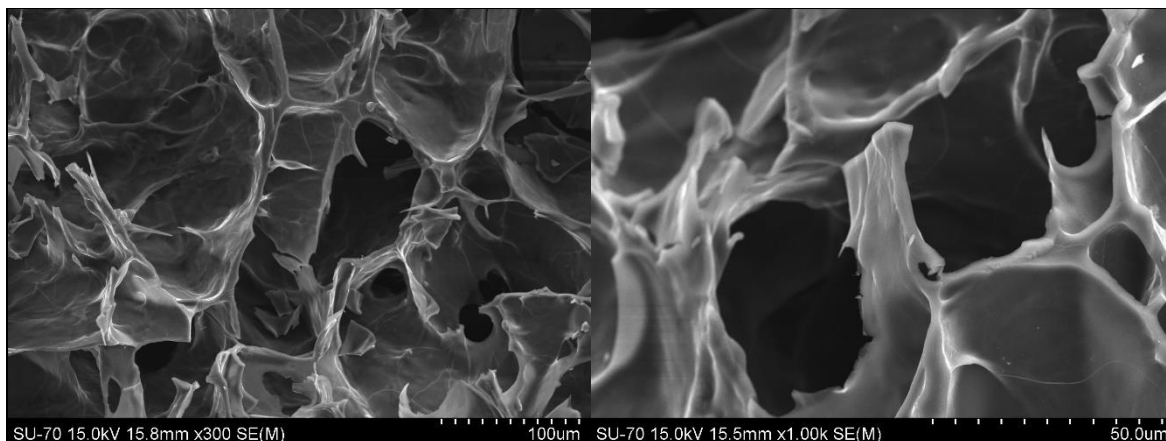


Figura 36 - Imagens de SEM da amostra #A₁₅₀G₀ com resolução de $\times 500$ e $\times 1000$, respetivamente

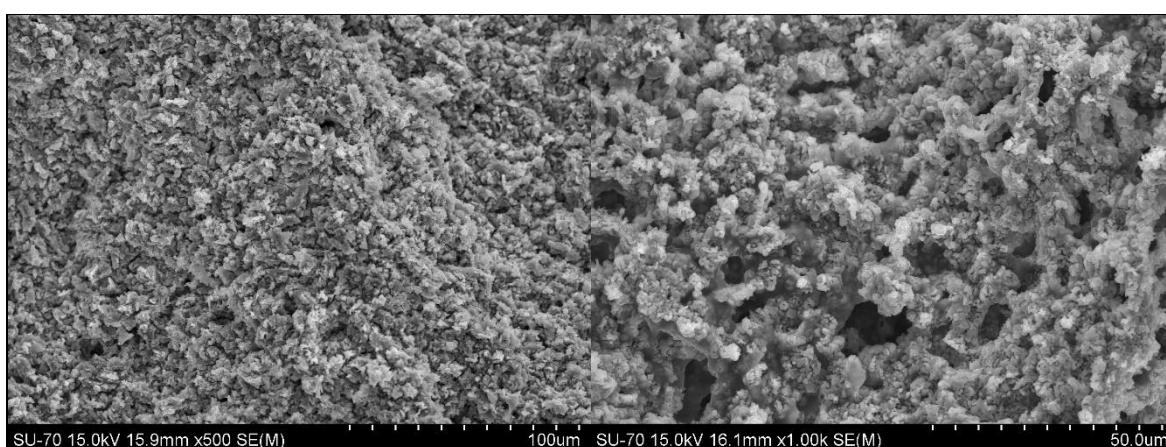


Figura 37 - Imagens de SEM da amostra A₁₅₀G₀ com resolução de $\times 500$ e $\times 1000$, respetivamente

A microestrutura do amido é apresentada na Figura 36, evidenciando características típicas de microestruturas celulares muito porosas. Este tipo de microestrutura sofre alterações significativas com a presença de sal. De facto, a Figura 37 mostra a deposição do sal no esqueleto constituído pela microestrutura do amido. Além disso, a imagem mais ampliada sugere alterações na microestrutura celular do esqueleto de amido, possivelmente com decréscimo do tamanho de célula. Contudo, a carga de sal não permitiu adequada resolução para confirmar estas hipóteses.

Seguidamente foram analisados os sistemas com amido em solução salina e com adição de grafite (A₁₅₀G₅ na Figura 38).

A Figura 38 ilustra uma zona de fratura da amostra A₁₅₀G₅ com duas ampliações distintas. É possível verificar a presença maioritária de cristais de sal, e ainda uma pequena zona onde se encontra um pouco de grafite oxidada (zona azul). Não se observa qualquer evidência do esqueleto celular de amido, embora se possa admitir que o mesmo consolida a

distribuição relativamente homogênea de sal e grafite. Contudo, algumas zonas da microestrutura sugerem segregação preferencial de plaquetas de grafite, em camadas (zona marcada a azul).

