

Armazenamento de Energia Térmica Através de Materiais de Mudança de Fase

Susana Pereira Lemos Costa

Dissertação do MIEM

Orientador na FEUP: Prof. Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Junho de 2014

*“Ver só com os olhos
É fácil e vão:
Por dentro das coisas
É que as coisas são.”*

Carlos Queiroz Ribeiro

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da disciplina Dissertação, do 5º ano, da opção Energia Térmica do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

O principal objetivo deste trabalho é a investigação e conceção dos sistemas de armazenamento de energia térmica. De acordo com a ideia de coletar a maior quantidade de energia com maior rendimento, decidiu adotar-se o método de armazenamento de calor latente, e os materiais de mudança de fase são os adequados para a realização de função. Os materiais de mudança de fase são uma classe de materiais capazes de acumular e libertar uma grande quantidade de energia durante a fusão e solidificação, que pode ser útil para atividades antrópicas, como produção de energia, aquecimentos de águas sanitárias e aquecimento ambiente.

Quando a sociedade foi confrontada com o limiar da extinção dos combustíveis e aumento exponencial de preços dos mesmos, oriundos de fatores como industrialização e a intensa evolução tecnológica, foi obrigada a considerar soluções alternativas. As fontes renováveis de energia, por serem ilimitadas ao contrário das fontes de energia convencionais, surgiram como solução. Porém, estas energias têm a grande contrapartida de serem intermitentes, ou seja, a procura em nenhum momento está sincronizada com a oferta. Este problema desencadeou o conceito de armazenamento de energia.

O armazenamento de energia é, aparentemente, na atualidade o motor que pode salvar as gerações futuras, o ambiente e as reservas de combustíveis ainda existentes. A acrescentar a essas vantagens, traz o fato de poder satisfazer as necessidades da população expeditamente, pelo fato de estar disponível intemporalmente pode ser requerida a qualquer momento; e a vantagem da diminuição dos custos da eletricidade, não voltará a ser uma obrigação a aquisição de eletricidade nas horas de pico, pois esta é comprada à rede nos horários fora de pico, posteriormente armazenada e utilizada quando procurada.

Abstract

This work was developed within the framework of discipline Dissertation, of the 5th year, of Thermal Energy branch of Masters in Mechanical Engineering of Faculty of Engineering of University of Porto (FEUP).

The main purpose of the work is investigation and design of the thermal energy storage systems. According to the idea of gathering the largest quantity of energy in the most efficient way, it has been decided to adopt the latent heat thermal storage method, and the suitable materials for accomplishing this task are Phase Change Materials. The phase change materials are a class of materials capable of collecting and releasing a large amount of energy during melting and freezing process that may be useful for anthropic activities, such as energy production, domestic hot water production and air heating.

When the society was faced with the threshold of fuels' extinction and greatly increases of their prices, originating from factors such as industrialization and strong technological evolution, was subsequently forced to consider workarounds. Renewable energy sources, being unlimited unlike conventional sources, emerged as a solution. The main drawback, which affects the usage of renewable energies, is that the supply, whether it comes from the earth or the sun, is never constant. The capability of storing energy and release it on demand, therefore, plays a crucial role in the possibility of exploiting renewable energies.

Nowadays, energy storage is, apparently, a kind of motor that could save next generation, the environment and fuel reserves that still exist. Combined with this advantages, carries the fact of can satisfy people's needs expeditiously, by the fact that it is timeless available it may be required at any time; and the advantage of lower costs of electricity, will no longer be an obligation to acquire electricity at peak hours, since this is bought to the network in off-peak hours, and later stored and used when sought.

Agradecimentos

Ao meu orientador Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho, agradeço pelo apoio, orientação, sugestões, motivação e confiança demonstrada, essenciais para a concretização deste trabalho.

A todos os meus amigos que me acompanharam ao longo destes meses.

Quero registar o meu agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a composição deste trabalho.

Finalmente gostava de agradecer aos meus pais e o meu irmão pelo apoio constante e curiosidade demonstrada ao longo do tempo de elaboração da dissertação. Obrigada por me incentivarem e pela vossa paciência inexaurível.

Índice

Índice de Tabelas	xv
Índice de Figuras	xvii
Abreviaturas e Nomenclatura	xxi
1. Introdução	1
1.1. Motivações	1
1.2. Objetivos	2
2. Estado da Arte	5
2.1. Considerações sobre a necessidade de armazenamento de energia	5
2.2. Fontes renováveis de energia	10
2.3. Produção distribuída	12
2.4. Picos de energia	14
3. Técnicas de Acumulação de Energia	17
3.1. Armazenamento de energia mecânica	18
3.1.1. <i>Armazenamento por bombagem hidroelétrica superficial</i>	18
3.1.2. <i>Bombagem hidroelétrica com armazenamento subterrâneo</i>	20
3.1.3. <i>Armazenamento da energia cinética por volantes de inércia</i>	21
3.1.4. <i>Armazenamento de ar comprimido</i>	23

3.2.	Armazenamento de energia química	26
3.2.1.	<i>Armazenamento em baterias eletroquímicas</i>	26
3.3.	Armazenamento eletromagnético	28
3.3.1.	<i>Armazenamento em condensadores</i>	28
3.3.2.	<i>Armazenamento da energia em campos magnéticos</i>	29
3.3.3.	<i>Aplicações</i>	30
3.4.	Armazenamento de energia térmica	31
4.	Armazenamento de calor sensível	35
4.1.	Sistemas de armazenamento de calor sensível de curta duração	36
4.1.1.	<i>Tanque para armazenamento de energia com estratificação térmica</i>	36
4.1.2.	<i>Sistema de armazenamento térmico usando rochas e água</i>	38
4.2.	Sistemas de armazenamento de calor sensível de longa duração	39
4.2.1.	<i>Armazenamento de energia térmica em aquíferos</i>	39
4.2.2.	<i>Armazenamento de energia térmica em água quente</i>	41
4.2.3.	<i>Armazenamento de energia térmica em água e areia</i>	42
4.2.4.	<i>Armazenamento de energia térmica em orifícios</i>	43
4.2.5.	<i>Armazenamento de energia térmica em lagoas solares</i>	44
5.	Armazenamento de calor latente	47
5.1.	Introdução	47
5.2.	Materiais de mudança de fase	49
5.3.	Materiais de mudança de fase orgânicos	53
5.3.1.	<i>Materiais parafínicos de mudança de fase</i>	53
5.3.2.	<i>Materiais não parafínicos de mudança de fase</i>	59
5.4.	Materiais de mudança de fase inorgânicos	61
5.4.1.	<i>Sais hidratados</i>	61
5.4.2.	<i>Metálicos</i>	64
5.5.	Eutéticos	66
5.5.1.	<i>Eutéticos orgânicos</i>	68
5.5.2.	<i>Eutéticos inorgânicos</i>	68
5.6.	Técnicas de incorporação dos materiais de mudança de fase nos materiais	71

5.6.1.	<i>Incorporação direta</i>	71
5.6.2.	<i>Imersão</i>	71
5.6.3.	<i>Encapsulamento</i>	71
5.7.	Comercialização	74
5.7.1.	<i>Micronal PCM</i>	75
5.7.2.	<i>Micronal PCM Smartboard</i>	76
5.7.3.	<i>Maxit Clima 26</i>	77
5.7.4.	<i>CelBloc Plus</i>	77
5.7.5.	<i>Sistema Ilkatherm</i>	77
6.	Aplicações dos PCMs	79
6.1.	Tecidos inteligentes	79
6.1.1.	<i>Aplicações</i>	83
6.2.	Biomateriais e aplicações biomédicas	85
6.3.	Aplicações eletrônicas	87
6.4.	Aplicações automóveis	89
6.4.1.	<i>Pré aquecimento dos catalisadores</i>	89
6.4.2.	<i>Motor de combustão interna</i>	90
6.4.3.	<i>Arrefecimento do motor</i>	93
6.5.	Aplicação em edifícios	94
6.5.1.	<i>PCMs em paredes de trombe</i>	95
6.5.2.	<i>Placas de material de mudança de fase</i>	97
6.5.3.	<i>Paredes de material de mudança de fase</i>	100
6.5.4.	<i>Sistemas de armazenamento de água quente</i>	104
6.5.5.	<i>Aquecimento de pavimentos</i>	110
6.5.6.	<i>Energia fotovoltaica</i>	112
6.5.7.	<i>Estufas</i>	116
6.5.8.	<i>Outros</i>	118
7.	Pré dimensionamento de um sistema de acumulação de energia térmica com mudança de fase	121
7.1.	Dedução	121
7.2.	Caso prático	124

8. Conclusão	131
9. Trabalhos futuros	133
Bibliografia	135

Índice de Tabelas

Tabela 1: Estimativa dos fluxos de energia em todo o Mundo.	12
Tabela 2: Meios de armazenamento para sistemas de calor sensível e latente.....	33
Tabela 3: Calores específicos a 20 °C de alguns materiais.	36
Tabela 4: Possíveis fontes e utilizadores de calor.	41
Tabela 5: Requerimentos dos PCMs utilizados em aplicações reais.....	48
Tabela 6: Breve comparação entre materiais orgânicos e inorgânicos.....	53
Tabela 12: Temperatura de mudança de fase e calor latente de fusão de parafinas.....	54
Tabela 13: Propriedades termofísicas de parafinas com potencial de utilização	55
Tabela 14: Percentagem de aumento de calor latente de cada amostra	57
Tabela 15: Propriedades de alguns materiais não parafínicos.....	59
Tabela 16: Ponto de fusão e calor latente de fusão de alguns ácidos gordos.....	60
Tabela 17: Percentagem de calor latente perdida ao longo dos ciclos térmicos repetidos pelos diferentes ácidos gordos.	61
Tabela 18: Efeitos de corrosão observados na superfície dos metais.....	61
Tabela 19: Temperatura de fusão e calor latente dos sais hidratados.....	64
Tabela 20: Alguns eutéticos orgânicos e inorgânicos e respetivas propriedades.....	67
Tabela 7: Designação comercial e características de alguns PCM.....	75
Tabela 8: Propriedades do Micronal PCM.	76
Tabela 9: Características do PCM Smartboard.	76
Tabela 10: Propriedades do Maxit Clima 26.....	77
Tabela 11: Características do sistema ILKATHERM.....	78
Tabela 21: Propriedades requeridas aos materiais de mudança de fase utilizados com função de regulação de temperatura dos fotovoltaicos.....	116
Tabela 22: Valores da temperatura de utilização, temperatura ambiente e capacidade térmica da água.....	125
Tabela 23: Valores de calor latente de fusão, massa volúmica e temperatura de fusão dos materiais de mudança de fase utilizados.....	126
Tabela 24: Valores de tempo de ciclo que vão ser analisados.....	127

Índice de Figuras

Figura 1: Percentagem de utilização das fontes de energia em Portugal no ano de 2000	6
Figura 2: Evolução da utilização das fontes desde 2000 até 2012, e respetiva percentagem no ano mais recente.	7
Figura 3: Princípios fundamentais do armazenamento de energia.	7
Figura 4: Cadeia de energia com integração dos sistemas de energia.....	8
Figura 5: Benefícios dos Sistemas de Armazenamento de Energia ao longo da nova cadeia....	9
Figura 6: Sistema de energia elétrica convencional.	13
Figura 7: Geração distribuída.	14
Figura 8: Exemplo de uma curva diária de procura de eletricidade.	15
Figura 9: Classificação dos métodos de armazenamento de energia.....	17
Figura 10: Armazenamento por bombagem hidroelétrica superficial.....	19
Figura 11: Rendimentos e perdas estimadas de um sistema de armazenamento hidroelétrico.	20
Figura 12: Representação de um sistema de armazenamento por bombagem hidroelétrica subterrâneo.....	21
Figura 13: Volante de inércia	22
Figura 14: Sistema de armazenamento de ar comprimido.	23
Figura 15: Caraterísticas técnicas do sistema de armazenamento de ar comprimido.	25
Figura 16: Estrutura das baterias de chumbo	27
Figura 17: Representação de um condensador	29
Figura 18: Esquema dos componentes de um sistema de armazenamento em campos magnéticos.....	30
Figura 19: Tipos de Armazenamento de Energia Térmica.....	31
Figura 20: Curva teórica de calor latente para transição sólido/líquido.....	32
Figura 21: Esquema de armazenamento térmico estratificado com coletor solar.	37
Figura 22: Esquema de ciclo de armazenamento térmico estratificado de água fria.	37
Figura 23: Técnica de armazenamento que utiliza como suporte água e rocha.	38
Figura 24: Esquema de armazenamento cilíndrico combinado água-rocha.	39
Figura 25: Esquema de um sistema de armazenamento num aquífero.....	39
Figura 26: Ciclos de verão e inverno.....	40

Figura 27: Armazenamento de energia térmica num tanque de água quente.....	41
Figura 28: Diferenças a primeira parede desenvolvida e a evolução	42
Figura 29: Representação esquemática do armazenamento em poços de água e areia	43
Figura 30: Exemplo de um tipo de permutador de calor de conduta e uma instalação com vários permutadores.....	44
Figura 31: Esquema das três secções existentes numa lagoa solar.....	45
Figura 32: Classificação dos materiais de armazenamento de calor latente.....	49
Figura 33: Princípio dos materiais de mudança de fase.	50
Figura 34: Ciclo de um material de mudança de fase sólido-líquido.	51
Figura 35: Aumento de volume da água na mudança de fase líquido-gasoso e sólido-líquido.....	52
Figura 43: Diagrama esquemático da formação das micro cápsulas de parafina/SiO ₂	58
Figura 44: Corte transversal do recipiente de armazenamento para demonstração do conceito.	65
Figura 36: Painel CSM onde está contido o material de mudança de fase	72
Figura 37: Bolsas de PCM	72
Figura 38: Parede-seca de mudança de fase ThermalCORE.....	73
Figura 39: Rede de poliacrilamida com água usada para armazenamento de mudança de fase de baixa temperatura	74
Figura 40: Aspeto das placas PCM Smartboard.....	76
Figura 41: Aspeto dos CelBloc Plus.....	77
Figura 42: Representação do painel ILKATHERM para arrefecimento de tetos falsos e respetiva legenda.	78
Figura 45: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 1	80
Figura 46: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 2.	80
Figura 47: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 3.	81
Figura 48: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 4	81
Figura 49: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 5.	81
Figura 50: Superfície do tecido revestido com PCM	82
Figura 51: PCMs incorporados na fibra.	82
Figura 52: Ilustração do que acontece termicamente na pele quando praticamos atividades físicas.....	84
Figura 53: Representação esquemática do capacete incorporando PCM.....	85
Figura 54: Esquema da proteção térmica com nanopartículas de PCM micro encapsuladas em tecido humano durante uma criocirurgia.	86
Figura 55: Detecção térmica de trombina utilizando nanopartículas de mudança de fase funcionalizadas com aptâmeros.....	87
Figura 56: Unidade de armazenamento de calor onde está contido o PCM.....	88
Figura 57: Sistema completo com módulo PCM-tubo de calor, aquecedor e ventilador.....	88
Figura 58: Módulo de refrigeração de mudança de fase.	88
Figura 59: Esquema do sistema do catalisador.....	90
Figura 60: Esquema do armazenamento de calor experimental.....	91
Figura 61: Cápsulas de PCM dentro do invólucro.	92
Figura 62: Esquema do armazenamento de calor conectado com o sistema de arrefecimento do motor.....	92
Figura 63: Diagrama conceptual dos dois tipos de acumuladores de calor.....	93

Figura 64: Sistema de armazenamento com PCM do tipo arranjo externo e encapsulamento, respectivamente.	94
Figura 65: Configuração da parede de trombe testada.	96
Figura 66: Estrutura da parede de mudança de fase.	98
Figura 67: Vista esquemática de uma parede leve. As microcápsulas são integradas no interior do gesso	99
Figura 68: Secção de corte dos painéis célula de teste com PCM e VIP.	99
Figura 69: Ilustração das amostras utilizadas.	100
Figura 70: Imagens de agregados de uma argila expandida, na imagem da esquerda está o agregado simples e na direita o agregado impregnado com PCM	102
Figura 71: Modelo experimental dos tijolos.	102
Figura 72: Cubículos de betão com PCM em tamanho real.	103
Figura 73: Configuração do tijolo com PCMs cilíndricos	104
Figura 74: Configuração do aquecedor solar de água com PCM.	105
Figura 75: Aquecedor solar de água.	105
Figura 76: Corte da secção do sistema proposto durante as horas de sol.	106
Figura 77: Corte da secção do sistema proposto durante as horas sem sol.	106
Figura 78: Esquema da secção transversal do mecanismo experimental	107
Figura 79: Tanque de água quente real com inserção dos módulos de PCM.	107
Figura 80: Vista lateral do sistema convencional passivo de aquecimento solar de água em circuito aberto.	108
Figura 81: Vista detalhada do corte transversal do tanque cilíndrico de armazenamento de calor combinado com PCM.	108
Figura 82: Diagrama esquemático do sistema de armazenamento.	109
Figura 83: Vista de cima para ilustrar os tubos de ligação	109
Figura 84: Representação esquemática da sala de teste	110
Figura 85: Sistema de aquecimento elétrico de pavimento com placas de PCM estabilizado.	111
Figura 86: Configuração do sistema PV/PCM sem alhetas internas.	112
Figura 87: Configuração do sistema PV/PCM com alhetas internas.	113
Figura 88: Configurações triangular e circular testadas.	113
Figura 89: Ilustração da estrutura do painel combinado.	115
Figura 90: Ilustração da unidade interior e exterior.	117
Figura 91: Disposição dos recipientes de PCM do solo.	118
Figura 92: Vista esquemática da janela.	119
Figura 93: Configuração do sistema descrito.	119
Figura 94: Reservatório com análise termodinâmica simplista.	122
Figura 95: Evolução do fator de utilização (f_u) com o caudal de utilização, para potência de 3 kW, 5 kW e 10 kW.	125
Figura 96: Caudal de utilização versus volume de armazenamento da <i>Parafina 6035</i> para duração de 1h, 2h e 5h dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW.	127
Figura 97: Caudal de utilização versus volume de armazenamento da <i>Cera de Parafina</i> para duração de 1h, 2h e 5h dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW.	128

Figura 98: Caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Nitrato de magnésio hexahidratado* para duração de 1h, 2h e 5h dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW..... 128

Abreviaturas e Nomenclatura

Abreviaturas

SS	Aço inoxidável (Stainless Steel)
PMMA	Acrílico ou polimetil-metacrilato (Polymethyl Methacrylate)
CAES	Armazenamento de Ar Comprimido (Compressed Air Energy Storage)
SMES	Armazenamento de Energia Magnética em Supercondutores (Superconducting Magnetic Energy Storage)
TES	Armazenamento de Energia Térmica (Thermal Energy Storage)
PDA	Assistente Pessoal Digital (Personal Digital Assistant)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Diferencial Scanning Calorimeter)
CFCs	Clorofluorcarbonetos
CENG Graphite)	Grafite Natural Expandida Compactada (Compacted Expanded Natural Graphite)
PCM	Material de Mudança de Fase (Phase Change Material)
CNFs	Nanofibras de Carbono (Carbon Nanofibers)
CNTs	Nanotubos de Carbono (Carbon Nanofubes)
SWCNTs	Nanotubos de Carbono simples (Single Wall Carbon Nanotubes)
MWCNTs	Nanotubos de Carbono de múltiplas camadas (Multiwall Carbon Nanotubes)
TEOS	Ortossilicato de Tetraetilo (Tetraethyl Orthosilicate)
VIP	Painéis de isolamento a vácuo (Vacuum Insulation Panels)
PV	Painéis Fotovoltaicos (Photovoltaics)
ESS	Sistemas de armazenamento de energia (Energy Storage Systems)
ST	Solar Térmico

Nomenclatura

c_p	Calor específico do material	kJ/kgK
h_{sl} / L	Calor latente de fusão	kJ/kg
c_l	Capacidade térmica mássica da água	kJ/kgK
\dot{m}_u	Caudal mássico de utilização	l/min
f_u	Fator de utilização	-
m	Massa	kg
m_p	Massa do material de mudança de fase	kg
ρ	Massa volúmica	kg/m ³
ρ_s	Massa volúmica da fase sólida	kg/m ³
ρ_l	Massa volúmica da fase líquida	kg/m ³
\dot{Q}	Potência térmica a acumular	kW
T_u	Temperatura de utilização	K
Q	Quantidade de calor acumulado	kJ
T_0	Temperatura ambiente	K
t_a	Tempo de armazenamento	s
t_u	Tempo de utilização	s
t	Tempo de ciclo	s
$T_{\text{fusão}}$	Temperatura de fusão	°C
ΔT	Variação de temperatura	K
V	Volume	m ³

1. Introdução

1.1. Motivações

A energia é fundamental para todas as atividades humanas na Terra, e consequentemente a sua procura e consumo aumentam progressivamente com o passar do tempo. Os combustíveis fósseis têm vindo a servir e cumprir todas as necessidades humanas ao longo desta era, mas ao mesmo tempo causaram danos ao ambiente que conduziram aos mais emergentes problemas ambientais com os quais nos confrontamos hoje em dia, que são o aquecimento global e consequente desaparecimento dos polos, por derretimento do gelo. Para além disso, os preços dos combustíveis fósseis aumentaram nos últimos anos, e é expectável que continuem a aumentar nos próximos anos, pois a procura de energia continua a aumentar enquanto as reservas de combustíveis diminuem. Por essa razão, outras fontes de energia devem ser desenvolvidas com o fim de substituírem os combustíveis fósseis. Espera-se que, num futuro próximo, as fontes renováveis desempenhem o papel principal na produção de energia. O inconveniente é que este tipo de fontes tem flutuações acentuadas, desde uma escala diária até uma anual, que provocam intermitências e flutuações de energia. Este problema pode ser resolvido recorrendo às técnicas de armazenamento de energia.

De entre todos os métodos de armazenamento de energia, este trabalho focar-se-á no armazenamento de energia térmica, particularmente, no armazenamento de calor latente. O armazenamento de calor sensível tem a desvantagem de necessitar de instalações de grandes dimensões. Um dos métodos com potencial para armazenamento de energia térmica é a aplicação de materiais de mudança de fase (PCMs), e foi nesse sentido que se desenvolveu este trabalho. O uso de materiais de mudança de fase providencia uma solução elegante, por requerer armazenamentos de menor dimensão, e fiável para aumento do rendimento do armazenamento e integração em muitos setores domésticos e industriais.

Os PCMs exibem alta entalpia de fusão, permitindo que, com volumes de armazenamento relativamente baixos, seja armazenada ou libertada uma grande quantidade de energia, na forma de calor latente, durante a fusão e a solidificação, respetivamente. Este documento analisa o estado atual dos materiais e mudança de fase para aplicações de armazenamento de energia térmica e disponibiliza uma visão mais aprofundada sobre os esforços que têm sido feitos para a criação de novos materiais de

mudança de fase com melhores desempenhos e segurança reforçada. É dada atenção especial à melhoria da condutividade térmica das parafinas, estabilização dos PCMs com objetivo de aumentar o número de ciclos de funcionamento sem alterações das propriedades, e a soluções para a fusão incongruente e risco de arrefecimento dos sais hidratados.

Os PMCs têm uma vasta gama de aplicações, desde medicinais, eletrônicas, têxteis, e em edifícios, que depois de alguns testes experimentais apresentaram resultados mais interessantes do que os sistemas convencionais sem a integração de materiais de mudança de fase. Estas aplicações conseguem providenciar refrigeração térmica de dispositivos eletrônicos, diminuir as emissões de gases poluentes, no caso das aplicações automíveis, e proporcionar o conforto térmico humano, com uso de têxteis, e mais relevante, em edifícios. O uso dos materiais de mudança de fase garante condições de comodidade térmica, com diminuição do consumo de energia à rede.

Este é um tema interessante e muito proveitoso para se continuar a investigar. Sustentar um bom conhecimento dos materiais de mudança de fase, conhecer a melhor forma de os utilizar, o tipo de PCM a empregar em cada aplicação e os seus atuais problemas, conduz à procura de formas de resolver essas dificuldades e ao desenvolvimento de soluções otimizadas para que estes assegurem, num futuro próximo, o fornecimento de grande parte da energia térmica requerida.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é:

- Introduzir o tema da necessidade de armazenamento de energia, o porquê do interesse neste tema e os aspetos que esta técnica pode melhorar na sociedade;
- Estudar os tipos de materiais de mudança de fase existentes: orgânicos, inorgânicos e eutéticos;
- Referir as principais características, vantagens e desvantagens de cada tipo de PCMs, e possíveis soluções que minimizem ou eliminem as últimas;
- Enumerar diversas aplicações onde se podem inserir os materiais de mudança de fase e respetivas melhorias que estes provocam, tendo em conta resultados de alguns casos de estudo;
- Deduzir, de uma forma simplificada, o pré dimensionamento de um armazenamento de mudança de fase e fazer a sua análise recorrendo a um caso prático, com auxílio de gráficos;
- Propor alguns trabalhos futuros que acelerem e motivem o processo de integração deste método de armazenamento de energia térmica numa grande parte da sociedade.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho encontra-se dividido em 10 capítulos, a começando por uma breve introdução genérica e um capítulo dedicado ao estado da arte, onde é debatido o porquê do armazenamento de energia, a importância das fontes renováveis de energia, a produção distribuída e os problemas de picos de consumo de energia. O terceiro capítulo descreve de uma forma geral todos os tipos de armazenamento de energia:

mecânica, química, eletromagnética e térmica, e os seus subcapítulos, e o quarto capítulo trata o armazenamento de energia térmica sensível.