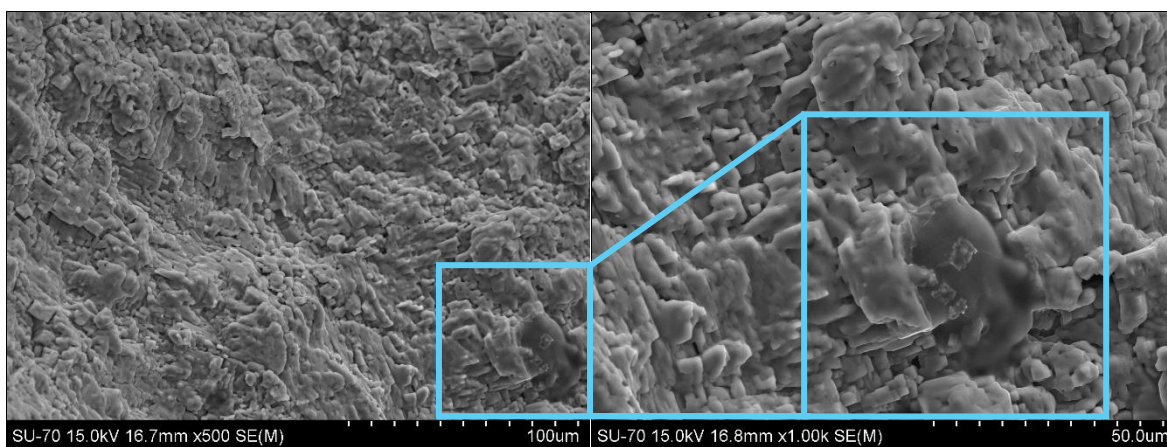


Figura 38 - Imagens de SEM da amostra A₁₅₀G₅ com resolução de $\times 500$ e $\times 1000$, respectivamente.

Por fim, a Figura 39 mostra o correspondente sistema emulsionado com óleo (A₁₄₀G₄-O). Observa-se uma morfologia diferente das anteriores.

Assim, é possível concluir que o óleo desempenha um papel essencial na dispersão da grafite no sistema, o que permite que haja uma melhor organização da mesma que, por sua vez, leva a uma melhor condutividade térmica.

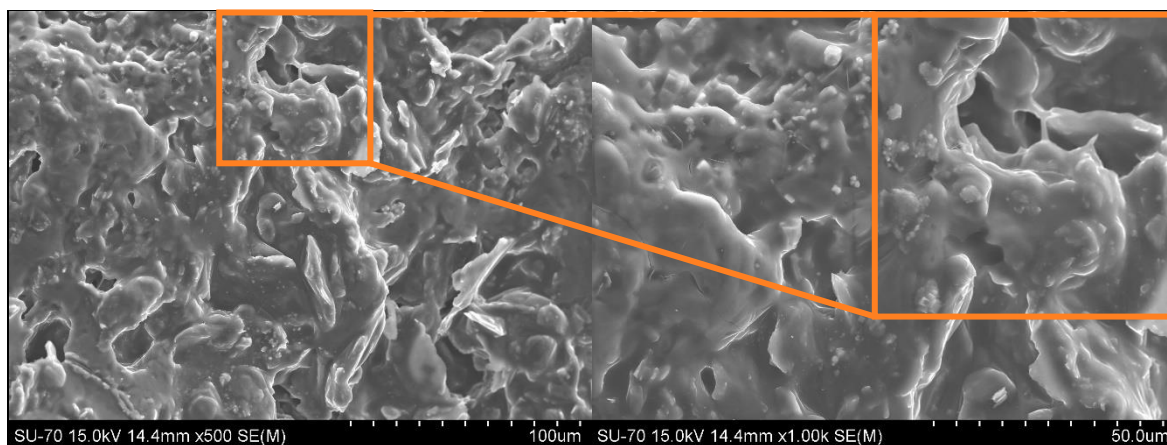


Figura 39 - Imagens de SEM da amostra A₁₄₀G₄-O com resolução de $\times 500$ e $\times 1000$, respectivamente

4.2. Análise Global e Perspetivas Futuras

De um modo geral, conclui-se que o sistema com gelatina não é o mais indicado pois a adição da fase condutora ao sistema impediu a gelificação do sistema.

O amido aparece como sendo uma alternativa viável para a gelificação do sistema. Este gelificou quer na presença de sal, quer na presença de grafite. Porém, as análises a que

se submeteu cada um dos diferentes sistemas demonstraram que a emulsão obtida é instável, ocorrendo a sedimentação da grafite.

A determinação da massa específica dos sistemas com amido foi desafiante pois como o sistema é muito viscoso, ficaram muitas bolhas de ar presas dentro do frasco, o que justifica a diferença de valores para duas amostras do mesmo sistema.

A condutividade térmica, num primeiro estágio, permitiu concluir que os sistemas com mais amido eram mais promissores. No entanto, após 2 meses, os resultados obtidos em ciclos de gelo/degelo mostraram ser opostos aos obtidos nas primeiras medições. Daqui concluiu-se que deverá ter havido reorganização da estrutura do amido.