No quinto capítulo o leitor é elucidado sobre o armazenamento de calor latente e o seu funcionamento, onde é apresentado o conceito de material de mudança de fase, que é o tipo de material utilizado nestes sistemas de armazenamento de energia térmica e o foco deste trabalho. Visa à análise particularizada dos materiais de mudança de fase, mais conhecidos como PCMs, as técnicas de incorporação dos materiais de mudança de fase nos materiais e o tipo de PCMs existentes.

O capítulo seis apresenta inúmeras aplicações onde os materiais de mudança de fase podem ser integrados. Iniciando na área dos têxteis incorporados com PCMs, passando pela área da medicina, referindo-se à proteção térmica de produtos biomédicos durante o seu transporte ou armazenamento. Segue-se a eletrónica para refrigeração de equipamentos, o ramo automóvel, para conforto térmico, pré aquecer catalisadores, arrefecer o motor, etc. E por fim a aplicação na climatização de edifícios e correspondentes armazenamentos térmicos, tendo em vista a otimização dos consumos energéticos.

No capítulo sete apresenta-se um pequeno modelo matemático destinado ao pré dimensionamento de um sistema de acumulação de energia térmica com mudança de fase, através de uma dedução baseada num balanço de energia simplista, sem inclusão dos processos transferência de calor, e um caso prático de armazenamento para três tipos de parafinas tendo em conta a dedução feita. O capítulo oito integra todos os conceitos, e resume-se a um conjunto de ilações e conclusões alusivas ao que foi desenvolvido no presente trabalho. Para finalizar, no capítulo nove são descritos alguns trabalhos que seriam interessantes desenvolver no futuro em prol de um conhecimento mais profundo da matéria, aperfeiçoamento e de uma adesão em massa da sociedade a estas aplicações.

2. Estado da Arte

2.1. Considerações sobre a necessidade de armazenamento de energia

Energia é necessária na sociedade pelas mais diversas razões, entre essas, algumas primárias e óbvias e outras não tão prioritárias e evidentes. A confecção de alimentos e disponibilização de calor para aquecer e tornar confortável, ou pelo menos sustentável, o dia-a-dia do ser humano, são duas das que se podem considerar fundamentais. A indústria surge imediatamente, com papel essencial no desenvolvimento do país, e sendo o setor predominante num país, é o que mais procura energia. Consequente e posteriormente surgiu uma larga gama de tecnologias que utilizam energia e tornou a sua necessidade um assunto fulcral, a televisão, as telecomunicações, e os sistemas informáticos, são alguns exemplos dessa realidade, que criaram novas necessidades aos seres humanos, que são totalmente dependentes do consumo energético.

A forma mais acessível de ter acesso à energia é pela combustão de madeira ou combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo bruto, sendo que estas fontes desde sempre foram as que apresentaram a maior percentagem de utilização. O gás natural e as fontes renováveis de energia também surgiam com taxas significativas de utilização, embora menores do que as anteriores, ver figura 1. A soma de todas as percentagens apresentadas no gráfico dá um resultado 99,7 %, os 0,3 % que faltam são respetivos ao saldo importador de eletricidade.

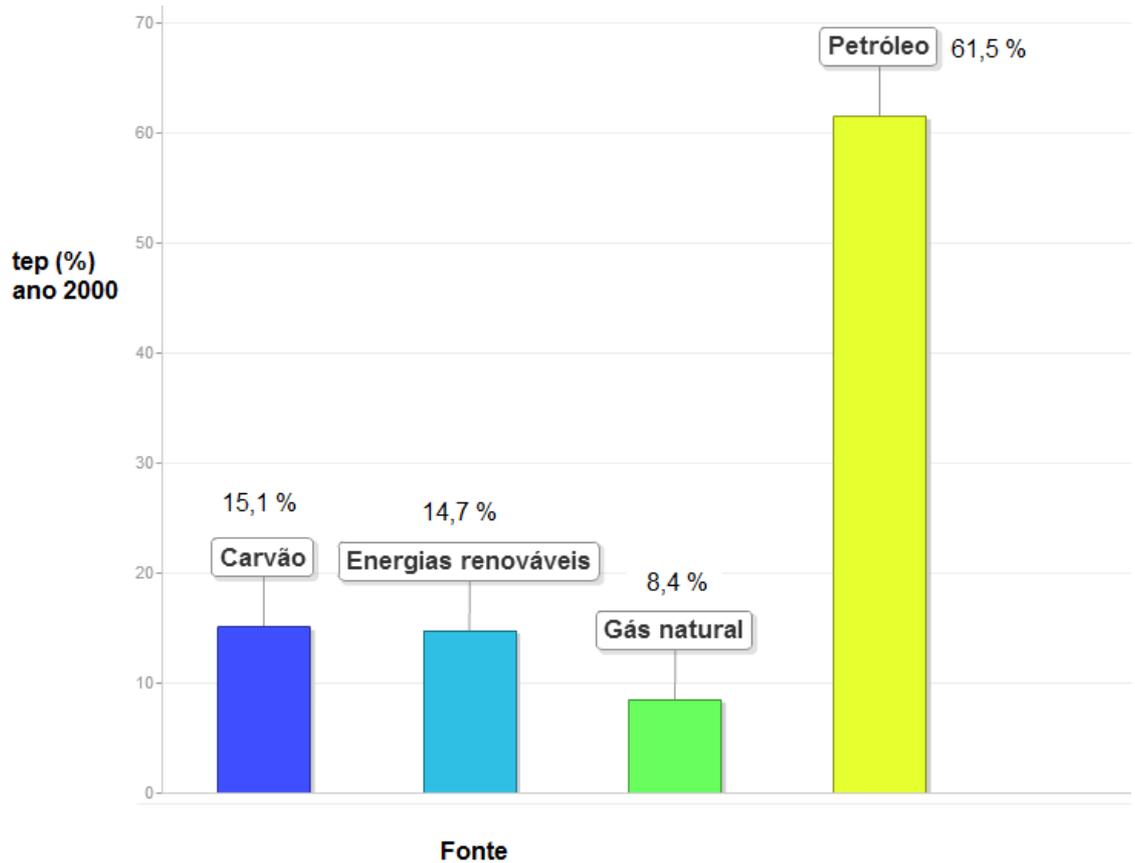


Figura 1: Percentagem de utilização das fontes de energia em Portugal no ano de 2000 (Contemporâneo, 2014).

No entanto, os combustíveis fósseis não são inesgotáveis na natureza, como se constata no progressivo esgotamento destes, com o conseqüente aumento de preço, que tem vindo a ocorrer ao longo do tempo e à medida que a disponibilidade das fontes vai diminuindo. O escassear das reservas existentes determinou o reforçar na utilização de fontes até então menos exploradas em termos globais. A afirmação do parágrafo anterior pode ser verificada através da observação da figura 2. Mas a instabilidade e sazonalidade das energias alternativas evidenciou uma necessidade crescente do armazenamento de energia.

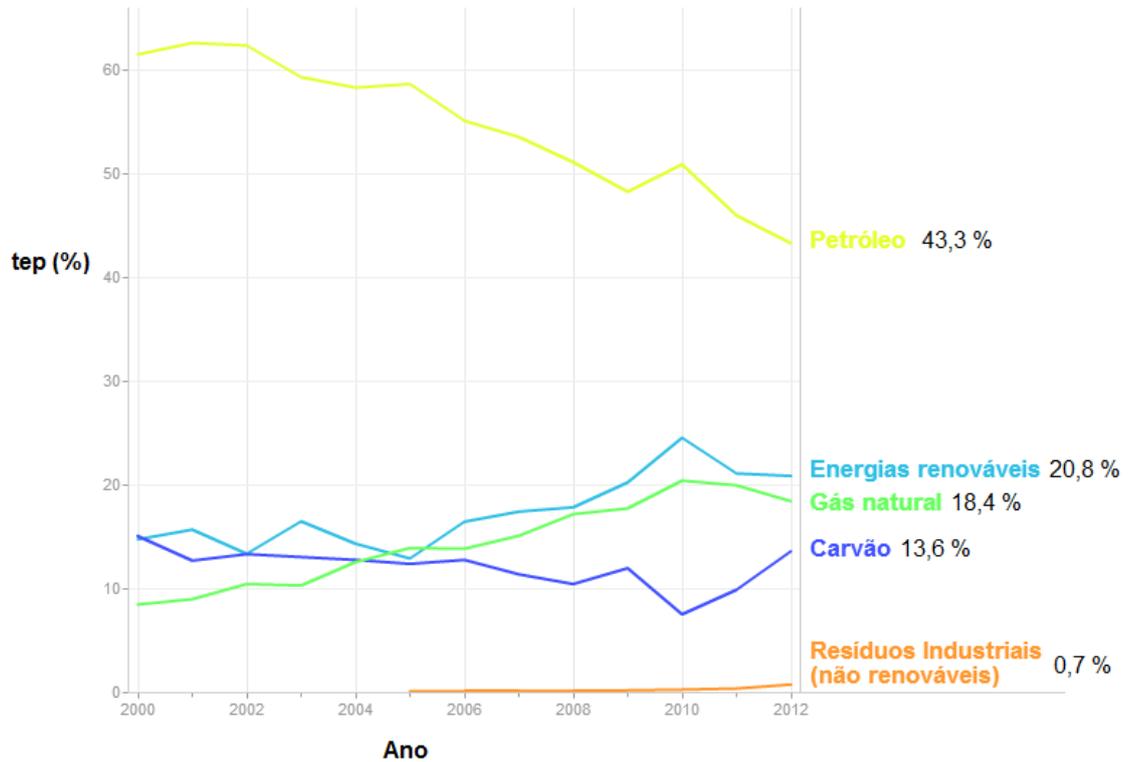


Figura 2: Evolução da utilização das fontes desde 2000 até 2012, e respectiva percentagem no ano mais recente (Contemporâneo, 2014).

Ao longo destes últimos anos, as técnicas de armazenamento de energia têm vindo a ser desenvolvidas, tanto ao nível do aperfeiçoamento como da inovação, e recentemente conquistaram um papel fundamental e revolucionário na tecnologia dos sistemas elétricos.

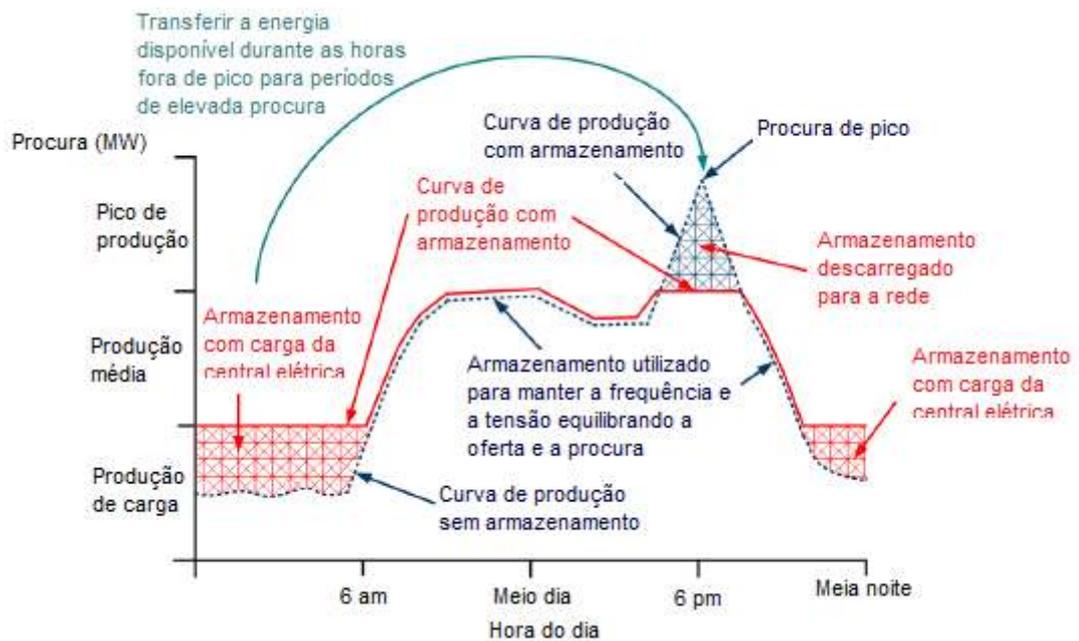


Figura 3: Princípios fundamentais do armazenamento de energia (Sarasua et al., 2013).

Um dos principais problemas que desperta para necessidade do armazenamento energético é, como tinha sido referido anteriormente, a intermitência das fontes de energia, o facto da oferta destas não estar, na maior parte das vezes, sincronizada com a procura, como podemos na figura 3.

Os sistemas de armazenamento de energia (ESS) podem contribuir significativamente para minimizar este problema, e satisfazer as necessidades da sociedade com maior eficiência, assim como podem reduzir os problemas de picos de consumo de energia, melhorar a estabilidade elétrica e até eliminar as perturbações que surgem na qualidade da energia (Huggins, 2010; Dinçer e Rosen, 2011; ZPryme, 2012; Cotterman, 2013).

A figura 4 ilustra a modificação da cadeia de energia elétrica, com a integração dos sistemas de armazenamento de energia.

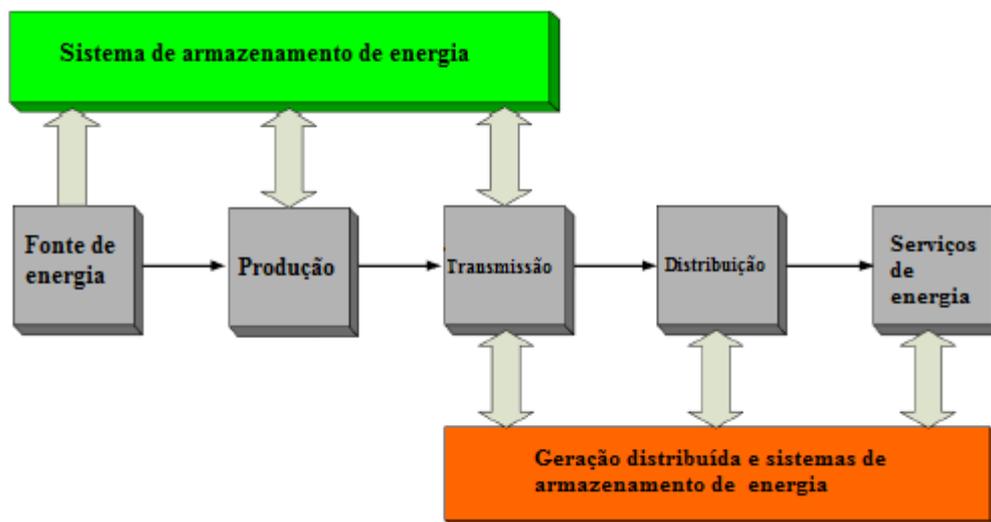


Figura 4: Cadeia de energia com integração dos sistemas de energia (Sarasua et al., 2013).

A cadeia tradicional de energia teria apenas cinco ligações:

- Fonte de energia/combustíveis;
- Produção;
- Transmissão;
- Distribuição;
- Dispositivo de energia do cliente.

Contudo, os sistemas de armazenamento de energia, tendo a capacidade de estabilizar o fornecimento de energia aos utilizadores com total independência espacial e temporal, estão na iminência de representarem a “sexta dimensão” desta cadeia, figura 5.

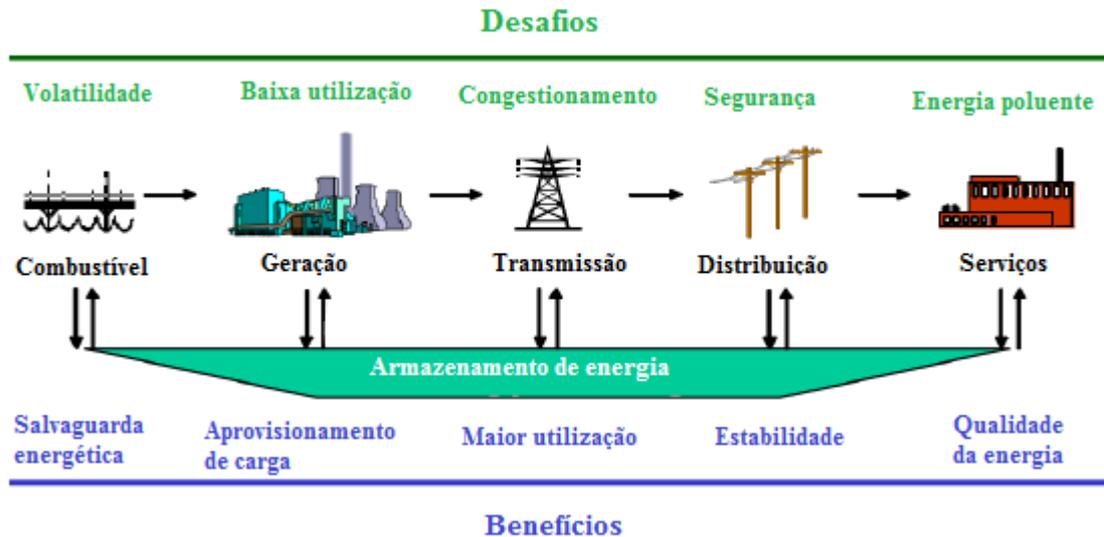


Figura 5: Benefícios dos Sistemas de Armazenamento de Energia ao longo da nova cadeia (Sarasua et al., 2013).

O recurso a sistemas de armazenamento de energia proporciona normalmente benefícios, alguns dos quais vão ser expostos de seguida (Cotterman, 2013).

Redução do custo da energia, armazenando-a quando está barata e vendendo-a ou utilizando-a nos períodos em que o preço desta é elevado.

Fiabilidade de qualidade da energia, o armazenamento permite que as cargas elétricas operem contínua e regularmente, ou seja, providencia energia que satisfaça necessidades nas horas pico de procura e no caso de cortes ou escassez de energia para que as operações prossigam inalteradas; os sistemas de armazenamento são muitas vezes utilizados para substituir geradores de emergência.

Um serviço básico que deve ser fornecido pelas companhias de eletricidade é manter a tensão e a frequência dentro de um nível de tolerância, que é realizado através do ajuste da oferta com a procura variável, o armazenamento de energia pode oferecer funções de controlo de frequência.

Nivelamento da carga, as grandes flutuações que ocorrem na procura de eletricidade podem ser reduzidas pelo armazenamento do excesso de eletricidade durante períodos de menor procura para utilização em períodos de pico de procura. O armazenamento pode acompanhar de forma rápida as alterações de carga, o que reduz a necessidade de geradores para acompanhar a carga.

Deslocamento temporal de energia, como a diferença entre da procura de energia no horário de pico e fora do horário de pico é grande, o benefício de armazenar energia torna-se ainda maior. Utilizando o armazenamento para diminuir a diferença entre a geração e a procura permite que a saída da geração seja mais equilibrada, o que conduz a um melhor rendimento de funcionamento e à redução dos custos em combustível. Deslocamento temporal de energia possibilita que a eletricidade seja produzida num momento e consumida noutro diferente.

Diferimento da nova capacidade de transmissão e geração, os sistemas de armazenamento devidamente localizados podem ser carregados durante os horários fora de pico, que se traduz na redução da carga de pico das linhas de transmissão e da

procura de pico a partir das fontes de geração. A energia armazenada nesse período pode ser usada para cumprir a procura de pico por parte dos clientes.

Estabilidade do sistema, as oscilações de potência e frequência podem ser atenuadas variando rapidamente a saída ativa e reativa dos dispositivos de armazenamento.

Minimização da utilização de combustíveis, ao carregar o armazenamento de energia a partir de unidades geradoras de carga com elevado rendimento, a utilização de unidades de pico com menor rendimento diminui. Unidades de pico funcionam normalmente pela queima de gás natural, logo ao diminuir a sua utilização conservar-se-iam os recursos de gás natural.

Benefícios ambientais, a redução do recurso a combustíveis resulta numa diminuição das emissões e maior conservação dos combustíveis. Para além disso, o armazenamento apoia os sistemas renováveis de energia que são muito mais “limpos” para o ambiente. As tecnologias de armazenamento de energia podem reduzir as emissões atmosféricas relacionadas com a geração (por exemplo, dióxido de carbono, óxidos de nitrogénio, óxidos de enxofre, fuligem, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis), utilizando centrais limpas e de alto rendimento em vez dos sistemas de geração de pico com baixo rendimento e “sujos”.

2.2. Fontes renováveis de energia

A Revolução industrial é um divisor de águas na história e a vida quotidiana deu uma volta de 180° por influência deste acontecimento. A partir do eclodir na Revolução Industrial, finais do século XVIII, até aos nossos dias, o recurso à utilização massiva de Energia teve um crescimento contínuo. O crescimento industrial teve, entre várias, duas consequências:

- O trabalho manual, até essa altura único, foi substituído progressivamente por máquinas que foram surgindo, cada vez mais evoluídas. Essas máquinas eram movidas a energia, com origem, maioritariamente, em madeira e combustíveis fósseis.
- O desenvolvimento Industrial influenciou de alguma forma quase todos os aspetos da vida quotidiana, particularmente a renda média e a população iniciaram um crescimento sustentado, que também contribuiu para um crescimento exponencial do consumo de energia.

A sociedade, de uma forma geral, considerava as reservas de combustíveis inesgotáveis, mas o contínuo e crescente recurso às mesmas, fez despertar para uma realidade: As reservas existentes, não só não são inesgotáveis, como se aproximam a passos largos do seu fim.

Há 20 ou 30 anos atrás, quando se levantou a questão do esgotamento do petróleo, era impensável para as grandes indústrias de países desenvolvidos substituir o uso dos combustíveis fósseis e do gás natural por fontes de energia renováveis. Isso implicaria um grande investimento monetário por parte destas, para a implementação e exploração destes recursos. Nenhuma companhia estava disposta a encarar um problema que adviria 20 anos mais tarde, até porque durante esse 20 anos a sua produção estava assegurada pelo recurso aos combustíveis fósseis e ao gás natural.

Todavia, o interesse nas fontes renováveis de energia manteve-se face ao surgimento de um novo conceito – o aquecimento global – que determinou a

convocação da Conferência de Quioto, em 1997. A conferência concordou que a temperatura global estava aumentando, que este facto era devido aos gases de efeito de estufa, em particular CO₂, cujos níveis na atmosfera estavam a subir rapidamente, face a emissões provocadas pelo homem, nas suas atividades.

Mesmo assim, 80 % dos países do Mundo não subscreveu o anexo do Protocolo de Quioto que acordava com a limitação – com base em cotas fixas - das suas emissões, pois não tinham intenção de prejudicar a sua economia em prol do ambiente.

Mais tarde, quando a problemática das oscilações do preço do petróleo devido à sua crescente escassez, e até em função dos conflitos regionais, surgiu, o interesse pelas fontes renováveis de energia despertou. As grandes potências mundiais reconheceram que estas variações eram inconcebíveis para a “saúde” de qualquer economia. Descobriu-se a grande vantagem das instalações de aproveitamento das fontes renováveis de energia: depois de investido o capital inicial, a fonte de energia é gratuita e os custos são praticamente zero – nenhum preço pode ser mais estável do que este. A partir daí, a Sociedade contemporânea assumiu que a aposta nas fontes renováveis é satisfatória, levando a que em alguns países uma percentagem importante da energia total consumida anualmente seja atualmente de origem renovável, estando estes números a aumentar de ano para ano.

O previsível esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, bem como as graves consequências para o ambiente da sua utilização, sensibilizaram a sociedade para o recurso a duas outras formas de produção de eletricidade: a nuclear, e as alternativas, as últimas já tinham sido referidas anteriormente.

Nuclear

Apesar do seu elevado potencial, a falta de confiança, atestada por alguns acidentes graves, na tecnologia que está associada à sua utilização bem como o destino a dar aos resíduos, tornaram a nossa sociedade cada vez mais ceticista quanto à sua utilização.

Alternativas

Sendo energias limpas e inesgotáveis, a sua utilização é cada vez mais estudada, incentivada e otimizada.

Algumas das energias enfermam de problemas, seja a sazonalidade e o desfasamento entre a “oferta” e a necessidade, ilustrada por exemplo com a Energia solar térmica, cuja maior produção acontece na altura em que as necessidades são as mais baixas.

A única forma de ultrapassar os dois problemas acima referidos e até capacitar estas energias para respostas a picos de consumo, é o recurso a armazenamento, e é sobre essa matéria que se vai debruçar este trabalho.

Espera-se que, no futuro, a utilização em grande escala de fontes renováveis de energia irá garantir o abastecimento, quando procurado, e assegurar:

- Menor dependência dos combustíveis importados;
- Maior equilíbrio entre a comercialização e os pagamentos;
- Estabilização dos preços;
- Menos conflitos políticos;

- Redução dos níveis de poluição.

Há muitos tipos de fontes renováveis de energia, mas toda essa energia é direta ou indiretamente proveniente da radiação solar. As fontes renováveis de energia intermitentes são as seguintes (Ter-Gazarian, 2011):

- Energia das ondas;
- Energia do vento;
- Energia das marés;
- Energia hidroelétrica;
- Energia térmica e fotovoltaica.