Os resultados obtidos por DSC provaram que existiu alguma alteração estrutural da amostra ao longo do tempo. Nesta análise, verificou-se que o sistema A₁₅₀G₅ apresentou diferentes resultados: após 3 meses, a amplitude da curva endotérmica baixou; e entre ciclos, a curva DSC alterou-se um pouco, mas a variação da entalpia manteve-se constante.

A condutividade térmica e os termogramas sugerem, então, que há reorganização da estrutura do amido. A hipótese proposta é que haja sedimentação da grafite ao longo do tempo, apesar de não ser visível a olho nu.

Quer a preparação das amostras para análise por DRX por liofilização, quer os difratogramas obtidos revelaram que os sistemas são heterogéneos.

A realização da análise por SEM veio confirmar esta hipótese: quando as amostras foram observadas, verificou-se que existiam pequenas zonas com grafite, a qual não estava dispersa de forma uniforme no sistema. Assim, conclui-se que os sistemas constituídos por água + sal + amido + grafite não são estáveis nem homogéneos.

Foram feitas as mesmas análises para um sistema contendo óleo (A₁₄₀G₄-O). Os resultados obtidos demonstraram que, apesar de não serem os melhores quando comparados com alguns dos resultados dos restantes sistemas, que a inclusão do óleo torna o sistema mais homogéneo e mais estável, sendo estes fatores decisivos.

Após alguma pesquisa sobre sistemas contendo amido, levantou-se a questão acerca da viabilidade de se realizar um CryoSEM para observação da estrutura dos sistemas das amostras mais representativas: #A₁₅₀G₀, A₁₅₀G₀, A₁₅₀G₅, A₁₄₀G₄-O. No CryoSEM a amostra não é liofilizada, é congelada em azoto líquido e é imediatamente observada. A lenta congelação da amostra pode induzir o crescimento de cristais de gelo que, ao crescerem, podem danificar a microestrutura do sistema. No caso de sistemas contendo amido, em que

se forma um gel, este acontecimento é mais grave quando comparado com líquidos pois as macromoléculas que vão agir como crioprotetores. [37]

Existe um estudo que demonstra que diferentes tipos de amido podem apresentar comportamentos diferentes na presença da mesma concentração de sal. Assim, torna-se interessante estudar o comportamento dos mesmos sistemas com outros tipos de amido. Um eventual estudo com diferentes gelatinas torna-se também uma possibilidade. [25]

Outra questão que foi levantada com este trabalho foi acerca do estudo da cinética de cristalização por DSC. Os termogramas obtidos correspondem ao aquecimento da amostra e seria interessante analisar as amostras em arrefecimento.

Otimizada a formulação do PCM, o próximo desafio será o modo como este vai ser armazenado para aplicação em arcas congeladoras. O armazenamento em sacos plásticos é o mais indicado uma vez que não sofre corrosão devido à alta concentração de sal. Porém, apresenta muito baixa condutividade térmica. Já o encapsulamento em metal permite obter elevada condutividade térmica, mas o metal sofre corrosão devido ao sal, o que o torna inviável. Tendo em conta os prós e contras, o plástico acaba por ser o mais indicado.

De modo a que a eficácia do PCM se mantenha, existem duas opções relativas ao armazenamento: encontrar uma fase condutora que permita uma melhor condutividade térmica ou a inclusão de uma fase condutora no próprio plástico.

Com base num estudo da literatura, escolheu-se como exemplo o polietileno e a grafite. O polietileno possui uma condutividade térmica de $0,29 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Comparado com a condutividade do PCM, este valor é extremamente baixo. A grafite apresenta uma condutividade térmica elevada ($k=209,2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Apresenta-se na Figura 40 a relação entre a quantidade de grafite adicionada e a condutividade térmica. [38]

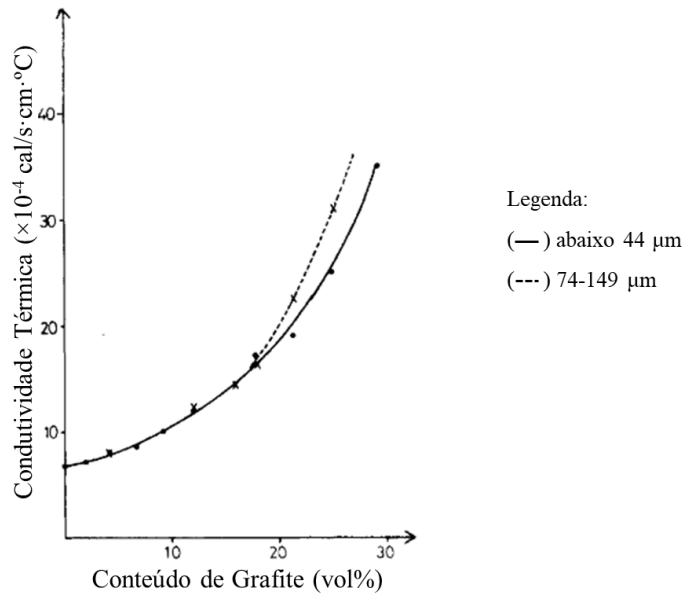


Figura 40 – Condutividade térmica do polietileno preenchido com partículas de grafite. Adaptado de [38].

Tal como se pode ver pela Figura 40, a condutividade térmica aumenta com o aumento do conteúdo de grafite. Para um teor em grafite de 20 vol%, é obtida uma condutividade térmica perto dos 0,84 W/m·K. Este valor é bastante favorável.

Seria também interessante realizar-se um estudo do comportamento da condutividade térmica a baixas temperaturas, com a temperatura para diferentes quantidades de grafite de modo a concluir qual a concentração necessária para se obter uma boa condutividade térmica da embalagem.

A espessura da embalagem também é outro fator determinante pois quanto mais espessa for, maior será a facilidade/dificuldade em haver transferência de calor entre o sistema de refrigeração e o PCM, tal como ilustrado na Figura 40.

5. Conclusões

5.1. Conclusões Gerais

Neste trabalho, o objetivo principal visou o desenvolvimento de PCMs emulsificados de baixo custo e sem impacto ambiental significativos, com temperaturas de fusão em gamas adequadas para refrigeração e reversibilidade quando sujeitos a sucessivos ciclos de congelamento/descongelamento. Também se pretendeu melhoria de condutividade térmica por incorporação de partículas de grafite, recorrendo a gelificação da suspensão aquosa para impedir a sedimentação e garantir estabilização microestrutural. Foram exploradas diversas possibilidades a nível do sal (cloreto de sódio e cloreto de potássio), da fase condutora (grafite expandida, grafite oxidada e óxido de grafeno) e do gelificante (gelatina e amido de milho).

Numa primeira etapa, é possível concluir que a gelatina não é o gelificante mais adequado para operar com grafite oxidada e NaCl, tendo a adição de grafite desestabilizado as emulsões. Além disso, os valores de condutividade térmica obtidos usando gelatina como gelificante foram inferiores aos obtidos com amido, em virtude da melhor estabilidade microestrutural destes últimos. Assim, a gelificação com amido é mais promissora pois, apesar dos riscos de degradação do amido por ação de microrganismos, a elevada concentração de sal no ponto eutéctico do NaCl, inibe a atividade dos microrganismos.

Foram estudados os efeitos do teor de amido utilizado: 100 ou 150 g/L. Para tal recorreu-se a diferentes métodos de análise: massa específica, condutividade térmica, DSC, DRX e SEM. Embora nenhum dos teores de amido tenha originado estabilização adequada das adições de grafite, as análises de amostras após diversos ciclos térmicos de mudanças de fases sugerem reorganização microestrutural e convergência para organizações microestruturais estáveis. Contudo, a evolução de resultados após períodos prolongados à temperatura ambiente ainda pode indiciar a ocorrência de sedimentação da grafite ao longo do tempo.

Numa segunda etapa, é ainda possível concluir que a oxidação da grafite permite obter uma maior afinidade com os componentes do sistema devido à diminuição da sua hidrofobicidade.

Por fim, o sistema emulsificado com óleo aparece como sendo um sistema promissor uma vez que estudos anteriores sugerem a possibilidade de auto-organização da grafite em

sistemas emulsificados. Os resultados obtidos neste trabalho também confirmaram melhoria de estabilidade nos materiais emulsificados, embora os valores de condutividade térmica ($k \approx 0,58 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) tenham ficado aquém das expectativas. A utilização de grafite expandida também poderá contribuir para a estabilização microestrutural, como se evidenciou em trabalho recente [39]. Além disso, o carácter corrosivo das soluções salinas implicará necessidade de encapsulamento com materiais não metálicos, com previsível impacto adicional na transferência de calor entre o PCM e o seu envolvente no equipamento de frio.

5.2. Trabalhos Futuros

Tendo em conta os resultados obtidos com este trabalho, sugere-se os seguintes desenvolvimentos:

- i) estudo de um gelificante mais estável e de preferência com uma constituição mais simples, de modo a ser mais fácil prever o comportamento do mesmo e eventualmente avaliar o comportamento de outros tipos de gelificantes. O gelificante também deve ter capacidade de não se degradar ao longo do tempo por conta de microrganismos, tal como acontece com o amido;
- ii) em relação à sedimentação da grafite, uma solução poderá passar pela implementação de um sistema de homogeneização mais eficientes alternativamente e/ou apostar na emulsificação com óleo de modo a misturar a amostra e evitar que haja uma separação de fases;
- iii) em relação às análises por DSC, dever-se-ia de aplicar uma velocidade de varrimento menor de modo a ser possível obter uma melhor resolução do comportamento dos sistemas. O estudo da cinética de cristalização também é interessante de modo a interpretar o comportamento da amostra no arrefecimento;
- iv) submeter as amostras mais promissoras a análises por CryoSEM de modo a perceber como é que a grafite se organiza;
- v) fazer um estudo mais detalhado acerca do modo de como se vai fazer o armazenamento do material de mudança de fase uma vez que o modo como será armazenada vai influenciar a condutividade térmica;