Na tabela 1 estão apresentados os fluxos de energia no Mundo.

Tabela 1: Estimativa dos fluxos de energia em todo o Mundo (Ter-Gazarian, 2011).

Fluxos de energia em todo o Mundo	
Radiação que atinge a Terra	170 000 TW
Radiação refletida	50 000 TW
Aquecimento terrestre	80 000 TW
Evaporação	40 000 TW
Ventos	340 TW
Fotossíntese	34 TW
Fluxo térmico natural da Terra	32 TW
Marés	3 TW

2.3. Produção distribuída

Os sistemas convencionais de produção de eletricidade que têm vindo a ser desenvolvidos nos últimos anos seguem o fluxo apresentado na figura 6, estações centrais de energia de grande capacidade que abastecem toda a rede de distribuição elétrica, estando os dois interligados por meio de sistemas de transmissão.

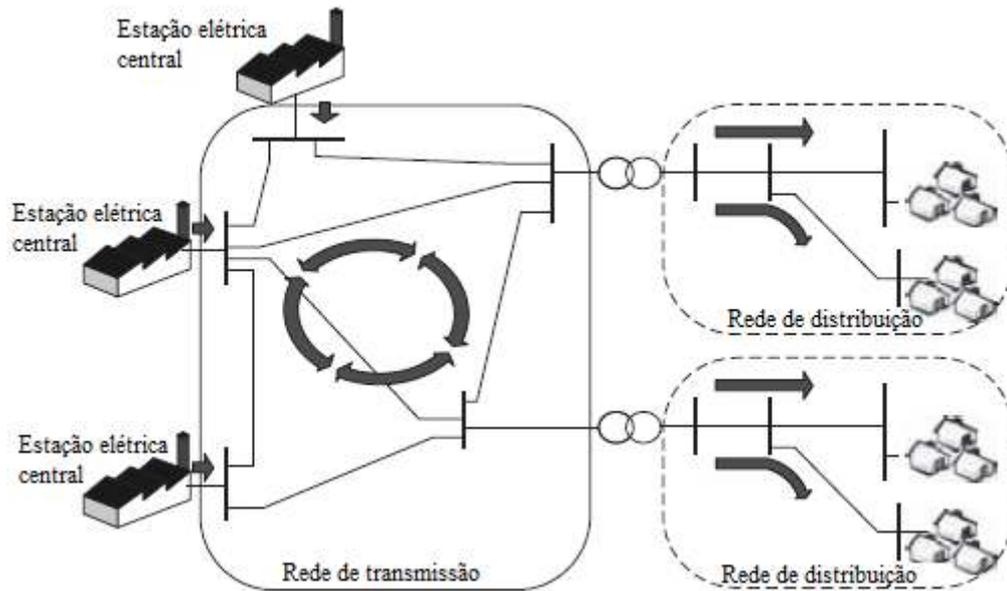


Figura 6: Sistema de energia elétrica convencional (Jenkins, 2010).

O esquema convencional de energia tem vantagens como:

- Grandes unidades de produção de eletricidade podem ser eficientes e operar com poucos recursos humanos;
- A linha de transmissão permite a expedição de energia a qualquer momento, ao longo de grandes distâncias, e com perdas mínimas;

Contudo, o interesse em conectar a geração de energia diretamente à rede de distribuição surgiu como resposta às alterações climáticas. Muitos países definiram como metas: o aumento do uso de fontes renováveis de energia, e a diminuição dos gases de efeito de estufa provenientes da produção de eletricidade, objetivos estes que despoletaram o conceito de produção distribuída.

Outro motivo não menos importante que reavivou o interesse na produção distribuída foi a procura da liberalização do mercado da eletricidade. Os fornecedores apoiam a produção distribuída pois vêm como um incito à liberalização do mercado, o que traria ao cliente a oportunidade de escolher o serviço de oferta de eletricidade que lhes seria mais apropriado.

Resumindo, o princípio da produção distribuída permite que o setor da eletricidade responda de forma flexível às mudanças do mercado, em função do seu tamanho reduzido e, regra geral, com tempos de construção curtos quando comparados com as grandes centrais.

As tecnologias conhecidas para por em prática o desenvolvimento da produção distribuída incluem: motores alternativos, turbinas a gás, microturbinas, células de combustível, células fotovoltaicas, energia do vento e outras fontes renováveis de energia, como energia solar térmica, mini-hídrica e geotérmica.

Os motores alternativos têm funcionalidades de:

- Baixo custo;
- Rendimento razoável, (32-36 %);
- Geração combinada de calor e eletricidade;

As microturbinas são atrativas devido a:

- Baixo custo;
- Rendimento razoável, (30-33 %);
- Baixas emissões de gases nocivos;
- Possibilidade de produção combinada de calor e eletricidade em edifícios ou indústria;
- Ser possível corresponder às solicitações com unidades de pequena ou média capacidade.

As mais diversas células combustíveis podem ter um papel em aplicações com (Borbely e Kreider, 2001; EPRI, 2003; Pepermans et al., 2005; Jenkins, 2010):

- Baixas emissões de NO_x ;
- Bom rendimento, (50-60 %);
- Possibilidade de produção combinada de calor e eletricidade.

As células fotovoltaicas são principalmente atrativas nos seguintes aspetos:

- Livres de emissões;
- Não necessitam de consumo de combustível;
- Cogeração térmica a baixa temperatura (usando módulos fotovoltaicos nos edifícios) para possível aquecimento ambiente;
- Aplicações fora da rede, como antenas de telemóveis ou eletrificação de zonas rurais ou afastadas do centro;
- Manutenção insignificante, exceto quando estão envolvidas baterias.

Na figura 7 está representado o esquema ilustrativo de uma rede de produção distribuída.

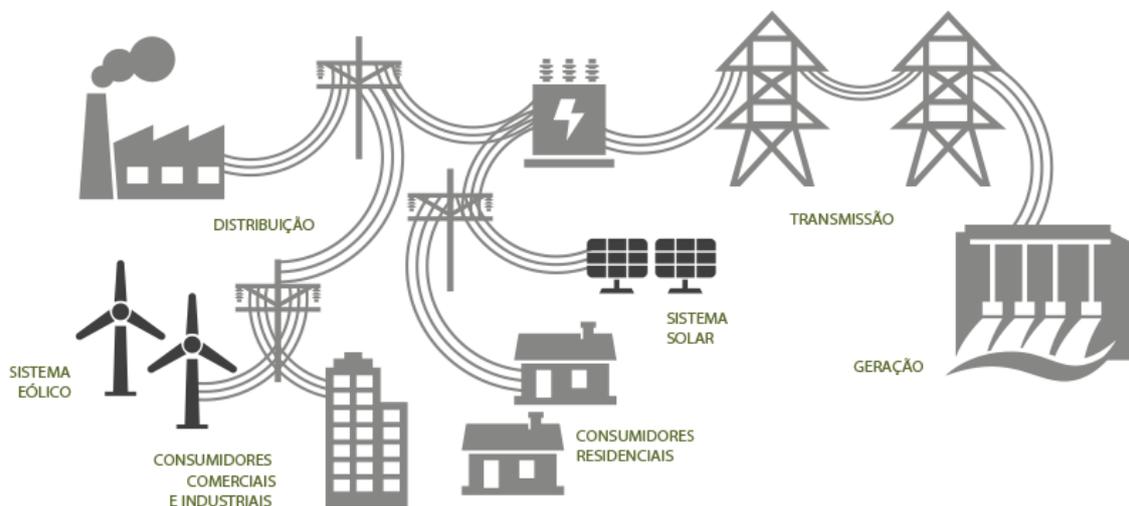


Figura 7: Geração distribuída (DYA, 2013).

2.4. Picos de energia

O consumo energético varia significativamente com a localização (função da taxa de industrialização dessa área), hora do dia e também ao longo da semana e da

época do ano. Na figura 8 está representado um exemplo de uma curva de procura, dependência temporal da procura de energia elétrica diária.

O lado da procura de um sistema de energia é composto por consumidores de três categorias: ramo industrial, doméstico e comercial. O consumo de energia global é dependente de cada tipo de procura e das suas particularidades, não sendo estes síncronos nem regulares, por vezes isso gera custos elevados ou mesmo interrupções, se não forem tomadas medidas de precaução como é o caso do armazenamento de energia.

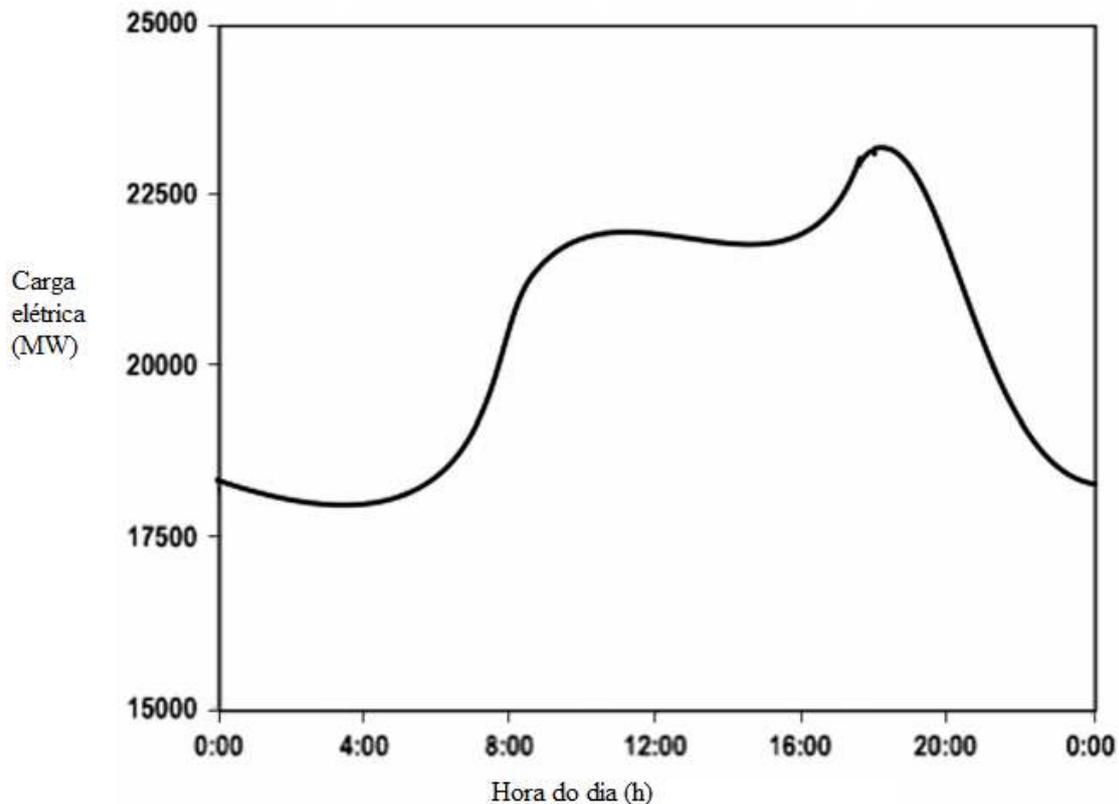


Figura 8: Exemplo de uma curva diária de procura de eletricidade (Huggins, 2010).

No setor doméstico, aos períodos críticos de procura são a manhã e a fim do dia, quando as pessoas estão em casa, e usam maior parte dos aparelhos de casa para aquecimento, iluminação, etc. Dentro do ramo comercial, tem-se por exemplo as luzes de iluminação públicas, que são requeridas ao final do dia, durante a noite até ao nascer do sol, e da restauração, que tem o seu máximo à hora de almoço. O consumo doméstico apresenta um mínimo durante todo dia e normalmente à noite, enquanto o comercial tem picos de procura à hora de almoço e a partir do final do dia.

Na indústria o consumo pode ser estabilizado mais facilmente do que no doméstico e comercial, recorrendo à organização do trabalho em turnos. No entanto, nem todas as áreas da indústria podem adotar este método, e o consumo industrial é máximo durante o dia, com uma pequena redução no horário de almoço.

Durante o ano a maior variação é no pico das estações de verão e de inverno. No verão verifica-se o maior consumo devido ao uso de aparelhos de ar condicionado, e no inverno devido ao uso de aparelhos para aquecimento. As variações durante os dias úteis da semana são muito similares, verificando-se alterações notáveis no fim de

semana, ao sábado e ao domingo os hábitos são bastante diferentes e isso reflete-se nas respectivas necessidades energéticas.

Quase todas as unidades de geração de energia elétrica têm capacidade adicional que está disponível para o sistema por um curto espaço de tempo, 10 minutos, para o caso de uma falha do gerador ou de uma rutura temporária da rede de abastecimento, por exemplo. Não são muito flexíveis porque o tempo de arranque até que esta reserva esteja disponível e íntegra a operação é da ordem dos minutos.

Hoje em dia, a elevada amplitude da procura energética é o grande motivo de preocupação e um dos maiores problemas para as centrais que fornecem e controlam a rede de transmissão e distribuição (Huggins, 2010; Ter-Gazarian, 2011).

3. Técnicas de Acumulação de Energia

Uma larga variedade de tipos de armazenamentos de energia está em desenvolvimento sendo que algumas delas, ainda que de um modo superficial, serão discutidas neste capítulo. As tecnologias estarão divididas por categorias, e agrupadas de acordo com a forma como a energia é armazenada: energia mecânica, energia térmica, energia biológica, energia química e energia magnética, figura 9 (Dinçer e Rosen, 2011).



Figura 9: Classificação dos métodos de armazenamento de energia (Dinçer e Rosen, 2011).

De entre estas, salienta-se que:

- A técnica de armazenamento de energia biológica não será abordada;
- Serão estudadas apenas as baterias eletroquímicas dentro do armazenamento de energia química;
- Não serão estudados os condensadores e a energia dos campos magnéticos no campo do armazenamento de energia eletromagnética;
- Todas técnicas pertencentes aos armazenamentos: mecânico e térmico, serão abordadas.

3.1. Armazenamento de energia mecânica

A energia mecânica pode ser armazenada como energia cinética de um movimento linear ou rotativo, como energia potencial de um objeto a uma altura elevada, como energia da tensão de um material elástico ou como energia de compressão de um gás.

Não é fácil armazenar grandes quantidades de energia cinética sob a forma de um movimento linear, já para um movimento rotativo o contrário é verificado. Na verdade, esta talvez tenha sido a técnica de armazenamento de energia pioneira, há milhares de anos as rodas de oleiro começaram a ser utilizadas pelo Homem, e ainda hoje continuam a ser utilizadas.

Armazenamento por bombagem hidroelétrica superficial e subterrânea, armazenamento da energia cinética por volantes de inércia e armazenamento de ar comprimido serão as técnicas discutidas nesta secção (Dinçer e Rosen, 2011).

3.1.1. Armazenamento por bombagem hidroelétrica superficial

O ciclo climático global é a origem de alguns fenómenos naturais que se forem aproveitados podem trazer vantagens. A evaporação de água advém da energia proveniente do sol, a humidade ascende e forma as nuvens, as quais estão em constante circulação por ação da circulação global do ar. Esta humidade precipita em zonas de elevadas altitudes sob a forma de chuva ou neve. A água assim obtida pode ser armazenada em reservatórios a cotas elevadas para posteriormente escoar através de turbinas, com produção de eletricidade e passando para reservatórios a cotas mais baixas. Se estas turbinas também tiverem a função de bombagem poderão funcionar em sentido inverso, transportando a água das cotas mais baixas para as cotas mais elevadas, e converter-se-á assim energia elétrica em energia potencial da água.

Estes aproveitamentos têm normalmente uma configuração simples: dois reservatórios, com uma diferença de cotas notável, canais, uma bomba, uma turbina, um motor e um gerador. A figura 10 é uma representação esquemática desta configuração.

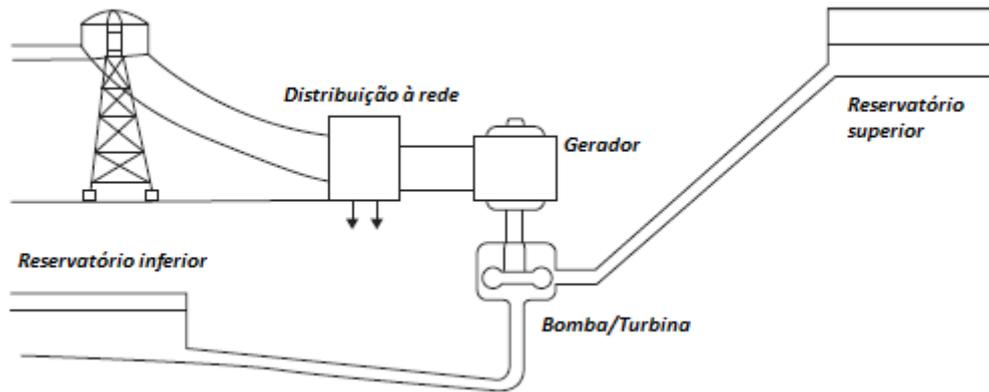


Figura 10: Armazenamento por bombagem hidroelétrica superficial (Ter-Gazarian, 2011).

Desde há décadas que o armazenamento por bombagem hidroelétrica tem sido uma aposta por ser uma maneira económica de se utilizar e acumular parte da energia elétrica disponível nas horas de vazio, por bombeamento da água para um reservatório a um nível superior.

À noite, ou nos períodos em que não há picos de consumo de eletricidade, quando a procura é baixa, a água é bombeada através dos canais desde o reservatório inferior, até ao reservatório superior. Durante o dia, ou nos períodos de pico na procura de eletricidade, quando a procura é grande, o reservatório mais elevado liberta a água, fazendo-a descer e passar por uma turbina. O escoamento ao atravessar a turbina gera eletricidade. A bomba pode ser alimentada por energia solar durante o dia, e à noite, quando não há sol, a turbina produz a energia aproveitando a água já armazenada. Alternativamente pode assim acumular-se parte da energia capturada em sistemas eólicos, em períodos de baixa procura de energia, e que será posteriormente consumida, nos períodos de procura energética elevada.

O processo de bombear a água até elevadas altitudes e depois libertá-la não é 100 % eficiente. Há energia desperdiçada, como a utilizada para bombear a água para cima que não será totalmente devolvida pelo sistema como energia elétrica útil no caminho de volta ao reservatório inferior. A perda de rendimento é resultado de perdas ao longo da operação, como por fricção, resistência devido à turbulência e viscosidade, e a própria turbina, a bomba e o gerador não são 100 % eficientes. Além disso, a água retém energia cinética quando entra nos canais de saída da turbina. Depois de considerados todos estes fatores, o rendimento dos armazenamentos por bombagem hidroelétrica varia normalmente entre os 70 % e os 80 %. Ver na figura 11 os rendimentos e perdas dos diferentes componentes de um sistema de armazenamento hidroelétrico.

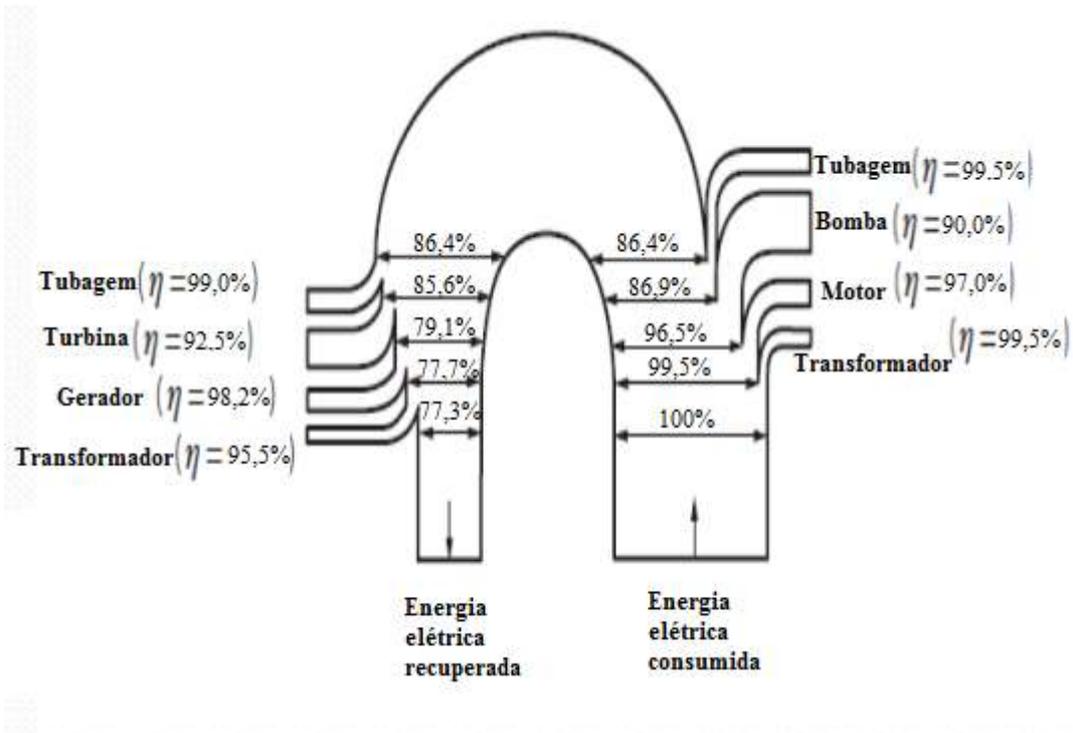


Figura 11: Rendimentos e perdas estimadas de um sistema de armazenamento hidroelétrico (Donald R. Fosnacht, 2011).

O armazenamento por bombagem hidroelétrica é economicamente viável mas a sua instalação é geograficamente limitada, apenas uma pequena percentagem da capacidade hidroelétrica total é passível de ser utilizada, porque obriga à disponibilidade de duas albufeiras a cotas razoavelmente distintas e com uma proximidade geográfica aceitável.

Devido às preocupações ambientais, existentes hoje em dia, associadas à construção de grandes instalações de armazenamento por bombagem hidroelétrica é questionável até que ponto estas continuarão a ser construídas no futuro (Huggins, 2010; Ter-Gazarian, 2011; Barnes e Levine, 2011; Dinçer e Rosen, 2011).

3.1.2. Bombagem hidroelétrica com armazenamento subterrâneo

Tendo em conta a crescente dificuldade em instalar os sistemas de armazenamento hidroelétricos convencionais por limitações topográficas e ambientais, foram estudadas outras possibilidades. Uma das ideias passa por usar o mar como reservatório inferior e um terreno no litoral como reservatório superior, mas este esquema revelou-se muito dispendioso, mais do que o convencional. Os custos adicionais relacionados com a proteção contra a corrosão e prevenção de fugas de água do reservatório superior são significativos.

Surgiu também o conceito de bombagem hidroelétrica com armazenamento subterrâneo, uma adaptação do convencional, o qual usaria cavernas artificiais subterrâneas sem qualquer contacto com uma fonte de água natural como reservatório inferior. Este tipo de projeto é atrativo devido à maior disponibilidade de locais para construção e por apresentarem um enorme potencial para reduzir os impactos ambientais.

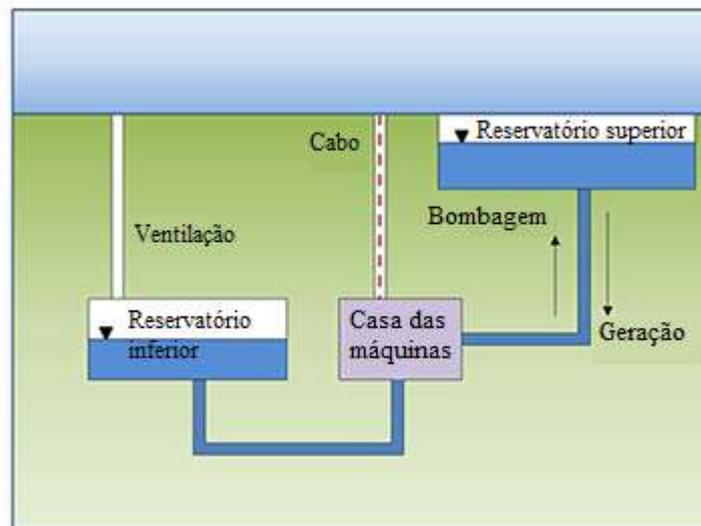


Figura 12: Representação de um sistema de armazenamento por bombagem hidroelétrica subterrâneo (Energy Storage Association, 2014).

No modelo proposto, ainda em fase de planeamento, a constituição deste tipo de armazenamento será um reservatório superior superficial em conjunto com um reservatório artificial inferior, figura 12. O reservatório superior poderá ser uma extensão de água existente ou um lago artificial formado por diques e barragens, e o reservatório inferior será uma grande caverna escavada em rochas duras.

A energia produzida por uma instalação por bombagem hidroelétrica é diretamente proporcional à diferença de altitudes dos reservatórios. Num sistema subterrâneo o reservatório inferior pode estar a 1400 m abaixo do solo, um número relevante comparativamente com o de um sistema convencional no qual normalmente existe uma diferença de 300 m ou menos entre os dois reservatórios. Isto permite que sejam alcançadas por ambos as mesmas potências com a vantagem do reservatório superficial ter um volume significativamente inferior, e assim diminuir os impactos ambientais. Também com esta diferença de cotas o reservatório inferior subterrâneo será menor, o que será igualmente uma vantagem ambiental e em termos de custos de execução, comparativamente a uma situação com menor diferença de cotas.