6. Referências

- [1] M. Ouali, M. A. Djebiret, R. Ouali, M. Mokrane, N. K. Merzouk, and A. Bouabdallah, “Thermal control influence on energy efficiency in domestic refrigerator powered by photovoltaic,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 13, pp. 8955–8961, 2017.
- [2] Indústria Tensai, “HC460 | Tensai.” [Online]. Available: <https://www.tensai.pt/hc460/>. [Accessed: 19-Nov-2019].
- [3] M. E. El-hawary, “The Smart Grid—State-of-the-art and Future Trends,” *Electr. Power Components Syst.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 239–250, 2014.
- [4] M. Hussain and Y. Gao, “A review of demand response in an efficient smart grid environment,” *Electr. J.*, vol. 31, no. 5, pp. 55–63, 2018.
- [5] P. Finn, C. Fitzpatrick, D. Connolly, M. Leahy, and L. Relihan, “Facilitation of renewable electricity using price based appliance control in Ireland’s electricity market,” *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 2952–2960, 2011.
- [6] E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M. M. Farid, and L. F. Cabeza, “Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications,” *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 513–533, 2012.
- [7] N. Gama *et al.*, “Thermal Energy Storage and Mechanical Performance of Crude Glycerol Polyurethane Composite Foams Containing Phase Change Materials and Expandable Graphite,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 10, Oct. 2018.
- [8] A. C. Bryant, *Refrigeration Equipment: A servicing and installation handbook*, 2nd ed. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 1997.
- [9] R. Gabler, J. Petersen, L. Trapasso, and D. Sack, “Physical Geography,” in *Physical Geography*, 9th ed., United States of America: Brooks Cole, 2008, pp. 74–81.
- [10] M. A. Bou-Rabee, S. A. Sulaiman, G. Choe, D. Han, T. Saeed, and S. Marafie, “Characteristics of solar energy radiation on typical summer and winter days in Kuwait,” *Int. J. Automot. Mech. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 2944–2953, 2015.
- [11] Indústria Tensai, “TCHEUSI310 | Tensai.” [Online]. Available: <https://www.tensai.pt/tcheusi310/>. [Accessed: 19-Nov-2019].
- [12] K. Pielichowska and K. Pielichowski, “Phase change materials for thermal energy storage,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 65, pp. 67–123, 2014.
- [13] A. Pasupathy, R. Velraj, and R. V. Seeniraj, “Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 1, pp. 39–64, 2008.
- [14] N. Vitorino, J. C. C. Abrantes, and J. R. Frade, “Quality criteria for phase change materials selection,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 124, pp. 598–606, 2016.
- [15] C. Amaral, R. Vicente, P. A. A. P. Marques, and A. Barros-Timmons, “Phase change materials and carbon nanostructures for thermal energy storage: A literature review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. January, pp. 1212–1228, 2017.
- [16] P. Atkins and J. de Paula, *Físico-Química Vol.2*, 9th ed. Brasil: LTC, 2012.
- [17] R. H. Perry and D. W. Green, *Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*, 7th ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1997.
- [18] D. Li, D. Zeng, X. Yin, H. Han, L. Guo, and Y. Yao, “Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+H₂O, KCl+H₂O, MgCl₂+H₂O and CaCl₂+H₂O systems,” *Calphad*, vol. 53, pp. 78–89, 2016.
- [19] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, and T. J. A. Mélo, “Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, no. 5, pp. 127–139, 2011.
- [20] N. Vitorino, J. C. C. Abrantes, and J. R. Frade, “Cellular PCM/graphite composites with improved thermal and electrical response,” *Mater. Lett.*, vol. 92, pp. 100–103, 2013.
- [21] N. Vitorino, J. C. C. Abrantes, and J. R. Frade, “Gelled graphite/gelatin composites for