Os custos de escavação e do material necessário, o risco associado à construção e o tempo prescindido, dificultam o avanço destes projetos. Tem vindo a ser estudada a opção de utilizar cavidades subterrâneas já existentes em prol da diminuição dos custos (Barnes e Levine, 2011; Dinçer e Rosen, 2011; Ter-Gazarian, 2011; Energy Storage Association, 2014).

3.1.3. Armazenamento da energia cinética por volantes de inércia

Um volante de inércia é um dispositivo mecânico rotativo acumulador de energia rotacional, podendo ser designado instantâneo, porque tem sido utilizado para suavizar a potência à saída dos motores de ciclo para ajustar cargas desniveladas, tudo isto em ciclos de operação reduzidos. Na figura 13 está representado um volante de inércia.

As novas aplicações deste mecanismo tiram partido da capacidade do motor/gerador se inverter. Assim, este dispositivo pode ser projetado para trabalhar

como motor quando impulsionado por energia elétrica, ou como gerador quando conduzido por energia mecânica.

De uma forma simplista, um volante de inércia contém uma massa giratória no seu centro acionada por um motor, quando a energia é necessária, a força giratória aciona o gerador para produzir eletricidade. Quando está em descarga o volante diminui a velocidade de rotação. O volante é recarregado por meio do motor, que faz aumentar a velocidade rotacional do mesmo.

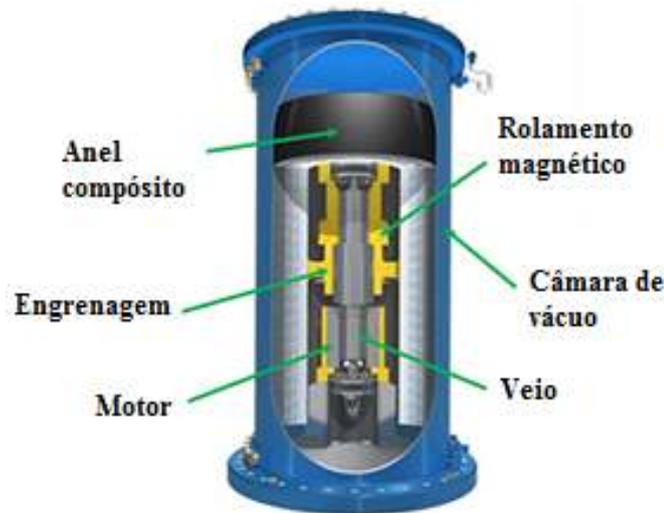


Figura 13: Volante de inércia (Energy Storage Association, 2014).

O rotor opera em vácuo e gira com apoio de rolamentos para reduzir o atrito e aumentar a eficiência.

Em comunidades isoladas ou ilhas, onde o apoio de uma grande área de rede elétrica não é possível, são instalados geradores para satisfazer as cargas locais.

Os volantes de inércia também são uma solução interessante para transporte, principalmente para veículos rodoviários, que experimentam no dia-a-dia frequentes ciclos de paragens e arranques no trânsito. A principal ideia é armazenar a energia cinética de desaceleração acelerando o volante, em vez de desperdiçá-la pela dissipação de energia mecânica em térmica nos travões do veículo, e quando fosse necessária novamente energia para aceleração do veículo, esta seria retirada ao volante de inércia. Nos testes feitos em automóveis a gasolina foram conseguidas poupanças de 50 %, e é espetável que seja conseguido o mesmo para veículos elétricos.

Apesar do rendimento cíclico do armazenamento de energia por volantes de inércia rondar os 80-90 %, são necessárias investigações e desenvolvimento futuro neste campo para que este conquiste lugar em grandes escalas de armazenamento (Boyes e Clark, 2000; Ribeiro et al., 2001; Dinçer e Rosen, 2011; Ter-Gazarian, 2011; Energy Storage Association, 2014).

No futuro os volantes serão utilizados para armazenar energia para descarga por períodos mais longos, será viável que isto aconteça quando for possível diminuir os custos e as perdas (Ter-Gazarian, 2011).

Entre as aplicações de grande potencial encontram-se:

- Veículo totalmente elétrico alimentado com a energia do volante;
- Uso dos volantes como armazenamento intermédio associado a painéis fotovoltaicos;
- Utilização de volantes em vez de baterias para salvaguarda de energia em casos de falha das telecomunicações.

3.1.4. Armazenamento de ar comprimido

Num sistema de armazenamento de ar comprimido, o ar é comprimido nas horas de baixa procura e acumulado em reservatórios subterrâneos. Durante as horas de pico de procura, o ar é libertado para acionar um gerador de turbina a gás, ver figura 14.

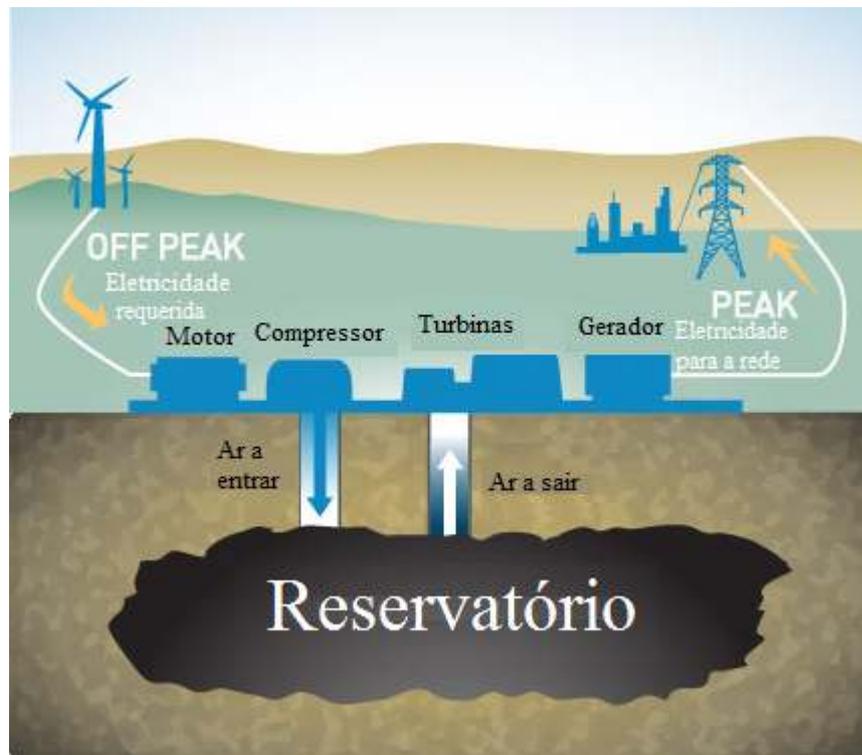


Figura 14: Sistema de armazenamento de ar comprimido (Pacific Gas and Electric Company, 2014).

Há seis componentes essenciais num sistema de armazenamento de ar comprimido:

- Motor/gerador de acionamento do compressor;
- Compressor de ar;
- Turbina de alta e baixa pressão;
- Equipamento de controlo;
- Equipamento auxiliar para os permutadores de calor;
- Cavidade subterrânea utilizada para acumular o ar comprimido.

Os reservatórios subterrâneos podem ser cavernas, domos salinos, reservatórios resultantes de antigas zonas de gás e petróleo ou aquíferos, ou mesmo cavernas artificiais. Os aquíferos podem ser bastante interessantes como meio de armazenamento pelo fato de o ar comprimido no seu interior manter uma pressão constante, enquanto

nos outros de cada vez que ar comprimido é inserido ou libertado há uma variação de pressão.

Em comparação com as outras técnicas de armazenamento esta apresenta tempos de armazenamento mais longos e menores custos mas como desvantagem tem um rendimento relativamente menor, na gama dos 60-80 %, pode concluir-se da observação da figura 15, onde o armazenamento de ar comprimido é definido pela sigla CAES (Compressed Air Energy Storage).

A maior limitação deste sistema, a par do armazenamento por bombagem hidroelétrica, é a dependência geográfica. Esta técnica só é economicamente viável se houver nas proximidades algum reservatório subterrâneo de entre os referidos anteriormente. Outra restrição é a necessidade de combustíveis fósseis, o que o torna menos atrativo (Dinçer e Rosen, 2011; Ter-Gazarian, 2011; Sarasua et al., 2013).

Para atenuar o impacto destas barreiras estão sob desenvolvimento e pesquisa:

- Aperfeiçoamentos do sistema de armazenamento convencional;
- Sistemas adiabáticos de armazenamento de ar comprimido, para que se possa deixar de usar combustíveis fósseis na fase de aproveitamento do ar comprimido;
- Armazenamentos de pequena escala.

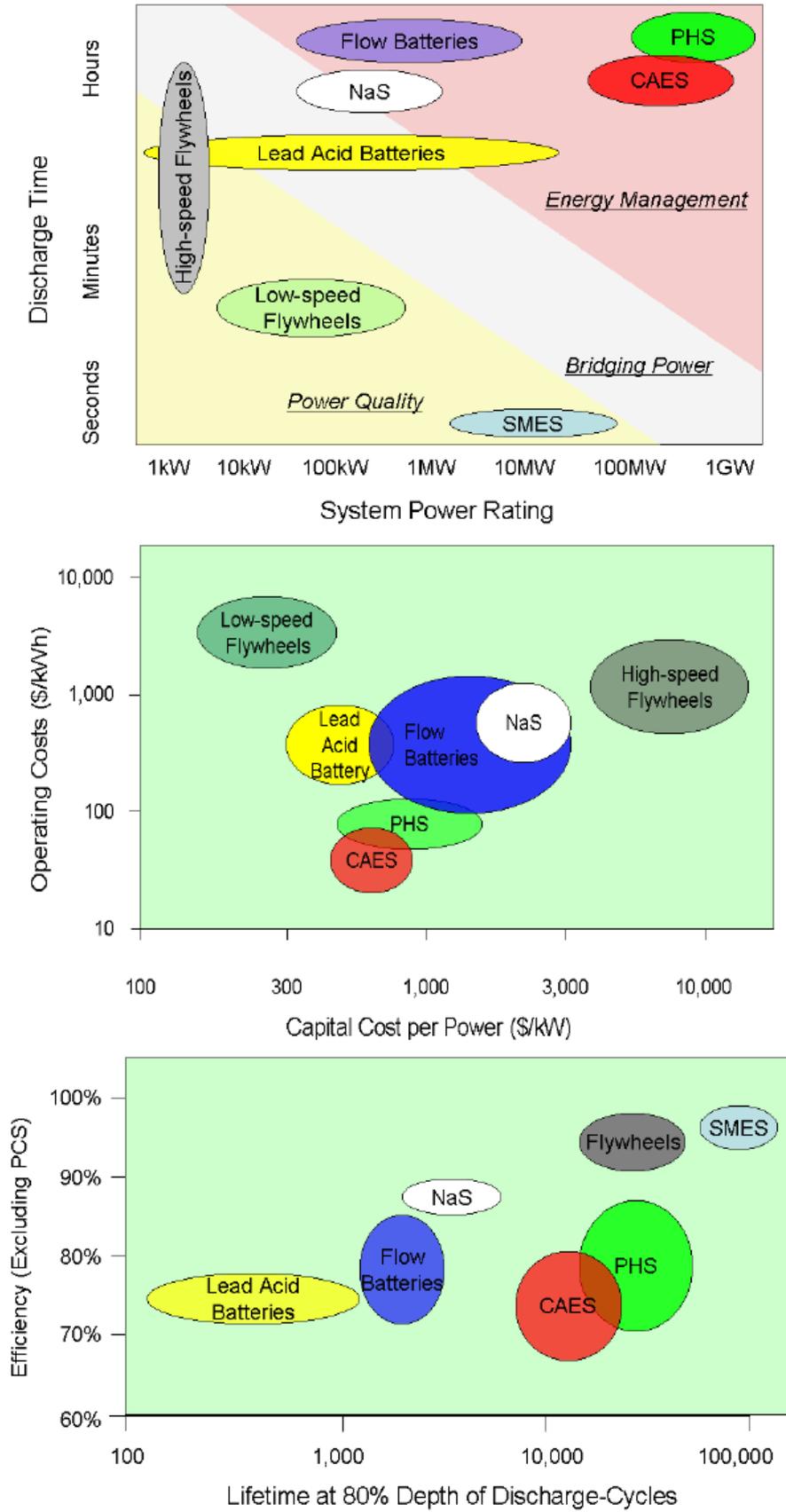


Figura 15: Características técnicas do sistema de armazenamento de ar comprimido (Sarasua et al., 2013).

3.2. Armazenamento de energia química

A energia pode ser armazenada em sistemas constituídos por um ou mais compostos que libertam ou absorvem energia quando reagem para formarem outros compostos. As baterias são o dispositivo mais utilizado para o armazenamento de energia química. Esta energia é normalmente denominada energia eletroquímica pois as reações na bateria são provocadas por energia elétrica e posteriormente produzem energia elétrica.

Alguns sistemas de armazenamento químicos são termicamente carregados e descarregados. Muitas reações químicas são endotérmicas e só prosseguem com absorção de energia térmica. Quando a temperatura do sistema atinge um valor menor do que o de referência, a energia armazenada durante a reação direta é então libertada enquanto a reação inversa se dá. Assim, a energia é armazenada utilizando os calores das reações químicas.

Esta técnica está a ser ponderada para aplicações solares térmicas, mas ainda está em estágio de desenvolvimento.

Qualquer reação química reversível pode ser considerada para armazenar energia, e o motor da reação é normalmente energia elétrica ou química. Quando a reação é revertida a força motriz que conduziu à primeira reação é imediatamente libertada (Dinçer e Rosen, 2011).

3.2.1. Armazenamento em baterias eletroquímicas

As baterias convertem a energia química contida nos seus componentes em energia elétrica por uma reação eletroquímica reversível de oxidação-redução.

As baterias são um dos melhores tipos de armazenamento em termos de custo-benefício, um sistema de baterias é constituído por módulos de baterias ligados em paralelo e série. O carregamento destas acontece quando no seu interior se dão reações químicas sob um potencial aplicado aos terminais. E o descarregamento acontece na reação química inversa.

Os principais fatores para armazenamento em baterias incluem: alta densidade de energia, alta capacidade energética, eficiência na inversão da reação, capacidade cíclica, tempo de vida e custo inicial.

Há um número considerável de baterias aptas para armazenar grandes quantidades de energia, as baterias de chumbo são opção mais requerida por serem as mais baratas, apesar de terem baixa densidade de energia e um ciclo de vida limitado. Uma representação esquemática da estrutura de uma bateria de chumbo está apresentada abaixo na figura 16.

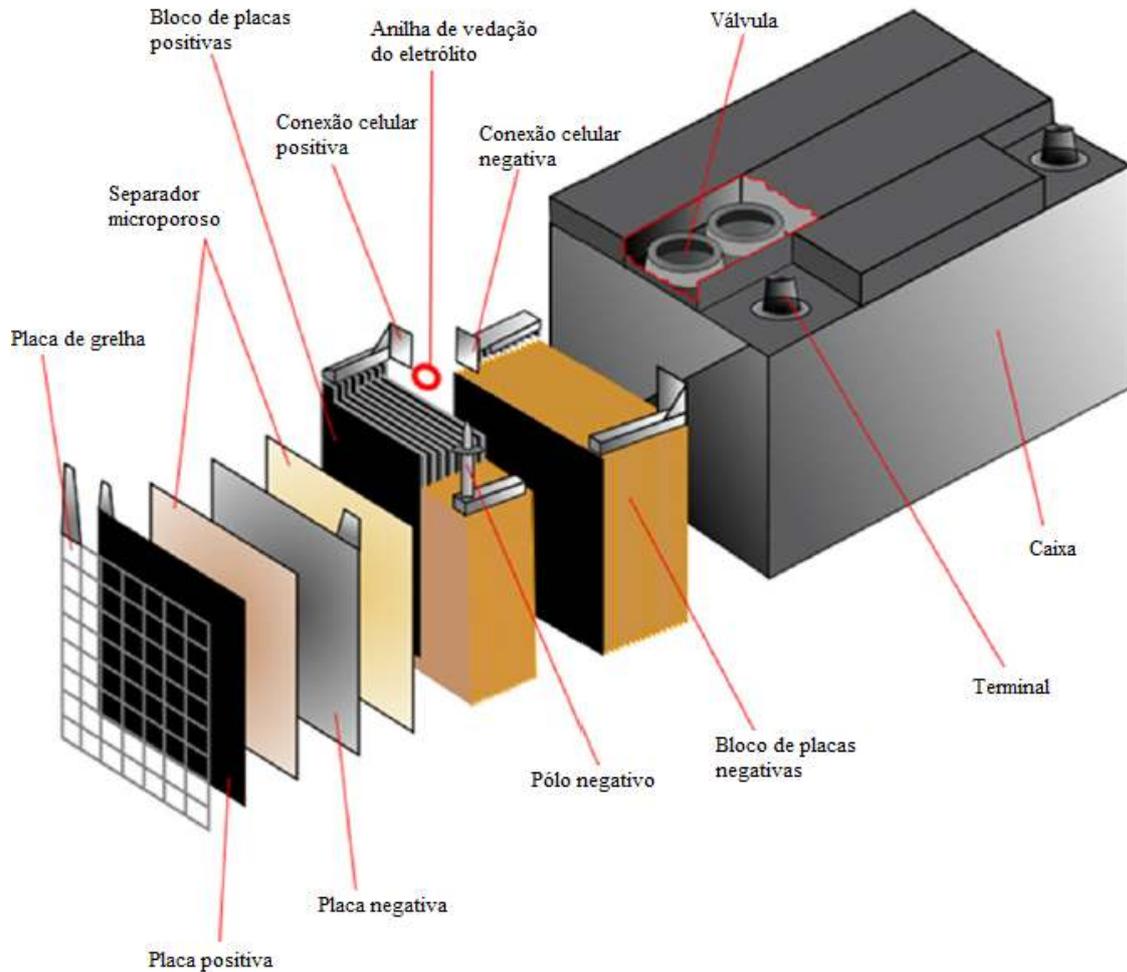


Figura 16: Estrutura das baterias de chumbo (Sarasua et al., 2013).

Todas as outras tecnologias em termos de baterias apresentam densidades de energia mais altas, mas hoje em dia os seus preços ainda são insuportáveis.

Devido à cinética química envolvida, a bateria não pode operar a níveis de potência elevados por longos períodos de tempo, além disso, descargas completas e rápidas da bateria podem levar a uma degradação prematura da mesma, uma vez que o aquecimento resultante deste processo diminui o seu tempo de vida. Outro problema é a geração de gases tóxicos durante os ciclos de carga e descarga.

As baterias estão a ser usadas amplamente em aplicações automóveis, industriais e portáteis. Mais recentemente, estas baterias mostraram novas atrações como:

- Fontes de energia de veículos elétricos;
- Armazenamento da carga em redes elétricas;
- Armazenamento de fontes renováveis de energia (sistemas eólicos, fotovoltaicos, etc).

As baterias têm maiores rendimentos do que os sistemas mecânicos, mas com uma grande desvantagem em termos económicos. Em grandes sistemas a utilização simultânea de dois métodos de armazenamento é conveniente (Ribeiro et al., 2001).

3.3. Armazenamento eletromagnético

Este capítulo está relacionado com dois tipos de mecanismos: os condensadores, nos quais a energia pode ser armazenada pela separação das cargas elétricas positivas das negativas, e o armazenamento de energia em campos magnéticos.

Ambos são normalmente empregues em situações em que é solicitado o armazenamento de pequenas ou médias quantidades de energia sob condições temporárias durante curtos espaços de tempo e para taxas elevadas de energia. Nestas aplicações é de salientar a rápida cinética e a alta potência, em vez da grande quantidade que pode ser armazenada, pois esta é geralmente muito menor do que noutros métodos. A gama de aplicações destes métodos é muito larga, além da redução de transientes de curto espaço de tempo no sistema da rede de energia elétrica, alguns exemplos que começam a aparecer são:

- Dispositivos digitais de comunicação que requerem impulsos na gama dos milissegundos;
- Dispositivos médicos implantados que requerem impulsos com tempos característicos da ordem dos segundos;
- Aplicação de tração de veículos híbridos, nos quais a necessidade de alta potência se pode estender de segundos até minutos, e a aptidão para absorver altas correntes em travagem é também importante.

Há duas abordagens possíveis para a resposta deste tipo de solicitação, uma envolve uso de aparelhos elétricos em que a energia é armazenada em materiais e configurações que exibem características de condensadores, a segunda consiste no armazenamento em eletroímãs (Huggins, 2010).

3.3.1. Armazenamento em condensadores

Um condensador, tal como está representado na figura 17, é constituído por um material dielétrico situado entre duas placas metálicas. Aplicando uma diferença de potencial entre as placas, surgirá um campo magnético em todo o material localizado entre estas, que causará deslocamentos locais das cargas negativas e positivas no seu interior. A carga elétrica total armazenada no condensador aumenta com este tipo de materiais chamados dielétricos entre as placas.

As propriedades deste material podem ser descritas por uma constante denominada permissividade, determinada pela habilidade de um material se polarizar em resposta a um campo elétrico. No caso do condensador é interessante utilizar materiais dielétricos com alta permissividade pois permite armazenar no interior uma quantidade de carga elétrica com campos elétricos menores, aumentando a capacitância do condensador.

O sistema de extração de energia do condensador requer um transformador que mude a polaridade do armazenamento central consoante o trabalho do sistema seja de carga ou descarga. Esta exigência duplica o tamanho do transformador, e conseqüentemente o seu preço (Huggins, 2010; Ter-Gazarian, 2011).

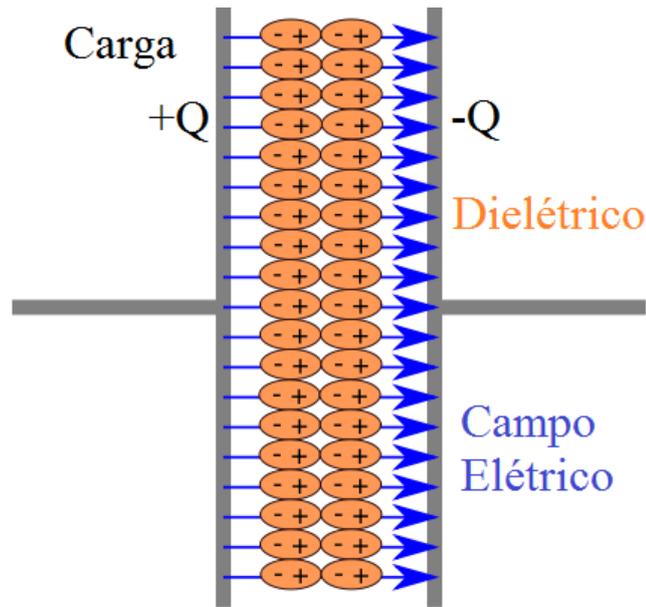


Figura 17: Representação de um condensador (ClimateTechWiki, 2006).

3.3.2. Armazenamento da energia em campos magnéticos

O desenvolvimento dos supercondutores tornou possível o armazenamento de quantidades significativas de energia em campos magnéticos. O armazenamento magnético de energia de supercondutores é um dispositivo que acumula energia elétrica em campos magnéticos sem a converter para a forma química e ou mecânica. A capacidade de armazenamento de energia destes eletroímãs pode ser muito maior do que a de condensadores do mesmo tamanho. Podemos observar na figura 18 o esquema dos componentes de um sistema de armazenamento de energia em campos magnéticos.

A energia magnética dos materiais em campos magnéticos externos é dependente da intensidade desse campo.

O campo magnético é criado por uma bobine de fio supercondutor quando atravessada por corrente elétrica. A bobine supercondutora é mantida a uma temperatura criogénica por um sistema criogénico.

Quando são necessárias grandes quantidades de energia são aplicadas grandes intensidades de corrente. A extração da energia armazenada pode ser de resposta praticamente instantânea ou entregue ao longo de períodos de tempo definidos, desde frações de segundos a horas.

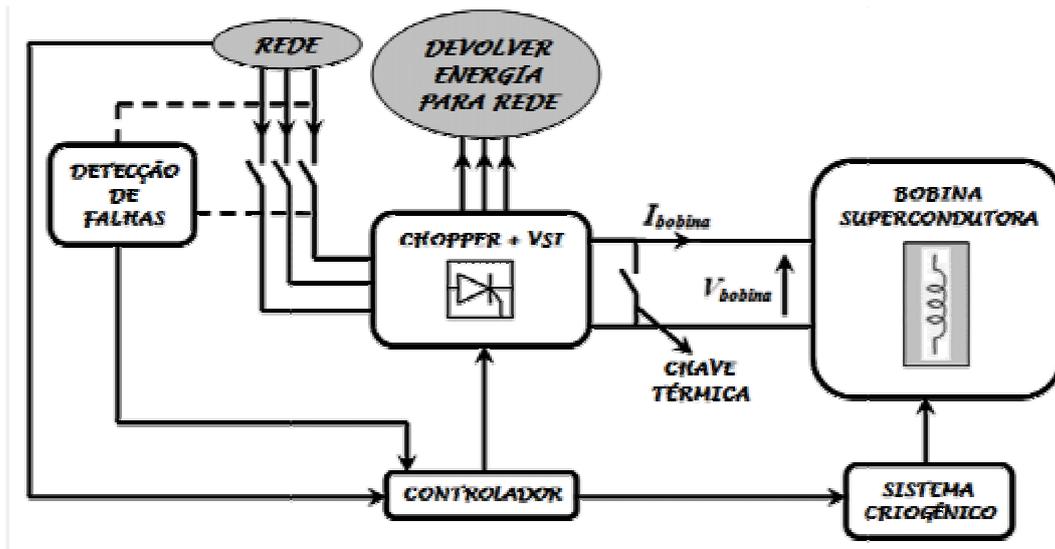


Figura 18: Esquema dos componentes de um sistema de armazenamento em campos magnéticos (Ferraz et al., 2012).

O armazenamento de energia em campos elétricos é interessante para utilidades elétricas devido à sua resposta rápida e grande eficiência, o rendimento do ciclo de carga-descarga é de aproximadamente 95 %.

O custo de sistema ainda é considerado bastante elevado em relação às outras técnicas, uma forma de o tornar rentável será usar no futuro supercondutores de altas temperaturas para reduzir os custos de refrigeração (Boyes e Clark, 2000; Ribeiro et al., 2001; Huggins, 2010; Ter-Gazarian, 2011).

3.3.3. Aplicações

Os sistemas de armazenamento em campos magnéticos abrangem uma larga gama de capacidade de potência e requisitos de armazenamento, o que traz inúmeras possibilidades de aplicações, desde a estabilidade da rede até à qualidade de energia. Podem ser úteis no segmento de produção - centrais elétricas, linhas de transporte - no segmento de distribuição, e para consumidores finais.

Na secção de produção podem revelar-se economicamente viáveis se necessária produção adicional de energia para contrabalançar as variações de cargas, pois tem capacidade de responder mais eficientemente a mudanças instantâneas de carga melhorando a margem de reserva.

Na secção de transporte, a maior vantagem do SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) está relacionada com a estabilidade, o problema da instabilidade limita o fluxo de energia. Os sistemas de transmissão de corrente flexível alternada são utilizados para este problema, a função do SMES não é substituí-los mas sim aumentar o seu rendimento.

No segmento de distribuição os problemas são a qualidade e fiabilidade energética. Em aplicações que exigem elevadas potências (> 1 MW) várias vezes ao dia, o SMES pode ser atrativo economicamente, pela sua relação potência/energia. Para grandes quantidades de potência e para tempos de descargas pequenos a tecnologia oferece características promissoras (Oliveira, 2010).

3.4. Armazenamento de energia térmica

Com sistemas de armazenamento de energia térmica (TES), é possível responder às necessidades dos vários setores - comercial, industrial e utilidades - em aplicações como aquecimento ambiente e de águas domésticas, refrigeração e ar condicionado.

A acumulação de energia térmica é um método de conservação temporária de energia para utilização futura, e a temperatura à qual é retida determina maioritariamente o potencial de emprego. Alguns exemplos de sistemas de armazenamento de energia térmica são:

- Acumulação de energia solar para utilização noturna;
- Armazenamento de “calor” no verão para o aquecimento de espaços no inverno;
- Armazenamento de “frio” no inverno para o arrefecimento na época de verão;
- Armazenamento nas horas de baixas tarifas de eletricidade: refrigeradores a funcionar durante a noite para depois ao longo de todo o dia o ar frio ser utilizado em para unidades de ar condicionado.

É de conhecimento geral que a energia solar não está disponível a todas as horas, mas os TES podem ter o papel fundamental de compensar esta incompatibilidade temporal, trazendo ainda como vantagens a conservação os combustíveis fósseis, a diminuição dos custos derivados da importação de combustível e na maior parte das aplicações, benefícios ambientais.

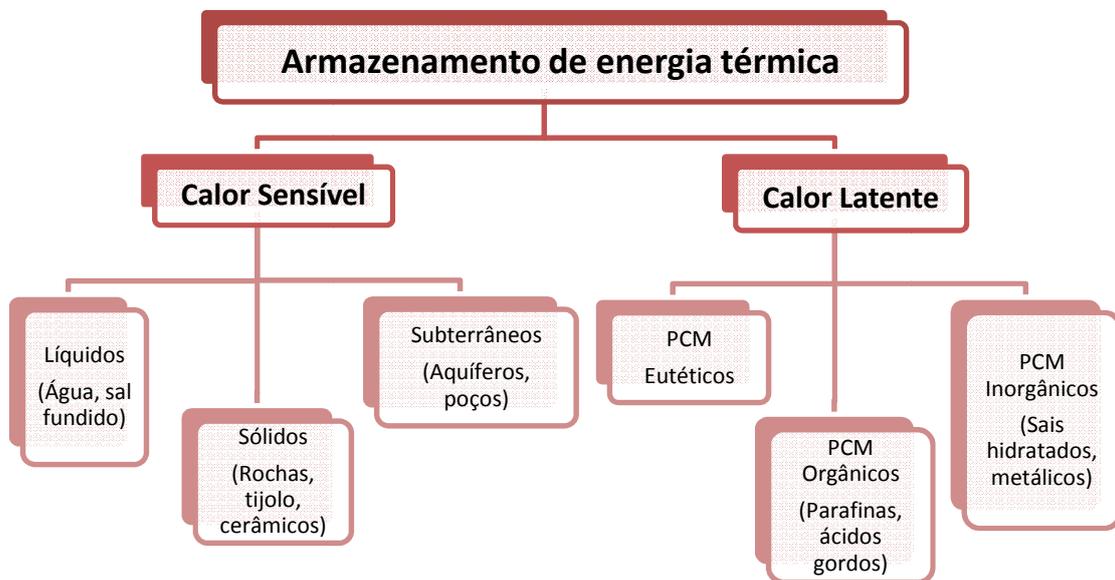


Figura 19: Tipos de Armazenamento de Energia Térmica (Zondag, 2012).

O processo de armazenamento de energia térmica pode ser por arrefecimento ou aquecimento de uma substância, ou por mudança de fase desta - fusão, solidificação ou vaporização, aquando da ocorrência do processo inverso a energia fica disponível. Armazenamento por aumento ou diminuição da temperatura do material é denominado *armazenamento de calor sensível*. Armazenamento por mudança de fase, ou seja, transição de sólido para líquido ou de líquido para vapor sem conseqüente mudança de temperatura, é conhecido por *armazenamento de calor latente*. Na figura 19 está

representada a árvore de armazenamento de energia térmica correspondente aos sistemas que serão estudados. Os sistemas de armazenamento por mudança de fase serão analisados em pormenor nos próximos capítulos. A curva teórica de calor latente/calor sensível pode ser observada na figura 20.

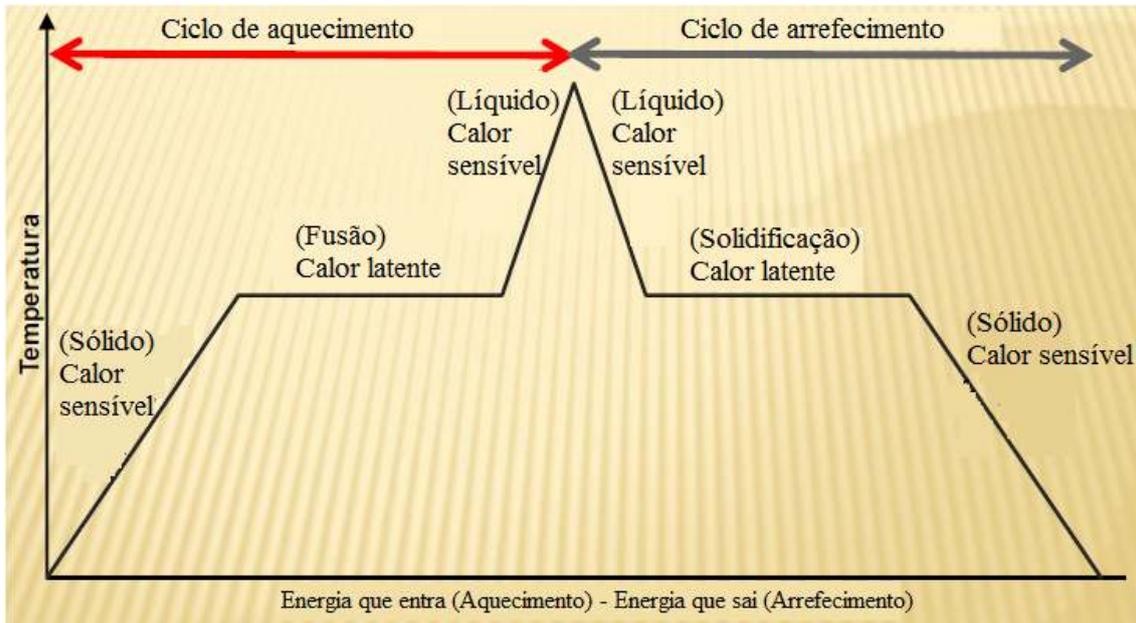


Figura 20: Curva teórica de calor latente para transição sólido/líquido (Magill, 2011).

Outra característica que distingue os diferentes sistemas de armazenamento de energia térmica é a duração de armazenamento: curta, média ou longa. Este fator é importante para a escolha do sistema que melhor se adapta a cada aplicação.

O armazenamento de curto período de tempo é utilizado para resolver cargas de potência de pico desde durações de umas horas até ao máximo de um dia, com vista à redução da dimensão dos sistemas e ao proveito da estrutura diária das tarifas de energia. Armazenamento de curto prazo é frequentemente denominado *armazenamento diurno*.

O armazenamento de médio ou longo período de tempo é recomendado quando há a possibilidade do calor residual e das cargas sazonais de energia serem transferidos com atraso desde algumas semanas até vários meses. Armazenamentos de longo prazo que tiram partido das variações climáticas sazonais são usualmente referidos como *armazenamentos anuais ou sazonais*.

A principal característica de um sistema sazonal de armazenamento é a larga capacidade que este solicita. As perdas térmicas revelam-se significativas nos sistemas de longo prazo, por esta razão são necessários mais cuidados para preveni-las num sistema sazonal do que num sistema para armazenamento diurno. Geralmente os sistemas diurnos podem ser instalados dentro de um edifício enquanto os sistemas sazonais exigem grandes volumes de armazenamento portanto requerem localizações adicionais.

Os custos associados ao tamanho e ao isolamento dos sistemas de armazenamento sazonal impedem a maior parte destes de serem económicos.

Em suma, os sistemas de armazenamento diurnos têm vantagens como: capital de investimento e perdas energéticas mais baixas e unidades mais pequenas que podem ser mais facilmente fabricadas. O tamanho dos sistemas de armazenamento anual é um aspeto crítico, ao contrário do que acontece nos diurnos. O armazenamento anual, no entanto, pode tornar-se económico em projetos de parques industriais, e geralmente necessita sistemas de distribuição de energia dispendiosos e acordos relacionados com a propriedade e financiamento.

Nas aplicações de armazenamento de energia térmica solar, a duração de armazenamento de energia ótima é aquela que oferece energia ao mínimo custo quando integrada com a área de coletores e como reserva de uma aplicação.

A tabela 2 contém os diferentes meios de armazenamento disponíveis para sistemas de armazenamento de energia térmica, de calor sensível e de calor latente, e a sua respetiva duração, de longo ou curto prazo. Como podemos verificar, de entre as técnicas de armazenamento de calor sensível, serão abordados meios de armazenamento no campo do curto prazo como: leito de rochas e tanques de água estratificados, no de longo prazo: leito de rochas, aquíferos, leito de terra, tanques de água extensos e lagoas solares. Quanto ao armazenamento de calor latente serão tema os materiais orgânicos, materiais inorgânicos e materiais eutéticos, todos relativos a meios de armazenamento de curta duração (ASHRAE, 2000; Ataer, 2006; Huggins, 2010; Ter-Gazarian, 2011; Dinçer e Rosen, 2011).

Tabela 2: Meios de armazenamento para sistemas de calor sensível e latente (Dinçer e Rosen, 2011).

Armazenamento de calor sensível		Armazenamento de calor latente
Curto prazo	Longo prazo	Curto prazo
Leito de rochas	Leito de rochas	Materiais orgânicos
Tanques de água	Leito de terra	Materiais inorgânicos
-	Tanques de água extensos	Materiais eutéticos
-	Aquíferos	-
-	Lagoas Solares	-

4. Armazenamento de calor sensível

No sistema de armazenamento de calor sensível a energia é acumulada devido à mudança de temperatura do suporte de armazenamento. A quantidade de energia introduzida num TES (Thermal Energy Storage) por um mecanismo de acumulação de calor sensível é diretamente proporcional à diferença entre a temperatura de armazenamento final e inicial, à massa do suporte e à respetiva capacidade calorífica, pela equação (1):

$$Q = \rho c_p V \Delta T \quad (1)$$

Onde c_p é o calor específico do material do suporte de armazenamento, ρ é a massa volúmica do material, V é o volume do armazenamento e ΔT é a variação de temperatura provocada no armazenamento.

A capacidade de armazenar calor sensível depende em grande medida do valor da quantidade ρc_p - calor específico volumétrico. Na tabela 3 estão apresentados alguns materiais comumente utilizados e as suas propriedades.

O calor específico volumétrico de um material descreve a capacidade de um determinado volume de uma substância armazenar energia enquanto sofre alteração de temperatura, sem mudança de fase.

Tabela 3: Calores específicos a 20 °C de alguns materiais (Dinçer e Rosen, 2011).

Material	Massa volúmica (kg/m ³)	Calor específico (J/kgK)	Calor específico volumétrico 10 ⁶ (J/m ³ K)
Barro	1458	879	1,28
Tijolo	1800	837	1,51
Arenito	2200	712	1,57
Madeira	700	2390	1,67
Betão	2000	880	1,76
Vidro	2710	837	2,27
Alumínio	2710	896	2,43
Ferro	7900	452	3,57
Aço	7840	465	3,68
Terra saibrosa	2050	1840	3,77
Magnetite	5177	752	3,89
Água	988	4182	4,17

Para ser atrativo para aplicações TES um material deve ser barato, ter um calor específico elevado e ter uma alta taxa de libertação e de extração de calor, seja, alta capacidade calorífica e alta condutividade térmica (Dinçer e Rosen, 2011).

4.1. Sistemas de armazenamento de calor sensível de curta duração

4.1.1. Tanque para armazenamento de energia com estratificação térmica

Os tanques estratificados termicamente têm a capacidade de armazenar frio e calor, usam suporte de armazenamento líquido, maioritariamente água, e seguem os seguintes requerimentos:

- Devem sustentar volumes de água separados e a diferentes temperaturas;
- As perdas de calor do tanque devem ser minimizadas.

A estratificação natural, sem divisórias internas, segue a seguinte operação cíclica: A água quente com menor densidade flutua até à superfície do reservatório enquanto a água fria, de menor densidade, desce até à base do mesmo.

Este tipo de armazenamento é utilizado em vastas aplicações residenciais com integração de coletores solares (ver figura 21), a água da parte inferior do reservatório entra no coletor fria, onde é aquecida, voltando depois para o reservatório. A água quente é aproveitada para aquecedores, ar condicionado, e outros aparelhos que utilizem como fluido de trabalho água. Entretanto a água dentro do reservatório que arrefeceu no processo anterior de utilização doméstica, desce, e reinicia-se outro ciclo.

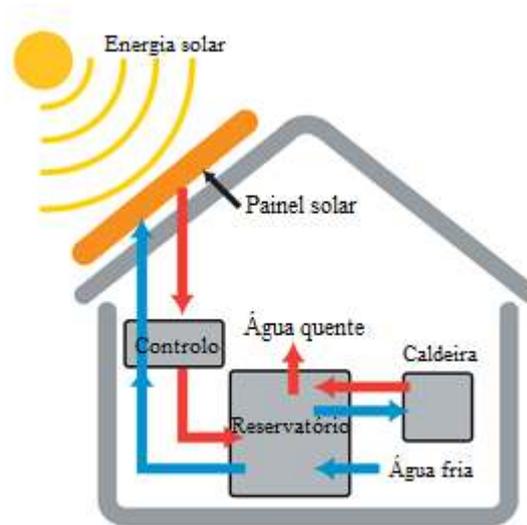


Figura 21: Esquema de armazenamento térmico estratificado com coletor solar (Renewables, 2014).

Outra configuração são os sistemas de armazenamento térmico estratificado de água fria, pertinentes em aplicações de refrigeração. A água gelada produzida nas horas de baixo pico de tarifas de eletricidade é armazenada no reservatório e depois distribuída para as instalações nas horas de grande procura. Mais uma vez, como no caso anterior, a estratificação é feita naturalmente devido às diferentes densidades da água, a quente no topo, e a fria na base do tanque, figura 22.

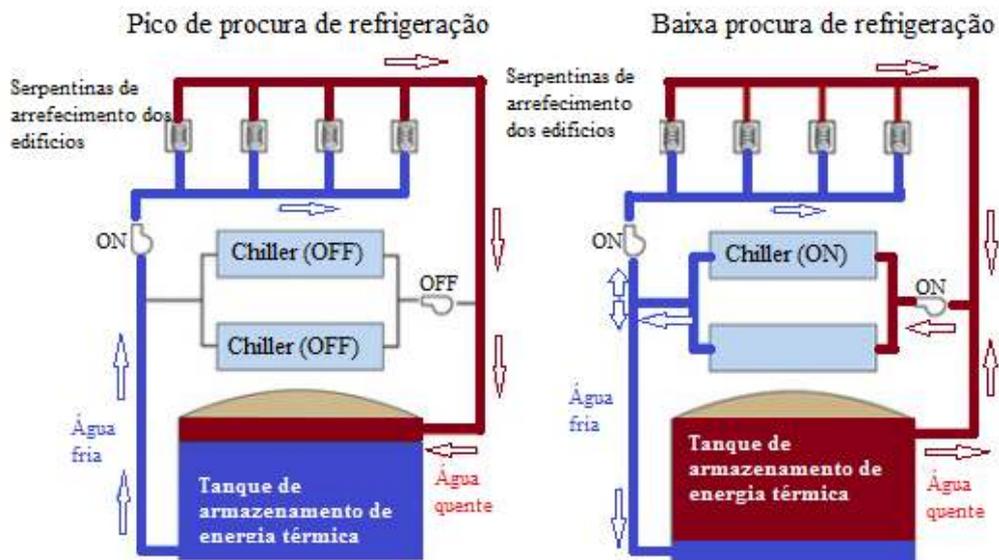


Figura 22: Esquema de ciclo de armazenamento térmico estratificado de água fria (Tanks, 2010).

Podem servir as mais diversas instalações:

- Aeroportos;
- Hospitais;

- Bases militares;
- Centros de dados.

Todas aplicações nas quais os produtos ou os dispositivos tenham de ser mantidos arrefecidos continuamente no caso de falha de energia protegendo-as assim do risco de avaria ou deterioração (Tanks, 2010; Dinçer e Rosen, 2011).

4.1.2. Sistema de armazenamento térmico usando rochas e água

A rocha é um material muito barato, no entanto a sua capacidade térmica é muito mais baixa do que a da água. A vantagem da rocha sobre a água é que pode ser usada para sistemas de armazenamento térmicos acima dos 100 °C.

Uma técnica atrativa de armazenamento usa os dois meios como suporte de armazenamento tirando partido das vantagens de cada um. Neste esquema apresentado na figura 23, a água quente proveniente do coletor entra na parte superior, afunda à medida que arrefece, e chegando à base reentra para os coletores. O tanque de água fica cercado de rocha, por onde o ar circula para levar o calor para dentro de casa. A vantagem deste agregado é a capacidade térmica da água e grande área de rocha que leva a uma eficiente transferência de calor para o ar.

Usualmente, configurações do armazenamento cúbicas ou retangulares têm bom desempenho. No entanto, em acumuladores de calor, um aumento da área de superfície corresponde a um aumento das perdas, sendo que é necessário manter a área de superfície mínima, ou mesmo reduzi-la utilizando um retentor cilíndrico.

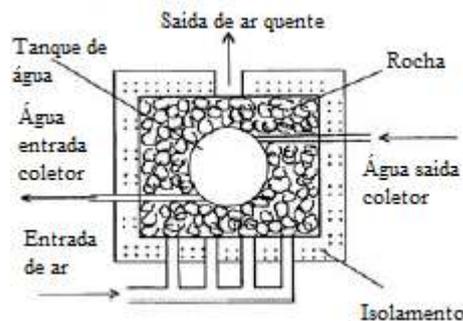


Figura 23: Técnica de armazenamento que utiliza como suporte água e rocha (Dinçer e Rosen, 2011).

Outra apresentação possível deste tipo de armazenamento combinado é a da figura 24. As diferenças entre este e o outro formato são (Dinçer e Rosen, 2011):

- Carga térmica da casa é maioritariamente assegurada pelo armazenamento de rocha;
- Estando o armazenamento de água coberto de rocha, as perdas térmicas da acumulação interior aquecem o ar fresco exterior para a ventilação.

Neste caso o ar fresco é aquecido previamente, as perdas são parcialmente recuperadas e a energia térmica a baixa temperatura contida no leito de rocha é utilizada.

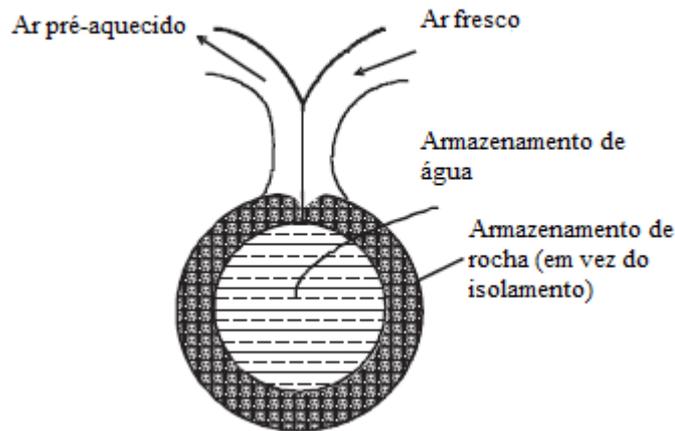


Figura 24: Esquema de armazenamento cilíndrico combinado água-rocha (Dinçer e Rosen, 2011).

4.2. Sistemas de armazenamento de calor sensível de longa duração

4.2.1. Armazenamento de energia térmica em aquíferos

Um aquífero é um reservatório de água subterrâneo, sendo o material que o constitui permeável à água e a camada limite de uma material impermeável como rocha ou barro. Este tipo de acumulação conquistou a atenção do mundo por ter potencial para ser instalado em grande escala e ter longa duração. A quantidade de energia que pode ser armazenada num aquífero depende das condições locais, como:

- Variação de temperatura admitida;
- Condutividade térmica do material circundante;
- Escoamento de águas subterrâneas naturais.

O princípio de funcionamento dos ciclos de aquecimento e arrefecimento está representado na figura 25.

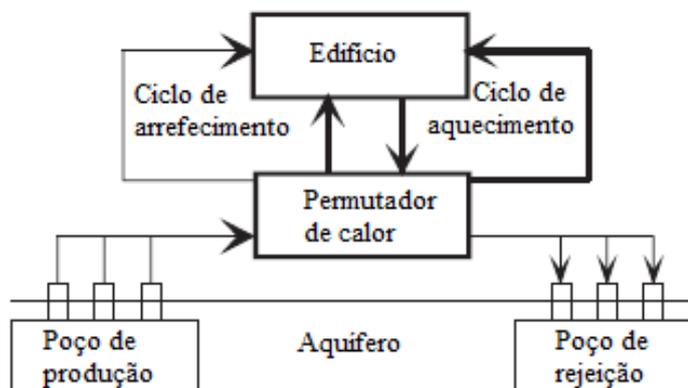


Figura 25: Esquema de um sistema de armazenamento num aquífero (Dinçer e Rosen, 2011).

Esta técnica de armazenar energia assegura provimento de energia de baixo custo eficiente e confiável que pode complementar os sistemas convencionais quer de aquecimento, quer de arrefecimento. Ademais, é tecnologia “amiga do ambiente” capaz de reduzir consideravelmente as emissões poluentes e o uso de CFCs, clorofluorcarbonetos, e o uso de eletricidade nos períodos de pico de procura de energia.

No inverno, calor armazenado pode ser usado para aquecer o ambiente dos edifícios, no verão, o arrefecimento é conseguido transferindo o calor do interior dos edifícios para a água subterrânea, usando o mesmo princípio no sentido inverso, água que posteriormente pode servir para aquecimento no inverno – este processo é semelhante a um ciclo e pode repetir-se ilimitadamente, ver na figura 26 os dois processos. Um sistema deste género pode reduzir os custos de aquecimento no inverno em 80 % e de arrefecimento na época de verão em 40 %, e ao mesmo tempo diminuir significativamente a emissão de gases de efeito de estufa (Dinçer e Rosen, 2011; Socaciu, 2011).