- latent heat cold storage,” *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 890–897, 2013.
- [22] W. X. Zhu, J. Gayin, F. Chatel, K. Dewettinck, and P. Van der Meeren, “Influence of electrolytes on the heat-induced swelling of aqueous dispersions of native wheat starch granules,” *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 8, pp. 2204–2211, 2009.
- [23] M. Z. B., K. K. Shah, and G. D. Saravacos, “Thermal Conductivity of Gelatinized Starches,” *J. Food Sci.*, vol. 56, no. 3, pp. 773–776, 1991.
- [24] L. Day, C. Fayet, and S. Homer, “Effect of NaCl on the thermal behaviour of wheat starch in excess and limited water,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 1, pp. 31–37, 2013.
- [25] B. A. Rumpold and D. Knorr, “Effect of Salts and Sugars on Pressure-induced Gelatinisation of Wheat, Tapioca, and Potato Starches,” *Starch - Stärke*, vol. 57, no. 8, pp. 370–377, 2005.
- [26] N. Vlachy, B. Jagoda-Cwiklik, R. Vácha, D. Touraud, P. Jungwirth, and W. Kunz, “Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 42–47, 2009.
- [27] N. V. Nucci and J. M. Vanderkooi, “Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water,” *J. Mol. Liq.*, vol. 143, no. 2–3, pp. 160–170, 2008.
- [28] Y. Zhang and P. S. Cremer, “Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series,” *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 10, no. 6, pp. 658–663, 2006.
- [29] J.-L. Jane, “Mechanism of Starch Gelatinization in Neutral Salt Solutions,” *Starch - Stärke*, vol. 45, no. 5, pp. 161–166, 1993.
- [30] R. Chang and K. A. Goldsby, *Chemistry*, 11th ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2012.
- [31] D. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed. Eastbourne: Elsevier, 1992.
- [32] S. Athreya and Y. D. Venkatesh, “Application Of Taguchi Method For Optimization Of Process Parameters In Improving The Surface Roughness Of Lathe Facing Operation,” *Int. Ref. J. Eng. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 13–19, 2012.
- [33] S. Canevarolo, *Técnicas De Caracterização de Polímeros*, 1st ed., vol. 01. Brasil: Artliber Editora Ltda., 2004.
- [34] B. Ismail and K. M. Nampoothiri, “Exopolysaccharide production and prevention of syneresis in starch using encapsulated probiotic *Lactobacillus plantarum*,” *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 48, no. 4, pp. 484–489, 2010.
- [35] N. Vitorino, J. C. C. Abrantes, and J. R. Frade, “Highly conducting core–shell phase change materials for thermal regulation,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 131–139, 2014.
- [36] Thermal Analysis Labs, “Mathis TCi Thermal Conductivity Analyzer (First Generation).” [Online]. Available: <http://thermalanalysislabs.com/inventory/mathis-tci-thermal-conductivity-analyzer-first-generation/>. [Accessed: 04-Oct-2019].
- [37] M. Langton and A. M. Hermansson, “Microstructural Changes in Wheat Starch Dispersion During Heating and Cooling,” *Food Microstruct.*, vol. 8, no. 1, pp. 29–39, 1989.
- [38] Y. Agari and T. Uno, “Thermal conductivity of polymer filled with carbon materials: Effect of conductive particle chains on thermal conductivity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 5, pp. 2225–2235, 1985.
- [39] Z. Sunxi, Z. Xuelai, L. Sheng, L. Yuyang, and X. Xiaofeng, “Performance study on expand graphite/organic composite phase change material for cold thermal energy storage,” *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 5305–5310, 2019.

ANEXO A – Resultados Massa específica

Fez-se a determinação da massa específica para um sistema instável de 18 wt% de NaCl + 20g/L de gelatina + 15%/g solução de grafite expandida. Fez-se uma mistura mãe deste sistema que depois foi repartida por diversos frascos. Estes frascos foram colocados no congelador de modo a estudar se um arrefecimento mais rápido evitaria uma sedimentação da grafite expandida, o que não se verificou. Os resultados obtidos para este sistema encontram-se na Figura A. 1 à Figura A. 3.

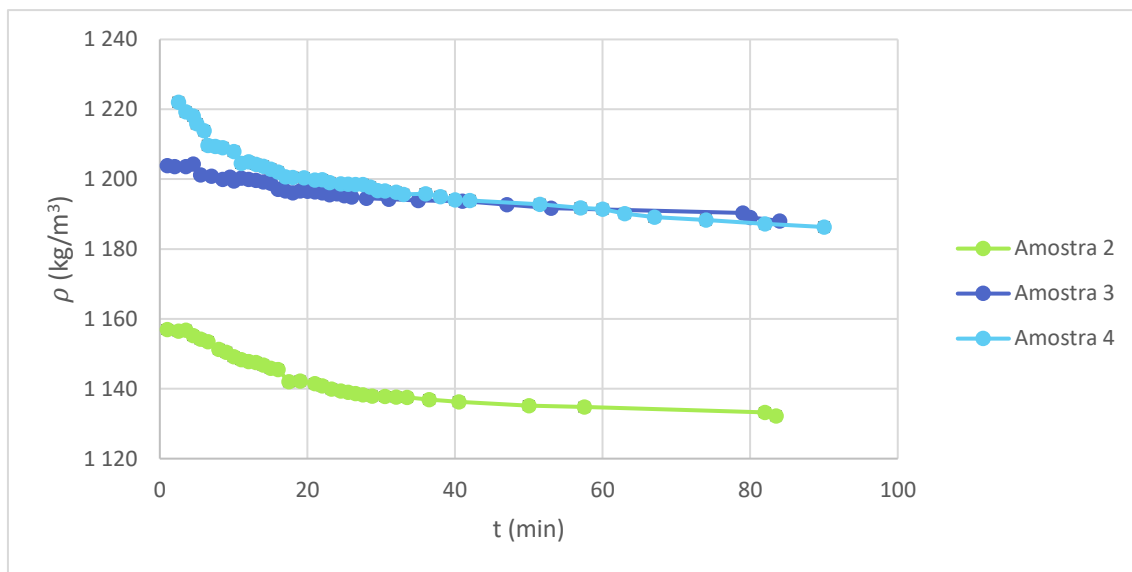


Figura A. 1 - Variação da massa específica ao longo do tempo para o sistema C₂₀G₁₅.