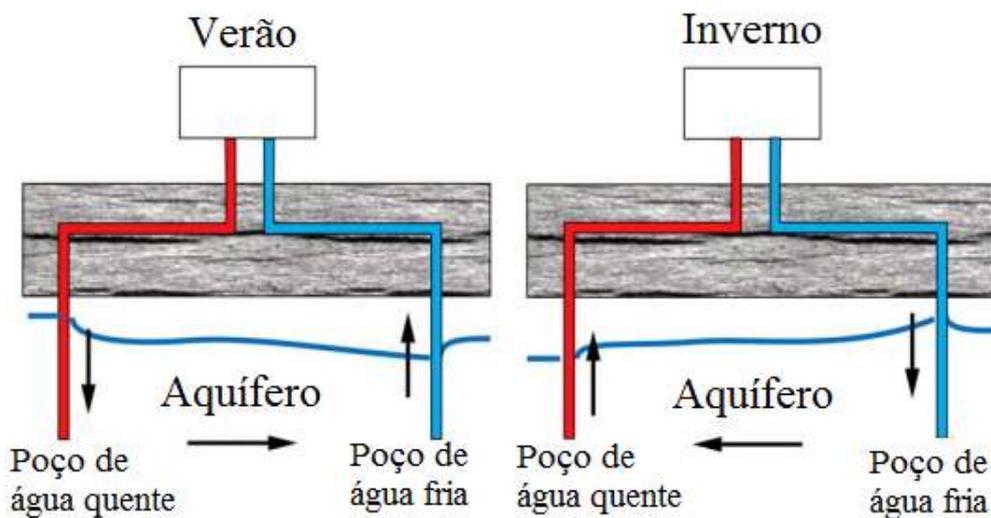


Figura 26: Ciclos de verão e inverno (Socaciu, 2011).

Possíveis fontes e utilizadores de energia térmica estão descritos na tabela 4.

Tabela 4: Possíveis fontes e utilizadores de calor (Dinçer e Rosen, 2011).

Possíveis fontes de calor	Possíveis utilizadores
<p>Energia renovável</p> <ul style="list-style-type: none"> Solar térmica (Coletores solares) Geotérmica Outras (Biomassa) 	<p>Aquecimento ambiente</p> <ul style="list-style-type: none"> Aquecimento urbano Grandes edifícios (Hospitais, moradias, hotéis, aeroportos, etc.) <p>Aquecimento industrial</p> <ul style="list-style-type: none"> Processos contínuos ou sazonais (refinarias de açúcar) Secagem na indústria alimentar Diversos requisitos térmicos em várias indústrias <p>Agricultura</p> <ul style="list-style-type: none"> Aquecimento de estufas Aplicações de secagem de alimentos Aquicultura
<p>Calor perdido</p> <ul style="list-style-type: none"> Cogeração de calor e eletricidade Processos industriais Incineração de resíduos 	<p>Degelo e derretimento</p> <ul style="list-style-type: none"> Nas estradas, centros desportivos, aeroportos, etc.
<p>Nivelamento de carga</p> <ul style="list-style-type: none"> Sistemas de aquecimento urbano 	

4.2.2. Armazenamento de energia térmica em água quente

No armazenamento de energia térmica em água quente existe um tanque de betão que funciona como retentor e uma grande quantidade água neste contida que serve de material de armazenamento, figura 27.

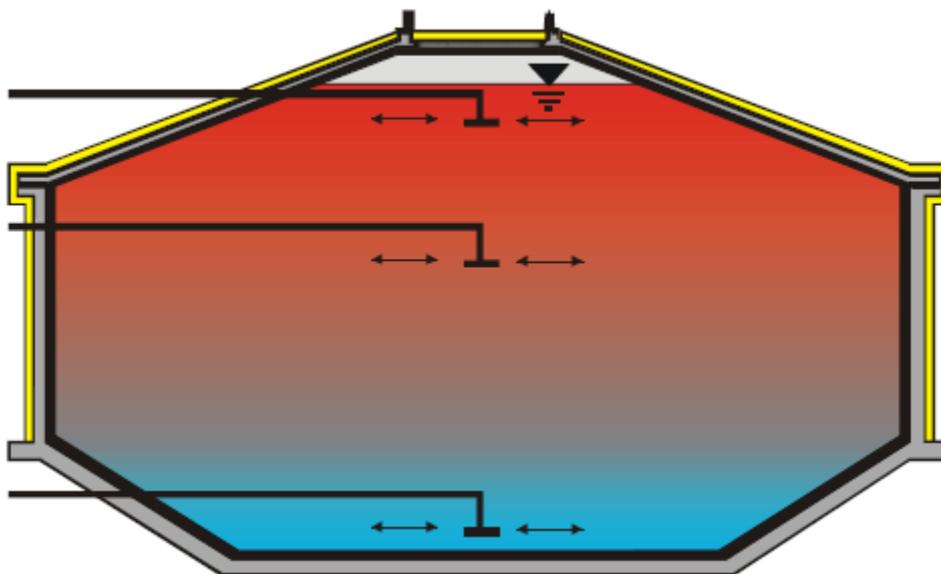


Figura 27: Armazenamento de energia térmica num tanque de água quente (Socaciu, 2011).

O tanque pode ser parcial ou completamente enterrado daí ter uma vasta gama de aplicações mediante a quase independência das condições geológicas, e é termicamente isolado pelo menos na área do teto e das paredes verticais. Com a água com meio de acumulação tira-se proveito do seu calor específico e da possibilidade de apresentar altas taxas na carga-descarga.

O primeiro tanque a ser implementado foi construído com revestimentos interiores de aço que garantiam a impermeabilidade e a redução das perdas por evaporação através das paredes, porém esta técnica foi suprimida com o desenvolvimento de um novo material de betão de alta densidade com menor permeabilidade ao vapor de água, figura 28.

Outra conquista foi alcançada nesta técnica com a implementação de um dispositivo de carga-descarga com altura variável entre o superior e o inferior, acima do primeiro terço de água do tanque. A estratificação foi otimizada porque a entrada de água a baixa temperatura pela parte inferior do tanque sem perturbar as camadas de altas temperaturas no topo do armazenamento foi conseguida (Cao, 2010; Pavlov e Olesen, 2011; Socaciu, 2011).

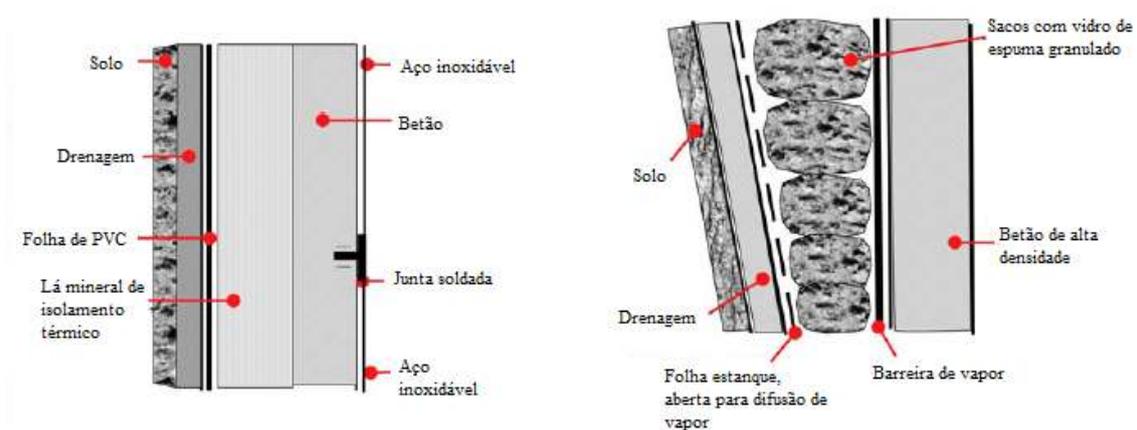


Figura 28: Diferenças a primeira parede desenvolvida e a evolução (Socaciu, 2011).

4.2.3. Armazenamento de energia térmica em água e areia

Este sistema de armazenamento em água e areia consiste num poço enterrado em locais adequados e próximo da superfície para reduzir os custos de construção, como se pode observar esquematicamente na figura 29.

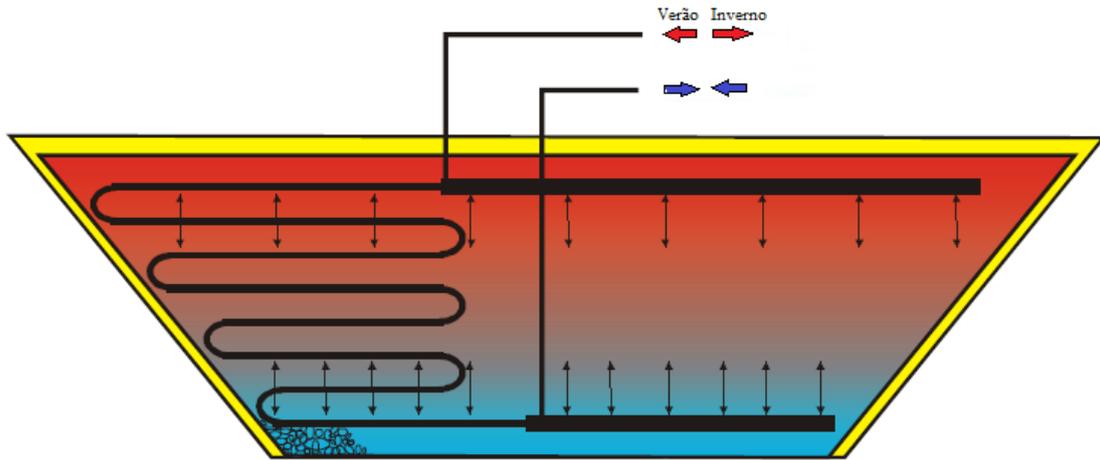


Figura 29: Representação esquemática do armazenamento em poços de água e areia (Socaciu, 2011).

É imperativo que o sistema seja isolado e impermeável no topo e ao longo das paredes inclinadas, na superfície inferior no armazenamento o isolamento pode ser evitado se estiver sobre solo de baixa condutividade térmica.

O meio de armazenamento é uma mistura de areia e água que tem menor calor específico, entre o da água e o da areia, assim, o volume de armazenamento tem de ser aproximadamente 50 % maior do que no caso da acumulação por água quente, para acumular a mesma quantidade de calor. A extração e libertação de calor são feitas diretamente por troca de água ou por tubos de plásticos instalados em diferentes camadas do armazenamento, e a temperatura máxima de armazenamento é de 95 °C (Cao, 2010; Pavlov e Olesen, 2011; Socaciu, 2011).

4.2.4. Armazenamento de energia térmica em orifícios

Nesta tecnologia de armazenamento de energia térmica o calor é acumulado diretamente no solo, não existe um volume de armazenamento como nos outros casos. O princípio de armazenamento baseia-se em permutadores de calor, os mais comuns em forma de U, inseridos nos orifícios verticais a uma profundidade entre 30 a 100 m, que em conjunto formam um grande permutador, figura 30.

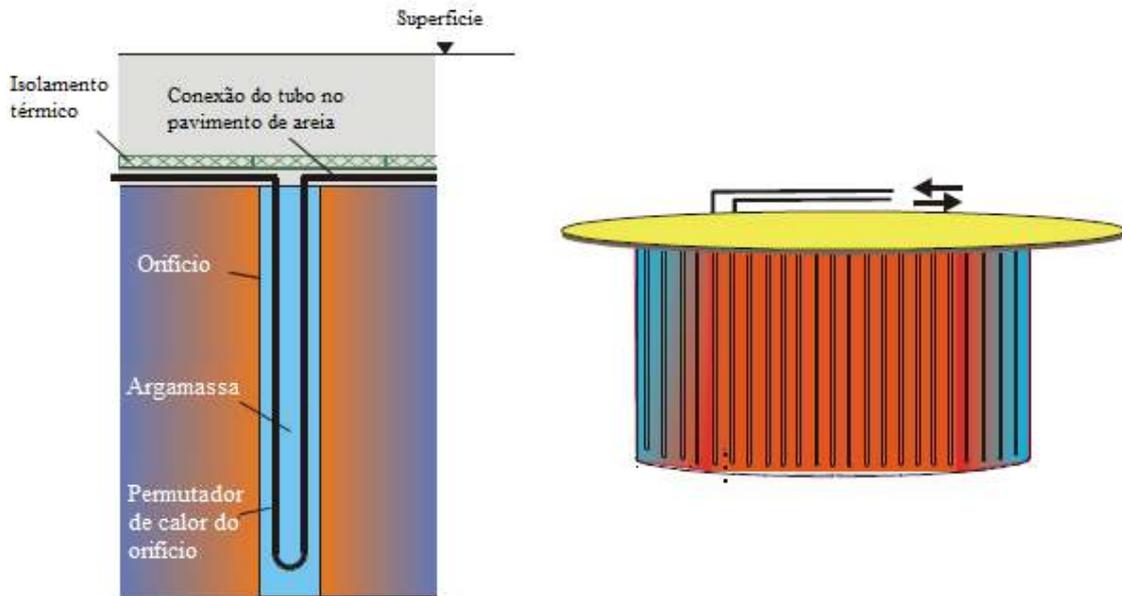


Figura 30: Exemplo de um tipo de permutador de calor de conduta e uma instalação com vários permutadores (Schmidt et al., 2003).

Durante a carga o fluxo de calor vai do centro para a periferia obtendo-se maiores temperaturas no centro, na descarga o fluxo inverte o sentido. O fluido que circula dentro do permutador é água, no caso de ser requerido ao sistema que trabalhe abaixo do ponto de solidificação, a água é misturada com glicol ou álcool.

Neste tipo de armazenamento, ao contrário do que acontece nos anteriores, não há estratificação vertical da temperatura mas sim horizontal, do centro para as margens. Este fenómeno de estratificação horizontal resulta da transferência de calor ser fundamentalmente por condução, em vez de convecção, e o facto da temperatura mais baixa ser nos limites é consequência das perdas para a envolvente.

A vantagem é ter custo mais baixo do que as técnicas de armazenamento em areia e água e em água quente devido à maior facilidade e ampla gama de possibilidades para construção. A desvantagem é que para acumular a mesma quantidade de calor de um sistema de armazenamento de energia térmica em água quente é preciso a instalação ter um tamanho desde três até cinco vezes maior do que este, devido à menor capacidade térmica do material e menores taxas de calor na carga e descarga (Schmidt et al., 2003; Cao, 2010; Pavlov e Olesen, 2011; Socaciu, 2011).

4.2.5. Armazenamento de energia térmica em lagoas solares

O gradiente de salinidade de uma lagoa solar é um mecanismo propício ao armazenamento de energia solar. Em virtude de ter integrado os sistemas de armazenamento de energia térmica, este fenómeno pode ser aproveitado independentemente do tempo e estação do ano.

Uma lagoa solar é uma massa de água com aproximadamente 2 metros de profundidade que atua como um retentor de calor, sendo que à água é adicionado sal para que nas camadas inferiores a salinidade seja maior, enquanto nas camadas superiores a salinidade seja menor. Normalmente o gradiente de temperaturas num

tanque de água é dado por água mais quente no topo do que na base, no caso do lago salino o gradiente de temperatura é ao contrário, tem a temperatura mais alta na base do lago, onde se encontra a maior concentração de sal.

Estes são normalmente cheios de água fresca e limpa para assegurar a máxima penetração de luz solar, o fundo é escurecido para adsorver mais radiação e é-lhes adicionado sal para manter a água mais densa no fundo e inibir a convecção natural.

Há três regiões distintas nas lagoas: camada superficial – zona convectiva superior, camada gradiente – zona não convectiva, camada armazenamento – zona convectiva inferior, figura 31.

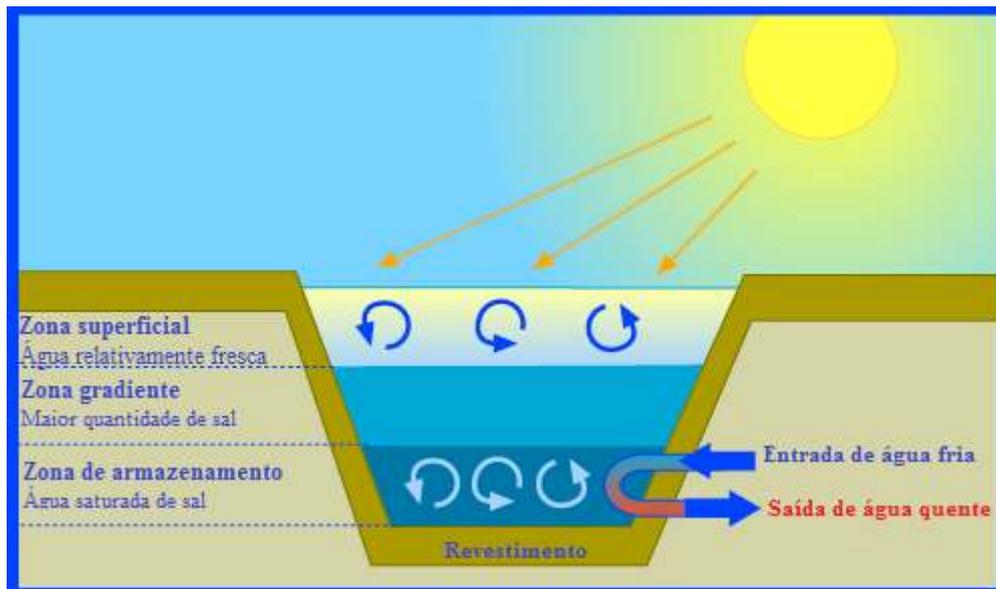


Figura 31: Esquema das três secções existentes numa lagoa solar (Energy e Office, 2007).

A zona superficial é uma camada de baixa salinidade ou água fresca que funciona como um coletor solar. Na zona intermédia a concentração e a temperatura aumentam com a profundidade, constituindo uma zona de isolamento térmico pois se o gradiente de salinidade for grande não há convecção. A zona inferior é a zona de armazenamento, onde tanto a temperatura como concentração são constantes. A energia proveniente do sol que atinge a superfície inferior e é absorvida apenas pode escapar por condução. Como a condutividade térmica é relativamente baixa e a espessura da camada gradiente é substancial, o calor sobe desde a camada inferior muito lentamente.

Para a extração da energia armazenada na camada inferior, a água quente é removida continuamente por ação de uma bomba, passa por um permutador de calor ou evaporador e regressa para ser aquecida novamente (Cao, 2010; Dinçer e Rosen, 2011; Goutham e Krishna, 2013).

A acumulação de energia nestas lagoas solares de gradiente salino pode ser economicamente viável em climas amenos e em locais onde os grandes terrenos, a água e o sal estejam facilmente disponíveis. Tem vantagens como:

- Aproveitamento da radiação difusa, ou seja, mesmo nos dias em que há nuvens é capturada energia solar difusa que será retida na camada mais inferior da água;
- É um procedimento não poluente;

- 1 kg de sal consegue disponibilizar três vezes mais energia do que a mesma quantidade de carvão queimada numa câmara de combustão;

De seguida vão ser referidas algumas das aplicações do armazenamento de energia térmica em lagoas solares (Saifullah et al., 2012).

1) *Aquecimento e arrefecimento de edifícios:* Devido à sua grande capacidade de armazenamento térmico na zona inferior oferece utilidade ideal para aquecimento mesmo estando a elevada altitude e em dias muito nublados.

2) *Produção de eletricidade:* Uma lagoa solar pode gerar eletricidade sendo motor de arranque de um dispositivo termoelétrico ou de um ciclo de Rankine – a água quente resultante do armazenamento é usada para evaporar um fluido de trabalho orgânico, usado posteriormente para alimentar uma turbina e produzir eletricidade.

3) *Processos industriais:* A energia térmica é utilizada diretamente na preparação e tratamento de materiais e mercadorias fabricadas na indústria. O calor proveniente das lagoas solares é altamente competitivo com gás natural e petróleo.

4) *Dessalinização:* Processo que consiste em remover sal e outros minerais da água, tornando-a própria para consumo e para sistemas de rega. Este processo poderá ser interessante em locais onde a água potável é escassa e a água salgada existe em abundância.

5) *Aquecimento de abrigos para animais e secagem de culturas:* Calor pode ser utilizado de diversas maneiras em quintas que possuam largos terrenos para criação de lagoas solares, como exemplo podem apresentar-se as estufas e os celeiros de animais.

6) *Calor para conversão de biomassa:* Este sistema pode providenciar calor para conversão de biomassa em álcool ou metano. É uma ideia atraente para conjugação de duas tecnologias de energia renovável, no entanto, nenhuma lagoa solar foi testada para este efeito.

5. Armazenamento de calor latente

5.1. Introdução

A transferência de calor que ocorre quando uma substância muda de fase tem por nome calor latente. A troca de calor latente é usualmente muito maior do que a troca de calor sensível de um meio de armazenamento, facto directamente relacionado com o calor específico deste, e a gama de temperaturas de operação é menor no armazenamento de calor latente pelo facto da interação de calor nestes sistemas ocorrer a temperatura constante.

De entre as mudanças de fase existentes com libertação ou absorção de calor, as mais apropriadas para os sistemas de armazenamento de energia térmica são as sólido-líquido, líquido-gás e sólido-sólido. De entre estes três tipos de materiais de mudança de fase (PCMs), os PCMs sólido-sólido raramente são adequados para armazenamento térmico em edifícios; os PCMs líquido-gás sofrem uma grande variação de volume devido à diferença entre os intervalos moleculares nos gases e nos líquidos; assim, em geral os PCMs sólido-líquido são os mais requeridos para aplicações do dia-a-dia.

Para serem utilizados em aplicações reais, os materiais de acumulação de um sistema de armazenamento de calor latente têm critérios térmicos, físicos, cinéticos, químicos e económicos a cumprir, descritos abaixo na tabela 5.

Tabela 5: Requerimentos dos PCMs utilizados em aplicações reais (Sharma et al., 2009; Cao, 2010).

Requerimentos dos PCMs utilizados em aplicações reais	
Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de transição adequada • Elevada capacidade para armazenamento de calor latente durante o processo de mudança de fase • Características atraentes de transferência de calor
Físicos	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa variação de volume durante o processo de transição • Baixa pressão de vapor • Alta densidade • Fase de equilíbrio favorável
Cinéticos	<ul style="list-style-type: none"> • Refrigeração limitada ou inexistente • Taxa de cristalização suficiente
Químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidade química • Compatibilidade com o recipiente • Não tóxico • Isento de risco de incêndio
Econômicos	<ul style="list-style-type: none"> • Abundância de recursos • Disponível para aplicação • Rentável para grande produção

A alta densidade de armazenamento de energia diretamente relacionada com o alto calor latente por unidade de volume possibilita que mais calor seja armazenado com menos material, ocupando menos espaço nos edifícios, e a elevada condutividade térmica acelera a transferência de calor, auxiliando na carga e descarga. Além disso, na medida em que as temperaturas de fusão dos materiais de mudança de fase são diferentes, deve ser tido em conta isso na escolha do material, para que a sua temperatura de fusão seja relativa à temperatura de utilização e da fonte de calor de cada sistema.

A estabilidade de fase durante a congelamento ou fusão contribui para a acumulação de calor e a alta densidade permite um menor tamanho do recipiente de armazenamento. Já a baixa variação de volume na fase de transformação e a baixa pressão de vapor à temperatura de operação reduzem os problemas de armazenamento.

A refrigeração sempre foi um aspeto problemático no desenvolvimento dos materiais de mudança de fase, em particular os sais hidratados. O arrefecimento intenso, chamado sobrearrefecimento, de mais do que 5 a 10 °C, interfere com uma extração apropriada do calor do armazenamento.

Os materiais de mudança de fase podem sofrer degradação pela perda de água por hidratação, decomposição química e incompatibilidade com os materiais de construção. A alta estabilidade química permite que os materiais de mudança de fase consigam lidar com grandes oscilações de temperatura e mais variadas condições de armazenamento. Devem ser não tóxicos, não inflamáveis e não explosivos para não representarem um perigo para os habitantes ou para as propriedades, e não-corrosivos para serem mais facilmente armazenados e não necessitem de recipientes e armazenamento especiais ou permutadores de calor.

Baixo custo e grande disponibilidade são duas características muito importantes, por tornarem os sistemas mais atrativos para os proprietários e possibilitarem a obtenção da substância aquando da instalação inicial e sempre que for necessária a sua substituição, respetivamente. Outra particularidade relevante requerida aos materiais de mudança de fase é uma vida útil longa, pois apresentam pouca ou nenhuma degradação após um grande número de ciclos de fusão.

A nível ambiental é essencial que sejam recicláveis, pois não sendo o seu tempo de vida infinito, é importante verificar se os materiais podem ser reciclados quando acabarem o ciclo de vida. Os construtores devem ter em consideração qual o ciclo de vida e como eliminar os materiais quando expirar o seu tempo de vida útil.

Há três tipos de materiais de mudança de fase na categoria dos sólido-líquido: PCMs orgânicos, PCMs inorgânicos e PCMs eutéticos, caracterizados na figura 32 com maior detalhe em subgrupos. Os materiais orgânicos incluem as parafinas e não parafinas, os inorgânicos são compostos pelos sais hidratados e metais, e os eutéticos são uma composição exata de duas ou mais substâncias que têm um ponto de fusão mais baixo do que uma composição com diferentes quantidades das substâncias, sendo inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico e orgânico-orgânico (Sharma et al., 2009; Cao, 2010; Dinçer e Rosen, 2011; Stevens et al., 2013).