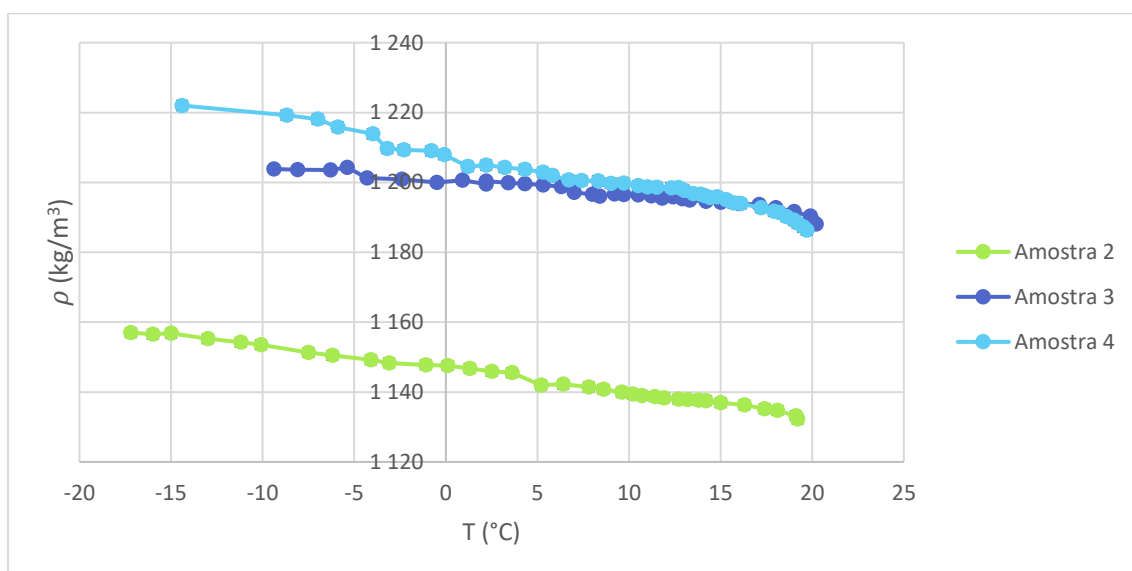


Figura A. 2 - Variação da massa específica com a temperatura para o sistema C₂₀G₁₅.

Como se pode verificar na Figura A. 1 e na Figura A. 2, a amostra 2 apresenta uma menor massa específica em relação às anteriores. Isto deveu-se ao facto de ter ocorrido sedimentação da grafite ao longo do tempo na mistura mãe enquanto era repartida por frascos, ou seja, a amostra 2 contém menos grafite, ao passo que a amostra 4 contém mais grafite expandida. Também é observável uma diminuição da massa específica ao longo do tempo. Esta pode ser devida a perdas de massa ao colocar e retirar o termopar.

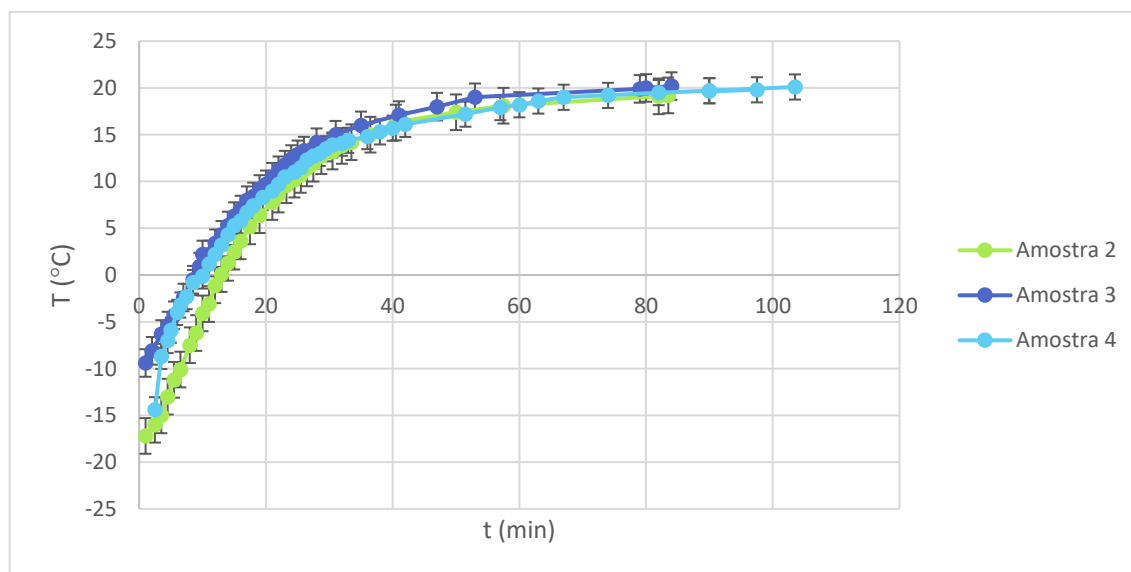


Figura A. 3 - Variação da temperatura com o tempo para o sistema C₂₀G₁₅.