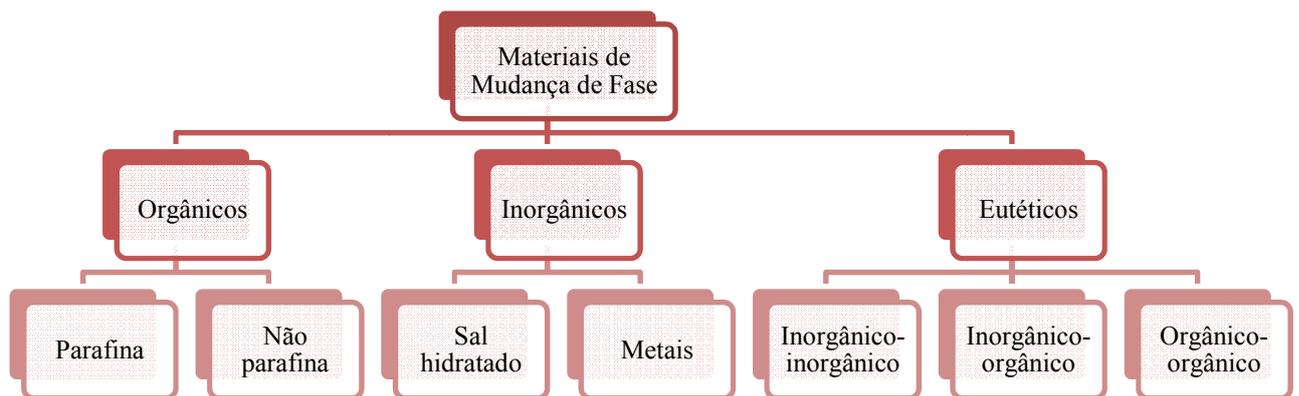


Figura 32: Classificação dos materiais de armazenamento de calor latente (Yahya, 2012).

5.2. Materiais de mudança de fase

Os materiais de mudança de fase são agentes que intervêm como meios de armazenamento de calor no armazenamento de calor latente. O seu princípio de funcionamento está representado na figura 33.

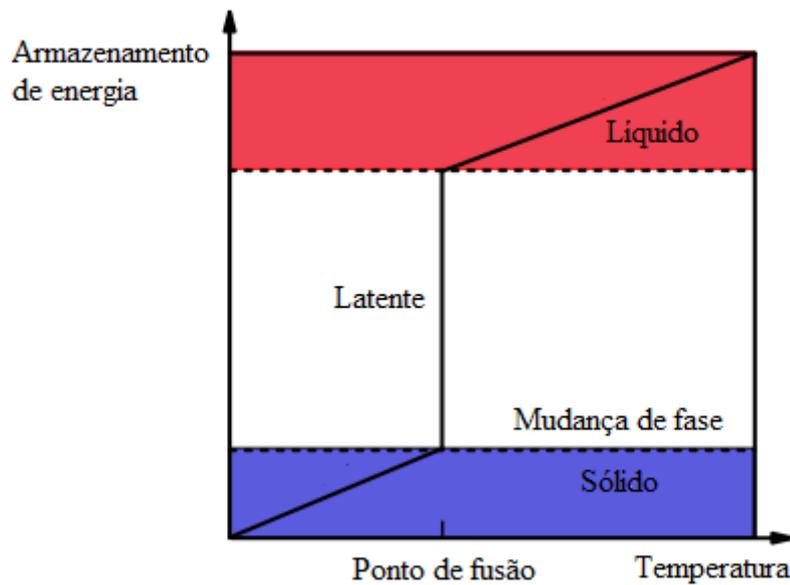


Figura 33: Princípio dos materiais de mudança de fase (Gao e Deng, 2013).

Quando um material funde ou vaporiza, absorve calor, e por outro lado, quando solidifica ou condensa, liberta calor, estas mudanças de fase são aproveitadas para a acumulação de calor em PCMs, figura 34.

Teoricamente cada PCM tem o seu ponto de mudança de fase correspondente ao momento em que se dá a transição de fase, mas na prática para os materiais de mudança de fase não eutécticos ocorre numa gama de temperaturas e não num ponto específico.

Normalmente as temperaturas de solidificação e de fusão diferem uma da outra, este fenómeno é conhecido como histerese do material e causa uma oscilação de temperatura na carga e na descarga da energia térmica.

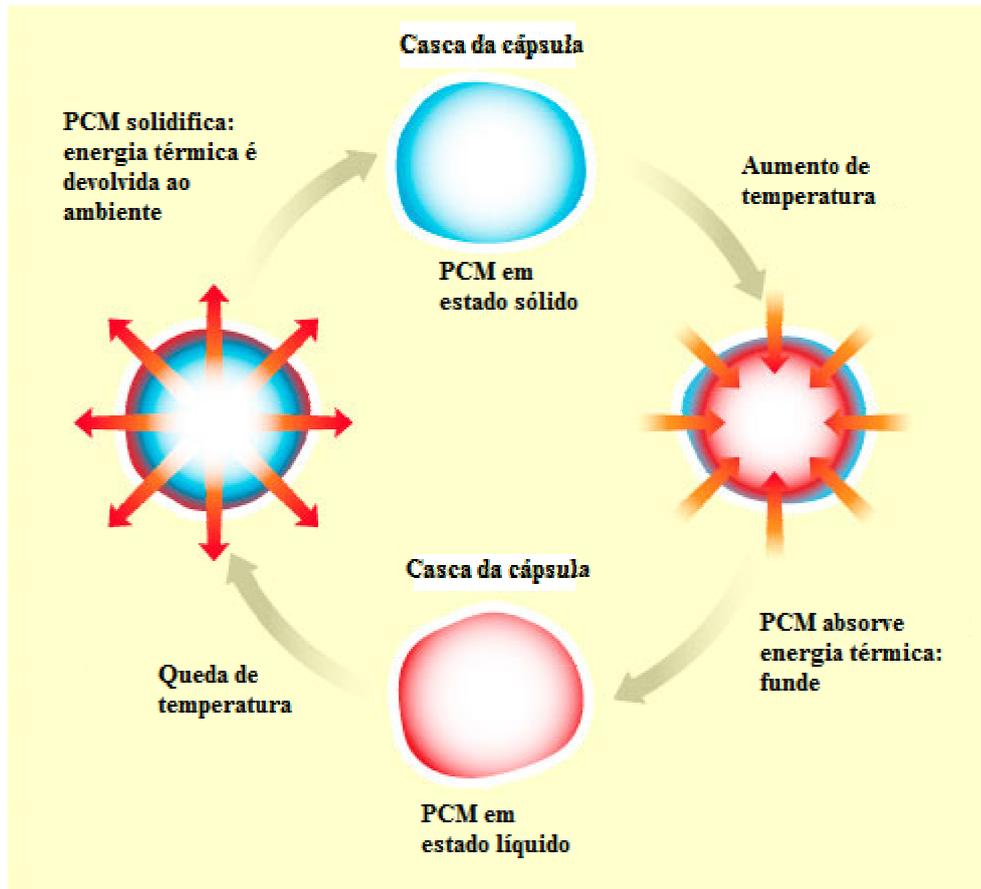


Figura 34: Ciclo de um material de mudança de fase sólido-líquido (Ticsay, 2014).

Nas transições sólido-sólido, o calor é acumulado enquanto o material é transformado de um cristalino noutro. Em geral, estas transições têm baixo calor latente e variações de volume mais pequenas do que as sólido-líquido. Os materiais de mudança de fase sólido-sólido têm a vantagem de serem menos rigorosos nos requerimentos do recipiente e o desenho do modelo ser flexível. A inserção destes materiais em paredes pode providenciar uma melhor performance em relação a parede de betão. A transição líquido-gás tem maior calor latente na fase de transição mas os grandes incrementos de volume nesta fase estão associados a problemas de controlo o que exclui o seu potencial para utilização em sistemas de armazenamento térmico. Por apresentarem enormes variações de volume tornam os sistemas complexos e impraticáveis, ver figura 35.

As transformações sólido-líquido têm calor latente mais baixo comparativamente com o líquido-gás, no entanto a mudança de volume que sofrem é de apenas de 10 % ou menos, pelo que provaram ser economicamente atrativas para utilização em sistemas de armazenamento térmico. Nos próximos subcapítulos serão abordados os três tipos de materiais de mudança de fase sólido-líquido referidos anteriormente, orgânicos, inorgânicos e eutéticos.

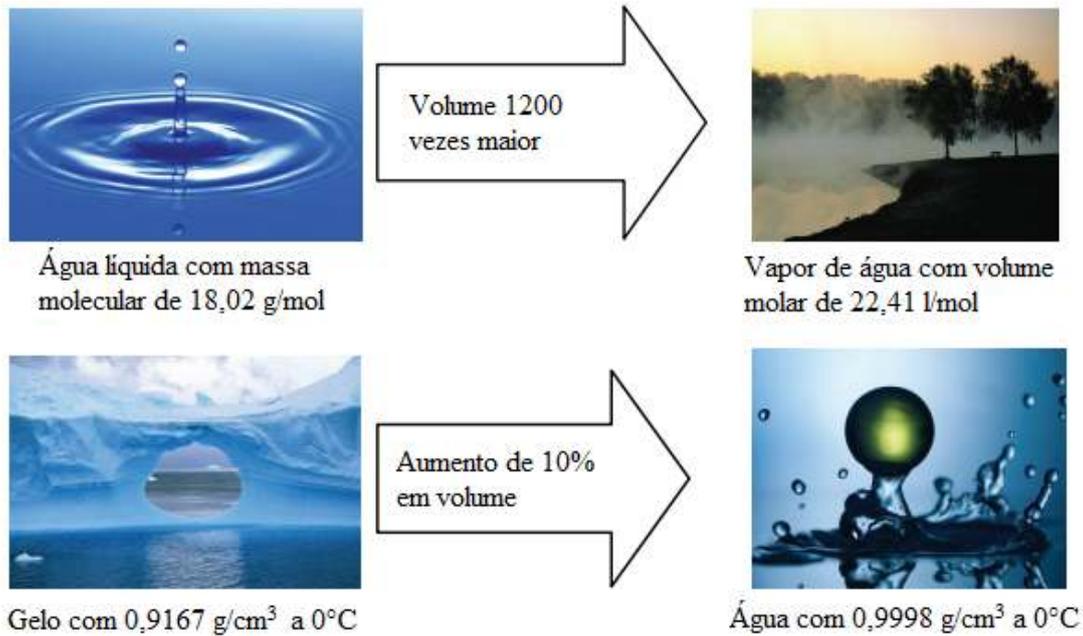


Figura 35: Aumento de volume da água na mudança de fase líquido-gasoso e sólido-líquido (Chiu, 2011).

Para qualquer mudança de fase, o calor Q é absorvido ou libertado a temperatura constante, é dado pela equação (2):

$$Q = m L \quad (2)$$

Sendo m a massa e L o calor latente. O calor latente de uma substância é a quantidade de calor necessária para a mudança de uma fase para outra, de um quilograma dessa substância. Cada substância tem um valor de calor específico para cada mudança de fase e o calor latente é único para essa mesma substância.

Para aplicações de aquecimento a temperatura de funcionamento proveitosa para o sistema deve ser abaixo da temperatura de mudança de fase, só assim será perceptível o benefício no crescimento do sistema de armazenamento provocado pelo degrau da energia latente. Adicionalmente, a fonte de calor deve ser capaz de elevar a temperatura do meio de armazenamento acima da temperatura de mudança de fase a fim de utilizar o calor específico latente do material de mudança de fase. Em suma, é importante a escolha de uma material de mudança de fase que tenha a sua temperatura de mudança de fase acima da temperatura de funcionamento e abaixo da temperatura da fonte de calor. Quando utilizados em sistemas de acumulação de energia térmica os materiais de mudança de fase são armazenados em recipientes, que podem ser grandes, ou um conjunto de muitos recipientes pequenos, como tubos ou bolsas de plástico (Sharma et al., 2009; Cao, 2010; Dinçer e Rosen, 2011; Stevens et al., 2013; Gao e Deng, 2013).

Como foi dito anteriormente, vão ser abordados: materiais orgânicos, inorgânicos e eutéticos nos próximos subcapítulos. Na tabela 6 está exposta uma breve comparação entre estes, vantagens e desvantagens de cada um.

Tabela 6: Breve comparação entre materiais orgânicos e inorgânicos (Mendes et al., 2010; Chiu, 2011; Gao e Deng, 2013; Lingayat e Suple, 2013).

Orgânicos	Inorgânicos	Eutéticos
Vantagens	Vantagens	Vantagens
Não são corrosivos	Entalpia de mudança de fase elevada	Gama de pontos de fusão estreita
Não sofrem sobrearrefecimento	Não inflamáveis	Baixa densidade de armazenamento
Estabilidade térmica e química	Pequena variação de volume	
Grande taxa de cristalização		
Recicláveis	Custos moderados	
Disponíveis numa ampla gama de temperaturas	Alta condutividade térmica	
Desvantagens	Desvantagens	Desvantagens
Baixa condutividade térmica	Sobrearrefecimento	Disponibilidade limitada
Entalpia de mudança de fase baixa	Corrosão	
Inflamáveis	Separação de fases	
	Falta de estabilidade térmica	

5.3. Materiais de mudança de fase orgânicos

Os materiais de mudança de fase orgânicos podem ser classificados em dois subgrupos, materiais de mudança de fase parafínicos e não parafínicos, sendo que ambos têm a vantagem de usufruírem de grande estabilidade térmica, grande taxa de cristalização e sobre arrefecimento inexistente ou limitado. Os materiais orgânicos permitem fusão e refrigeração contínua sem sofrerem separação de fase, a qual normalmente provoca a degradação do valor do calor de fusão, e são normalmente não corrosivos.

A baixa condutividade térmica da maior parte dos materiais de mudança de fase orgânicos resulta numa taxa de transferência de calor reduzida. O micro encapsulamento é solução implementada muitas vezes para melhorar a transferência de calor entre o material de mudança de fase e o ambiente, através do aumento da razão entre superfície/volume do PCM. As microcápsulas de materiais de mudança de fase contêm um conjunto de gotas de material de mudança de fase dentro de um filme fino de um polímero. No entanto, é essencial que a matriz do encapsulamento tenha condutividade térmica elevada para que o sistema de micro encapsulamento apresente esse aumento de transferência de calor. Outra aplicação possível é a inserção destas microcápsulas de materiais de mudança de fase num fluido de transporte, utilizando materiais hidrófilos conseguem obter-se cápsulas que podem ser facilmente dispersas em água formando suspensões homogêneas (Sharma et al., 2009; Cao, 2010; Mendes et al., 2010).

5.3.1. Materiais parafínicos de mudança de fase

As parafinas usadas em aplicações de armazenamento térmico são normalmente mencionadas como ceras de parafina. A cera de parafina consiste num hidrocarboneto

alcano com uma cadeia de n alcanos em linha com uma composição como a seguinte: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$. A cristalização da cadeia $(\text{CH}_2)_n$ liberta uma grande quantidade de calor latente, e tanto o ponto de fusão como o calor latente de fusão aumentam com o tamanho da cadeia, sendo que o último oscila, havendo contudo casos em que um maior número de átomos de carbono não significa um aumento. Na tabela 12 estão expressas a temperatura de mudança de fase e o calor latente de fusão de parafinas puras em função do número de átomos de carbono e o respetivo grupo a que pertencem.

A cera de parafina é qualificada para material de armazenamento de várias aplicações devido à sua disponibilidade numa larga gama de temperaturas. No entanto, as ceras de parafina puras são muito dispendiosas e apenas as parafinas de grau técnico devem ser usadas como materiais de mudança de fase em sistemas de armazenamento de calor latente. Parafinas de grau técnico são uma mistura de diferentes hidrocarbonetos, e assim abrangem uma gama mais alargada de temperaturas durante o processo de mudança de fase do que a cera de parafina pura.

Tabela 7: Temperatura de mudança de fase e calor latente de fusão de parafinas (Cao, 2010).

Número de átomos de carbono	Temperatura de mudança de fase – ponto de fusão (°C)	Calor latente de fusão (kJ/kg)	Grupo ^(a)
14	5,5	228	I
15	10	205	II
16	16,7	237,1	I
17	21,7	213	II
18	28,0	244	I
19	32,0	222	II
20	36,7	246	I
21	40,2	200	II
22	44,0	249	II
23	47,5	232	II
24	50,6	255	II

(a) Grupo: I, bastante promissor; II promissor; III, pouco promissor.

As parafinas de grau técnico são seguras, fiáveis, de baixo custo e não corrosivas. São quimicamente inertes e estáveis abaixo de 500 °C, e têm baixa pressão de vapor na forma líquida. As parafinas utilizadas nos sistemas têm geralmente longos ciclos sólido-líquido.

No entanto, apresentam características não desejáveis como:

- Não são adaptáveis as ceras de parafina puras por serem extremamente caras – a solução passa por usar parafinas de grau técnico, estas são comercializadas por um preço razoável;
- Baixa condutividade térmica – utilização de microcápsulas, permutadores, alhetas metálicas, ou tubagens podem ser solução;

- Não compatível com alguns recipientes de armazenamento – este problema pode ser resolvido selecionando recipientes apropriados às condições típicas de uma determinada aplicação;
- Moderadamente inflamáveis – é a principal desvantagem para aplicação em edifícios, quando há requerimentos rígidos em relação a risco de incêndio dos materiais da construção são incorporados retardadores de chama para a redução deste.

No que diz respeito à variação de volume na mudança de fase, as respostas não são convergentes, pois é uma propriedade dependente do tipo de parafina. Não é correto dizer que as parafinas têm pequenas ou grandes variações de volume, é mais apropriado falar de cada uma. Olhando às massas volúmicas tabeladas abaixo (tabela 13) de algumas parafinas de grau técnico mais utilizadas, nota-se que a maior variação de volume ocorre para a *Parafina 6106*, 19 %, e a menor na *parafina Octadecano*, 5,2 % (Sari, 2004; Sharma et al., 2009; Cao, 2010; Mochane, 2011).

Tabela 8: Propriedades termofísicas de parafinas com potencial de utilização (Cao, 2010; Ukrainczyk et al., 2010).

Parafina	Distribuição de átomos	Gama de temperatura de mudança de fase (°C)	Calor latente de fusão (kJ/kg)	Condutividade térmica (W/mK)	Massa volúmica (kg/m ³)	
					Sólido (20 °C)	Líquido (70 °C)
5913	C ₁₃ -C ₂₄	22-24	189	0,21 (s)	900	760
Octadecano	C ₁₈	28 27,5	244 243,5	0,148 (l, 40°C)	814	774
				0,15 (s)		
				0,358 (s, 25 °C)		
Cera de parafina	-	64	173,6 266	0,167 (l, 63,5°C)	916 (24°C)	790 (65°C)
				0,346 (s, 33,6 °C)		
				0,339 (s, 45,7 °C)		
6106	C ₁₆ -C ₂₈	42-44	189	0,21 (s)	910	765
5838	C ₂₀ -C ₃₃	48-50	189	0,21 (s)	912	769
6035	C ₂₂ -C ₄₅	58-60	189	0,21 (s)	920	795
6403	C ₂₃ -C ₄₅	62-64	189	0,21 (s)	915	790
6499	C ₂₁ -C ₅₀	66-68	189	0,21 (s)	930	830

“s”, sólido; “l”, líquido.

Composto polietileno-parafina (PPC)

Recentemente, um novo composto material de mudança de fase foi desenvolvido, denominado PCM – Parafina de forma estabilizada (composto de polietileno-parafina com forma estável). Consiste em parafina dispersa como material de mudança de fase e um polietileno de alta densidade como material de suporte. A percentagem mássica de parafina pode ser até 77 % sem que haja infiltração de parafina

em estado líquido. O composto polietileno de alta densidade existente tem o papel de prevenir quaisquer fugas de parafina fundida do composto a uma temperatura entre as temperaturas de fusão da parafina e do polietileno de alta densidade. Por essa razão fica resolvido o problema de encapsulamento da parafina, este novo tipo de material de armazenamento de calor latente designado como parafina com forma estabilizada pode ser usado em sistemas de armazenamento de energia térmica como PCM sem encapsulamento.

Convém notar que o PPC pode ser feito em material granular com dimensões desejáveis, assim a transferência de calor entre a forma estável do composto polietileno-parafina e o meio de transferência de calor é intensificada usando facilitando quer a troca térmica quer o armazenamento térmico.

Também se verificou que uma adição de 3 % em massa de grafite esfoliada expandida provoca um aumento de 14 até 24 % da condutividade térmica do PCM composto de forma estável, dependendo do tipo de parafina utilizado. Este aumento é provável devido à rede de condutividade térmica formada graças à estrutura porosa da grafite expandida.

Este material de mudança de fase composto com grafite expandida é considerado um material de armazenamento de calor latente rentável sendo que não requer encapsulamento e os custos extras destinados a melhorar a transferência de calor na parafina são mínimos (Sciuto, 2012).

Compósitos dopados com nanopartículas

A evolução da nanociência e a redução dos custos relacionados com o fabrico de nanopartículas permitiu que os nano aditivos se tornassem boas hipóteses para melhorar as propriedades térmicas dos materiais de mudança de fase.

Os nanotubos de carbono (CNTs) apresentam alta condutividade térmica e baixo peso revelando um enorme potencial para aplicações de transferência de calor. Há muitas pesquisas relacionadas com CNTs incorporados em fluidos para aumentar a reatividade e melhorar a condutividade térmica. Com base na capacidade destes materiais, foi feito um estudo com objetivo de melhorar a condutividade térmica dos materiais de mudança de fase por inserção de nanotubos de carbono dispersos dentro do volume de PCM. Este tipo de materiais é denominado por compósitos dopados com nanopartículas.

Na literatura não se encontra vasta pesquisa relevante acerca de modelação da acumulação de calor latente após inserção de nano aditivos, mas num estudo feito por Shaikh et al. (2008) é caracterizada a variação no calor latente de um material de mudança de fase com nanotubos de carbono.

Numa matriz tais nanopartículas, o rácio superfície/volume pode ser elevado com pequena concentração de nanotubos de carbono, e consequentemente a interação molecular entre a superfície dos nanotubos e o material de mudança de fase pode mudar a capacidade de armazenamento de energia do sistema.

O material de mudança de fase usado foi cera de parafina, e as tres nanopartículas diferentes usadas para preparar os compostos foram nanotubos de carbono simples (SWCNTs), nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs) e nanofibras de carbono (CNFs), com diferentes diâmetros. O calor de fusão foi medido

para frações volumétricas desde 0,1 % até 1 % para cada tipo de nanopartícula (Shaikh et al., 2008).

A maior percentagem de aumento de calor de fusão foi obtida no composto parafina/nanotubos de carbono simples, sendo o seu valor de 13 %, aproximadamente. Ver na tabela 14 todas as amostras e respetivas percentagens de aumento de calor latente.

Tabela 9: Percentagem de aumento de calor latente de cada amostra (Shaikh et al., 2008).

Amostra	Calor latente (J/kg)	Aumento (%)
Casca de parafina 100 (pura)	156300	-
Casca de parafina com SWCNT 1 nm (0,1 %)	168200	7,62
Casca de parafina com SWCNT 1 nm (0,4 %)	170600	9,12
Casca de parafina com SWCNT 1 nm (0,7 %)	174600	11,72
Casca de parafina com SWCNT 1 nm (1 %)	176600	12,98
Casca de parafina com MWCNT 10 nm (0,1 %)	165200	5,69
Casca de parafina com MWCNT 10 nm (0,4 %)	168000	7,48
Casca de parafina com MWCNT 10 nm (0,7 %)	170900	9,36
Casca de parafina com MWCNT 10 nm (1 %)	172100	10,08
Casca de parafina com CNF 100 nm (0,1 %)	161 700	3,47
Casca de parafina com CNF 100 nm (0,4 %)	163100	4,34
Casca de parafina com CNF 100 nm (0,7 %)	165600	5,93
Casca de parafina com CNF 100 nm (1 %)	166900	6,80

Material de mudança de fase composto parafina/matriz de grafite porosa

Um composto de parafina com grafite natural expandida compactada (PCM/CENG) de alta condutividade foi estudado e caracterizado por apresentar alta condutividade térmica a parafina é mantida por ação das forças de capilaridade dentro dos poros disponíveis da matriz de grafite porosa expandida, levando a uma percentagem até 95 % em peso de parafina. A condutividade térmica do composto é igual à da matriz de grafite isolada, 4-70 W/mK, e apresenta a mesma anisotropia no que diz respeito ao eixo de compressão. A baixa condutividade térmica da parafina (0,24 W/mK) não afeta o desempenho do composto. Comparado com PCMs convencionais, no caso de nódulos ociosos de forma cilíndrica ou esférica, o composto

PCM/CENG conduziu a mais elevada e mais estável energia térmica, e a uma duração de mudança de fase melhor definida. A convecção natural através do PCM fundido é inibida pelas cavidades da matriz de grafite, no entanto, a sua elevada condutividade térmica compensa e supera de forma significativa este efeito (Py et al., 2001).

Material de mudança de fase composto parafina/SiO₂

No estudo que vai ser apresentado em seguida um novo material de mudança de fase micro encapsulado de parafina como núcleo e dióxido de silício, SiO₂, como invólucro, foi preparado *in situ* através da hidrólise interfacial de uma emulsão com policondensação de ortossilicato de tetraetilo (TEOS). Na figura 43 pode ver-se o diagrama esquemático da formação das micro cápsulas.