Na Figura A. 3 é possível observar um crescimento exponencial da temperatura, tendo sido o comportamento das 3 amostras semelhante. Também é possível verificar que ao fim de, aproximadamente, 10 minutos, a temperatura do sistema passou negativa para positiva.

ANEXO B – Resultados SEM

Foi realizada uma microscopia eletrónica de varrimento para os sistemas contendo 100 g/L de amido.

Para este nível, estudou-se o sistema de amido e sal ($A_{100}G_0$) e o sistema de amido, sal e grafite ($A_{100}G_5$). As imagens SEM recolhidas para as diferentes amostras encontram-se da Figura B. 1 à Figura B. 2.

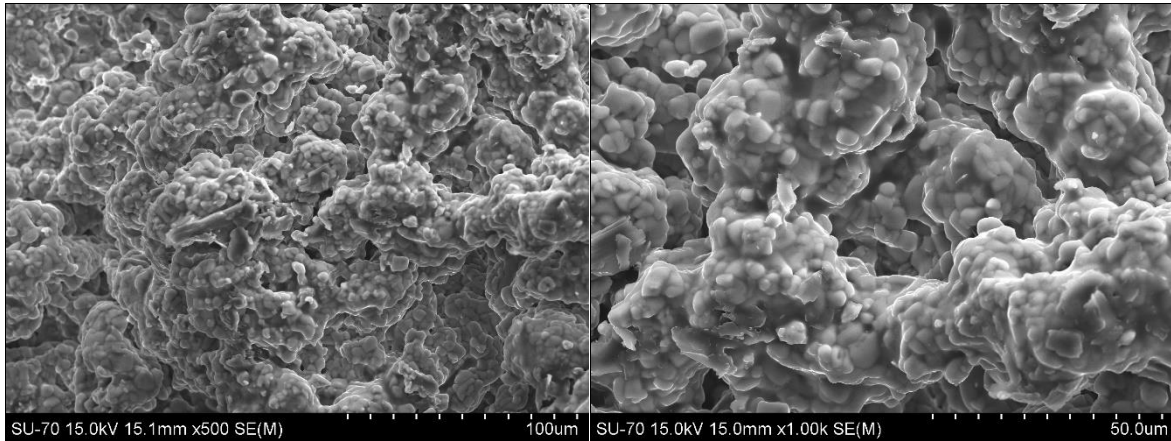


Figura B. 1 - Imagens de SEM da amostra $A_{100}G_0$ com resolução de $\times 500$ e $\times 1000$, respetivamente

Na Figura B. 1 é possível observar o sistema constituído apenas por sal e amido. Não se verifica a presença de uma estrutura organizada.

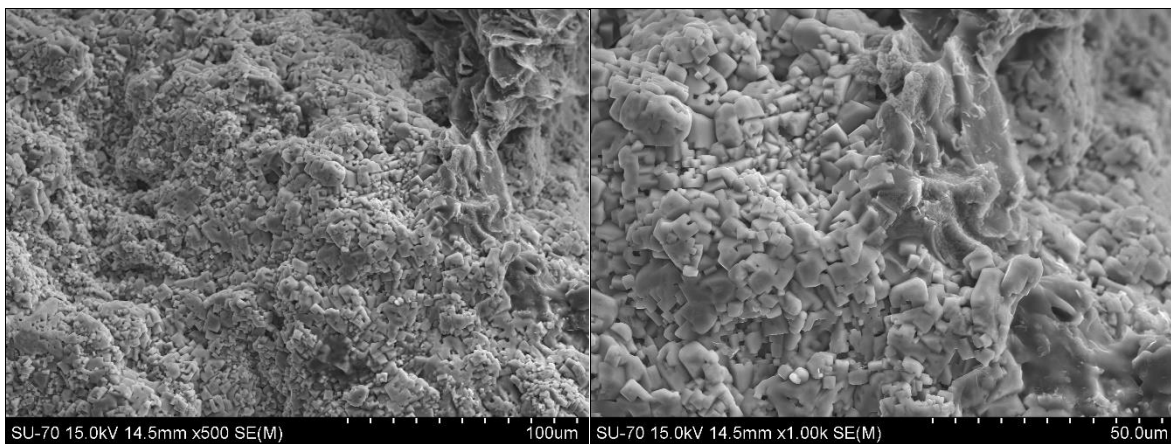


Figura B. 2 - Imagens de SEM da amostra $A_{100}G_5$ com resolução de $\times 500$ e $\times 1000$, respetivamente

Já Figura B. 2 é possível observar cristais de cloreto de sódio e a presença da grafite, mais visível na figura do lado direito. Não é observada organização e o sistema não é homogéneo.