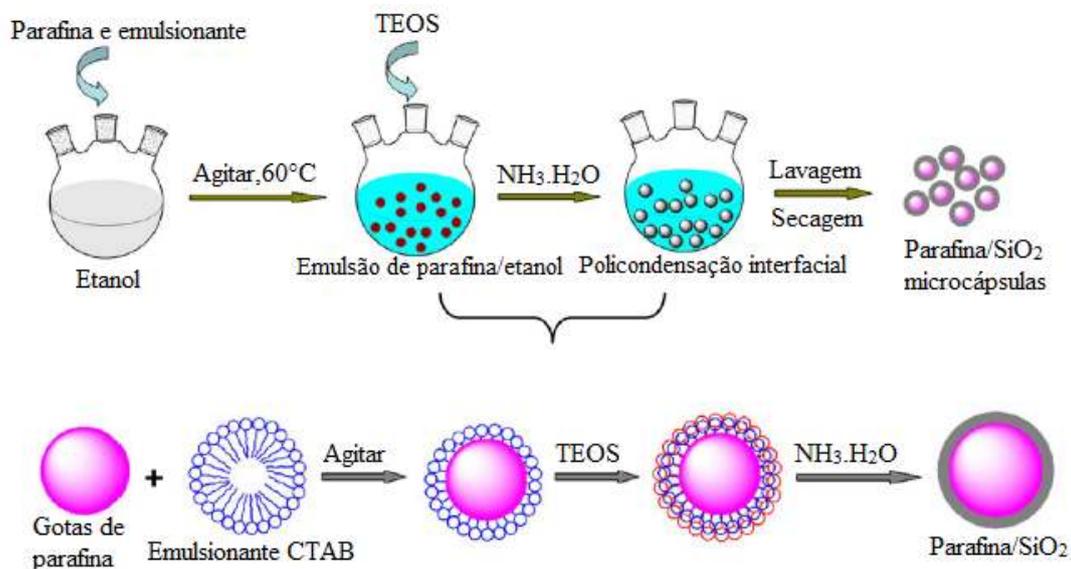


Figura 36: Diagrama esquemático da formação das micro cápsulas de parafina/SiO₂ (Li et al., 2013).

O objetivo da casca de dióxido de silício foi melhorar a estabilidade térmica dos compostos micro encapsulados. A temperatura de mudança de fase e o calor latente do composto foram determinados, tendo como valor 56,5 °C e 45,5 J/g, respetivamente. O composto com uma proporção de parafina de 37 % mantém a sua fase de transição depois de sujeito a 30 ciclos de fusão-solidificação, e não se observa nenhuma perda de parafina a 70°C durante 20 minutos.

O composto preparado tem elevada capacidade de armazenamento de calor e boa estabilidade térmica, sendo um potencial material a ser usado para armazenado energia térmica em aplicações práticas.

O método de preparação do composto de parafina/ SiO₂ micro encapsulado pode ser aproveitado para fabricar outros materiais de mudança de fase com diferentes composições de núcleos e cascas (Li et al., 2013).

5.3.2. Materiais não parafínicos de mudança de fase

Para além das parafinas existe um grande número de materiais de mudança de fase orgânicos com propriedades muito variadas. Ao contrário das parafinas que têm todas propriedades similares, cada material “não parafínico” revela ter propriedades únicas, as suas próprias propriedades, diferentes dos restantes. Esta versatilidade torna estes materiais potenciais candidatos para diversas aplicações de armazenamento.

No grupo dos materiais orgânicos não parafínicos incluem-se os ácidos gordos, os álcoois, os ésteres e os glicóis, embora normalmente sejam apenas subdivididos em ácidos gordos e outros não parafínicos. Na tabela 15, as propriedades de alguns materiais não parafínicos.

Tabela 10: Propriedades de alguns materiais não parafínicos (Lingayat e Suple, 2013)

Material	Ponto de Fusão (°C)	Calor Latente (kJ/kg)
Ácido fórmico	7,8	247
Glicerina	17,9	198,7
Metil Palmitato	29	205
Camphenilone	39	205
Brometo Docasyl	40	201
Caprylone	40	259
Fenol	41	120
Cianamida	44	209
Ácido Fenilpropanoico	48	118
Canfeno	50	238
Nitro Naftalina	56,7	103
Cera de abelha	61,8	177
Ácido glicólico	63	109
Ácido acrílico	68	115
Ácido fenilacético	76,7	102
Bromobenzoato de metilo	81	126
Catecol	104,3	207
Acetanilida	118,9	222

Este tipo de materiais orgânicos oferece as seguintes características:

- Muita variedade, o que possibilita ir-se ao encontro das temperaturas de mudança de fase apropriadas para aplicações mais específicas;
- Elevada capacidade de armazenamento de calor latente no processo de mudança de fase;

E tem como desvantagens:

- Baixa condutividade térmica;

- Estes materiais são inflamáveis, não devem ser expostos a altas temperaturas, chamas ou agentes oxidantes;
- Possível nível de toxicidade;
- Instabilidade a altas temperaturas;

Ácidos gordos

Os ácidos gordos são descritos pela fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ e são considerados bons materiais de mudança de fase. Os ácidos gordos têm valores de calor de fusão elevados quando comparados com as parafinas, apresentam congruência na fusão e solidificação e arrefecem sem sofrerem sobrearrefecimento. A maior desvantagem é o seu custo, duas a três vezes maior em relação às parafinas de grau técnico, seguida de serem ligeiramente corrosivos.

Estão tabelados abaixo, tabela 16, alguns ácidos gordos interessantes para aplicações de armazenamento de calor latente de baixa temperatura.

Tabela 11: Ponto de fusão e calor latente de fusão de alguns ácidos gordos (Sharma et al., 2009).

Material	Ponto de Fusão (°C)	Calor Latente (kJ/kg)	Grupo ^(a)
Ácido acético	16,7	184	I
Polietilenoglicol 600	20-25	146	I
Ácido cáprico	36	152	-
Ácido elaídico	47	218	I
Ácido láurico	49	178	II
Ácido pentadecanóico	52,5	178	-
Triestearina	56	191	I
Ácido mirístico	58	199	I
Ácido palmítico	55	163	I
Ácido esteárico	69,4	199	I
Acetamida	81	241	I
Fumarato de metilo	102	242	I

(a) Grupo: I, bastante promissor; II promissor; III, pouco promissor.

Foram testados diferentes ácidos gordos num gama de temperaturas de fusão entre 40-63 °C e de padrão industrial com 90-95 % de pureza e alguns materiais de contenção, para controlo de dois critérios importantes em ácidos gordos para utilização em sistemas de aquecimento solar térmico durante longos períodos de armazenamento de energia. São estes: a estabilidade térmica do material de mudança de fase e a compatibilidade de alguns metais com ácidos gordos.

Os materiais de contenção estudados nos testes de resistência à corrosão foram: aço inoxidável (SS 304L) com óxido de crómio (Cr_2O_3) como camada superficial; alumínio (Al) com camada superficial de óxido de alumínio (Al_2O_3); aço carbónico (Aço C20) e cobre (Cu).

Os ácidos gordos investigados revelaram boa estabilidade térmica em função do calor latente e da gama de temperatura de mudança de fase para utilizações em sistemas de armazenamento de energia térmica de meio-termo de duração. No entanto, para aplicações de longa duração, o ácido palmítico e mirístico são os mais adequados (tabela 17).

Tabela 12: Percentagem de calor latente perdida ao longo dos ciclos térmicos repetidos pelos diferentes ácidos gordos (Sari e Kaygusuz, 2003).

Número de ciclos	Ácido esteárico	Ácido palmítico	Ácido mirístico	Ácido láurico
40	8,7 %	11,3 %	5,7 %	16,5 %
410	9,6 %	12,2 %	6,9 %	25,9 %
700	24,5 %	14,3 %	10,7 %	33,1 %
910	31,9 %	17,8 %	17,1 %	37,2 %

No que diz respeito aos materiais de contenção concluiu-se que o aço inoxidável com óxido de cromo como superfície e o alumínio com camada superficial de óxido de alumínio são os mais compatíveis com os ácidos estudados, por serem os mais resistentes à corrosão. Facto referido anteriormente pode concluir-se na comparação qualitativa de efeitos de corrosão observados na superfície de cada um dos metais databela 18 (Sari e Kaygusuz, 2003; Sharma e Sagara, 2005; Sharma et al., 2009; Cao, 2010; Mendes et al., 2010).

Tabela 13: Efeitos de corrosão observados na superfície dos metais (Sari e Kaygusuz, 2003).

	Ácido esteárico	Ácido palmítico	Ácido mirístico	Ácido láurico
SS 304L	Resistente	Resistente	Resistente	Resistente
Aço C20	Resistente	Ligeiramente corroído	Ligeiramente corroído	Resistente
Al	Resistente	Resistente	Resistente	Resistente
Cu	Ligeiramente corroído	Ligeiramente corroído	Ligeiramente corroído	Ligeiramente corroído

5.4. Materiais de mudança de fase inorgânicos

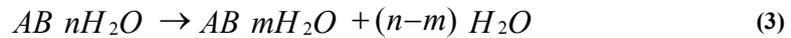
Os materiais de mudança de fase inorgânicos são classificados como sais hidratados ou metálicos.

5.4.1. Sais hidratados

Os sais hidratados são os mais antigos e mais estudados materiais de mudança de fase para aplicação em sistemas de armazenamento de calor latente. Os sais hidratados podem ser considerados como ligas de um sal inorgânico e água, formando um sólido cristalino de fórmula geral $AB \cdot nH_2O$, onde “AB” representa um sal inorgânico.

A transformação sólido-líquido dos destes sais é uma desidratação da hidratação do sal, sendo este processo termodinamicamente análogo à fusão e solidificação.

O sal hidratado normalmente funde dando origem a um sal hidratado com menos moléculas de água, de acordo com a equação (3):



ou à sua forma anidra, equação (4):



As propriedades mais atrativas dos sais hidratados são:

- Elevado calor latente de fusão por unidade de volume;
- Condutividade térmica relativamente alta, pode atingir pelo menos o dobro do valor da condutividade térmica das parafinas;
- Pequena variação de volume na fusão;
- Isentos de risco de incêndio;
- Temperaturas de mudança de fase apropriadas devido às propriedades que apresentam;
- São compatíveis com plásticos;
- Levemente tóxicos;
- Rentabilidade para aplicação em edifícios.

Há três tipos de comportamentos que os sais podem adotar no processo de fusão: congruente, semicongruente ou incongruente:

- 1) Fusão congruente ocorre quando o sal anidro é completamente solúvel na água de hidratação à temperatura de fusão.
- 2) Na fusão semicongruente a fase sólida e a líquida em equilíbrio durante a fase de transição apresentam uma composição de fusão diferente mediante conversão do hidrato num material menos hidratado através da perda de água.
- 3) Fusão incongruente ocorre quando o sal não é totalmente solúvel na sua água de hidratação à temperatura de fusão.

O maior problema no uso de sais hidratados como materiais de mudança de fase reside no facto destes fundirem de forma incongruente. Se as n moles de água hidratada não forem suficientes para dissolver uma mole de sal, a solução resultante permanece supersaturada à temperatura de fusão. O sal sólido, detentor de maior densidade, deposita-se no fundo do recipiente e fica indisponível para intervir no processo inverso de arrefecimento. Isto resulta numa perda de reversibilidade do processo fusão-solidificação do sal hidratado em cada ciclo de carga-descarga. Para reverter este problema podem ser tomadas as seguintes precauções:

- Agitação mecânica;
- Macro ou micro encapsulamento do material de mudança de fase, para diminuir a separação e sedimentação de fases;
- Dispositivos de armazenamento rotacionais;

- Adição de um agente espessante que impeça a deposição do sal sólido mantendo-o em suspensão;
- Utilização de métodos químicos para tornar os materiais congruentes;
- Adicionar excesso de água para dissolver completamente o sal sólido.

Outro problema importante é o risco de sobrearrefecimento. À temperatura de fusão a taxa de nucleação é muito baixa. Para atingir uma taxa considerável a solução tem que ser sobre arrefecida, o origina uma temperatura de descarga muito mais baixa do que a temperatura de fusão. As soluções passam por:

- Adição de agentes que ajudam na formação núcleos de cristalização;
- Manter alguns cristais numa zona mais fria para servirem de núcleos de cristalização.

Por último, pode acontecer a formação espontânea de sais menos hidratados durante o processo de descarga. A adição de químicos pode prevenir a nucleação de sais mais desidratados através do aumento da solubilidade destes relativamente aos mais hidratados.

Para superar o problema da separação do sal e do sobrearrefecimento dos sais hidratados foi sugerida por alguns cientistas um cilindro de rolamento como sistema de armazenamento de calor. O sistema proposto consiste num recipiente cilíndrico assentado horizontalmente com dois conjuntos de rolos. Com rotações baixas, da ordem dos 3 rpm, obter-se-ia movimento suficiente do conteúdo sólido, para criar equilíbrio químico e térmico e para prevenir a nucleação dos cristais nas paredes.

As relevâncias deste método são listadas de seguida:

- Mudança de fase completa;
- Libertação de calor latente na gama dos 90-100 % do valor teórico de calor latente;
- Capacidade de repetir mais de 200 ciclos;
- Taxa interna de transferência de calor elevada;
- O arrefecimento ocorre uniformemente.

Esta tecnologia foi testada pela General Electric e assegurava baixos custos e compactação suficiente para se ajustar convenientemente na cave da maioria das casas e edifícios.

O aparelho cilíndrico de rolamento foi projetado para acondicionar qualquer material de mudança de fase com elevado calor latente de fusão. A inovação proveniente da empresa General Electric focou-se no sulfato de sódio decahidratado, sendo este um dos mais apreciados entre as substâncias de armazenamento de calor latente.

Os dispositivos de armazenamento primários com sal hidratado como material de mudança de fase impediam a solidificação completa do mesmo após cinco ou dez ciclos de congelamento-descongelamento provocando o decréscimo da capacidade de armazenar calor dos materiais, além disso sofriam uma deposição de problemático de sal nas paredes do recipiente durante o ciclo de congelamento, que atuava como isolamento e diminuía a transferência de calor para o exterior do reservatório.

O dispositivo tubular fino denominado *nucleator* tem um papel muito importante na transição líquido-sólido. É introduzido através de uma das extremidades do vaso rotativo, e contém sementes do sal hidratado para garantir que se inicia o processo de

crystalização se o sal líquido descer abaixo da sua temperatura de congelamento (Dimensions, 1978; Sharma e Sagara, 2005; Sharma et al., 2009; Cao, 2010; Mendes et al., 2010; Portaspana e Jennifer, 2012).

Na tabela 19 estão apresentadas as propriedades físicas de alguns sais hidratados.

Tabela 14: Temperatura de fusão e calor latente dos sais hidratados (Rathod e Banerjee, 2013).

PCMs	Ponto de fusão (°C)	Calor latente (J/g)	Ciclos térmicos
Cloreto de cálcio hexahidratado (CaCl ₂ .6H ₂ O)	29,8	190,8	1000
	28	86	1000
	27	-	5650
	23,26	125,4	1000
Sal de Glauber (Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O)	32,4	238	320
	32	-	5650
Cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl ₂ .6H ₂ O)	111,5	155,11	500
	110,8	138	1000
Na ₂ SO ₄ .nH ₂ O	-	-	1000
Na ₂ SO ₄ .1/2NaCl.10H ₂ O	20	-	5650
NaOH.3.5H ₂ O	15	-	5650
Acetato de sódio trihidratado	58	230	500
	58	252	100
CCl ₃ F. 17H ₂ O	8,5	210	100

5.4.2. Metálicos

Esta categoria inclui metais de baixo ponto de fusão e metais eutéticos. No entanto este tipo de materiais ainda não foi considerado para tecnologias de materiais de mudança de fase devido ao seu excessivo peso. Apesar disso, têm uma característica que os distingue dos outros materiais de mudança de fase, a elevada condutividade térmica, apresentando ainda:

- Baixo calor latente de fusão;
- Alto calor de fusão por unidade de volume;
- Baixo calor específico;
- Pressão de vapor relativamente baixa.

Foi feito um estudo acerca dos materiais de mudança de fase metálicos onde o principal fator de interesse foi a grande difusividade térmica destes que elimina a necessidade de amplos permutadores de calor. Depois da análise de um gráfico

temperatura de fusão - calor de fusão, concluiu-se que o melhor candidato a material metálico de mudança de fase é a liga eutética de alumínio-silício, AlSi_{12} , de calor de fusão 560 kJ/kg e ponto de fusão 576 °C.

As ligas de alumínio-silício demonstraram-se relativamente estáveis após múltiplos ciclos de aquecimento-arrefecimento, do que se conclui que uma composição eutética cuidada e uma taxa de arrefecimento controlada melhoram a estabilidade do processo.

Para usar esta liga ou outra como PCM, é necessário um fluido de transferência de calor apropriado para o circuito primário de transferência de calor do ciclo de geração de energia. As propriedades de que o fluido deve ser portador:

- Ponto de fusão abaixo da temperatura noturna típica para um local de captura de energia solar por concentradores;
- Valor de calor específico razoável;
- Baixa pressão de vapor.

O NaK foi identificado como sendo o fluido ideal pelas suas excelentes propriedades a elevadas temperaturas de transferência de calor, no entanto, é muito reativo com a água, o que limita a sua aplicabilidade. Para contrariar tal limitação usa-se o AlSi_{12} para isolar termicamente o circuito primário de NaK dos tubos de transferência de calor do vapor de água. A figura 44 representa um corte transversal do recipiente para ilustrar o conceito.

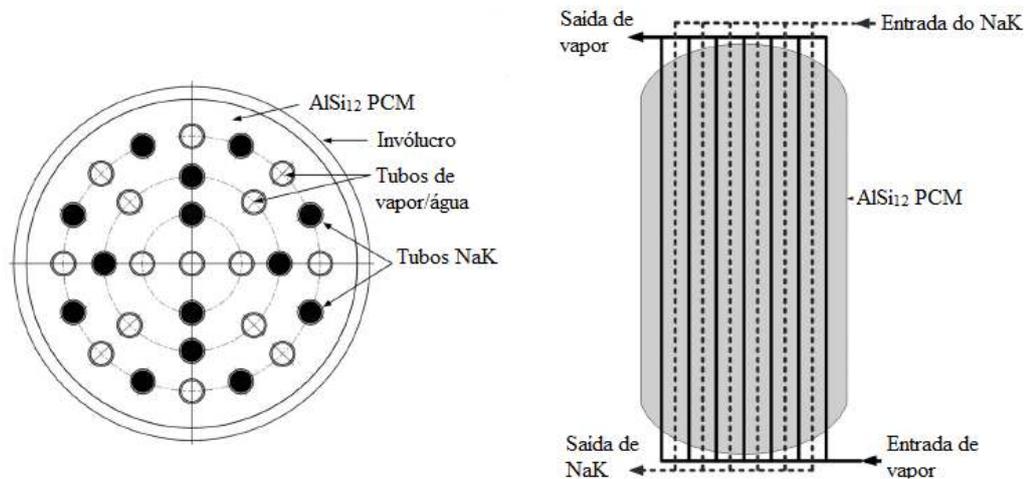


Figura 37: Corte transversal do recipiente de armazenamento para demonstração do conceito (Kotzé et al., 2013).

O NaK é inicialmente bombeado no circuito primário de transferência de calor onde é aquecido no recetor da fonte solar, por exemplo coletores solares, posteriormente segue pelo interior dos tanques de armazenamento térmico, onde transfere a energia para a liga de alumínio-silício a 576 °C. As tubagens onde circulam o vapor e a água arrefecem AlSi_{12} fundido, e o vapor sobreaquecido formado a partir do arrefecimento deste metal pode ser usado para acionar turbinas.

Concluiu-se que os materiais de mudança de fase metálicos oferecem potenciais vantagens como permitir o uso de ciclos termodinâmico de alto rendimento térmico, redução dos custos associados aos materiais, e elevadas taxas de carga e descarga.

Uma análise mais detalhada esclarecerá sobre a viabilidade económica deste projeto, e a investigação de um sistema similar com diferentes materiais metálicos poderá alcançar melhores resultados. Vastas pesquisas com vista à otimização destes sistemas estão a decorrer (Sharma et al., 2009; Portaspana e Jennifer, 2012; Kotzé et al., 2013).

5.5. Eutéticos

Um eutético é um material caracterizado por ter um baixo ponto de fusão e é composto por um ou mais componentes, que fundem e solidificam congruentemente formando uma mistura de cristais dos componentes durante a cristalização. Os componentes podem ser orgânicos ou inorgânicos, classificando-se em três grupos como tinha sido referido anteriormente: eutéticos orgânico-orgânico, eutéticos orgânico-inorgânico e eutéticos inorgânico-inorgânico. Todos eutéticos fundem e solidificam quase sempre sem separação de fase por solidificarem em misturas íntimas de cristais, deixando pequena oportunidade aos componentes para se desagregarem. Na fusão ambos componentes liquidificam simultaneamente sem separação (Sharma e Sagara, 2005; Sharma et al., 2009; Cao, 2010).

Podem observar-se na tabela 20 alguns eutéticos orgânicos e inorgânicos e respetivas propriedades.

Tabela 15: Alguns eutéticos orgânicos e inorgânicos e respectivas propriedades (Mendes et al., 2010; Rathod e Banerjee, 2013).

Eutéticos	Compostos	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (kJ/kg)
	Alumén de amónio (15 %) + nitrato de amónio (85 %)	53	170
	Estearato de butilo (49 % peso) + palmitato de butilo (48 % peso) + outro (3 % em peso)	17	138
	Ácido cáprico (65 % mol) + ácido láurico (35 % mol)	13	116,76
	Ácido cáprico (83 % em peso) + ácido estearato (17 % em peso)	24,68	178,64
	Ácido láurico (75,5 % em peso) + ácido estearato (24,5 % em peso)	37	182,7
	Ácido láurico (77,05 % em peso) + ácido palmítico (22,95 % em peso)	33,09	150,6
	Estearato de metilo (86 % em peso) + palmitato de metilo (14 % em peso)	23,9	220
Orgânicos	Estearato de metilo (91 % em peso) + palmitato de cetilo (9 % em peso)	28,2	189
	Estearato de metilo (91 % em peso) + estearato de cetilo (9 % em peso)	22,2	180
	Ácido mirístico (58 % em peso) + ácido palmítico (42 % em peso)	42,6	169,7
	Ácido mirístico (64 % em peso) + ácido estearato (36 % em peso)	44,1	182,4
	Ácido mirístico + glicerol	31,96	154,3
	Ácido palmítico (64,2 % em peso) + ácido estearato (35,8 % em peso)	52,3	181,7
	Ácido palmítico + glicerol	58,5	185,9
	Ácido estearato + glicerol	63,45	149,4
Inorgânicos	CaCl ₂ .6H ₂ O (80 % mol) + CaBr ₂ .6H ₂ O (20 % mol)	20	117
	CaCl ₂ .6H ₂ O (93 % em peso) + Ca (NO ₃) ₂ .4H ₂ O (5 % em peso) + Mg(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O (2 % em peso)	24	125
	CaCl ₂ .6H ₂ O (96 % em peso) + KNO ₃ (2 % em peso) + KBr (2 % em peso)	23	138
	CaCl ₂ .6H ₂ O (96 % em peso) + NH ₄ NO ₃ (2 % em peso) + NH ₄ Br (2 %)	20	141
	NaCH ₃ COO.3H ₂ O (90 % em peso) + NaBr.2H ₂ O (10 % em peso)	51	175
	NaCH ₃ COO.3H ₂ O (85 % em peso) + NaHCOO.3H ₂ O (15 % em peso)	49	170
	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (93 % em peso) + MgCl ₂ .6H ₂ O (7 % em peso)	78	152,4

5.5.1. Eutéticos orgânicos

Os eutéticos orgânicos são a mistura de componentes orgânicos, compostos formados por cadeias de carbono. Investigações feitas revelaram alguns eutéticos orgânicos portadores de temperaturas de mudança de fase adaptáveis para armazenamento de energia de baixa temperatura.

O estearato de butilo é uma mistura de 49 % de estearato de butilo e 48 % de palmitato de butilo. Uma placa de 21-22 % de estearato de butilo incorporado em gesso pode ser usada como armazenamento de energia em edifícios. A temperatura de fusão, 17 °C e a temperatura de refrigeração, 21 °C, do estearato de butilo mantêm-se após incorporação na placa.

O eutético de nitrato de alumínio de amônio funde aos 53 °C e solidifica aos 48 °C. Ao fim de 1100 ciclos, a entalpia apenas diminui 5 % do seu valor inicial.

As misturas de ácido láurico-ácido esteárico (75 % - 24,5 %), ácido mirístico-ácido palmítico (58 % - 42 %) e ácido palmítico-ácido esteárico (64,2 % - 35,8 %), quando submetidos a 360 ciclos sofrem apenas variações mínimas razoáveis de ponto de fusão e calor latente de fusão, à medida que o número de ciclos aumenta. As misturas eutéticas, de ácidos gordos, referidas podem ser usadas em aplicações de armazenamento de energia térmica solar passiva, oferecendo fiabilidade térmica no que diz respeito ao ciclo térmico durante 1 ano de período de utilização.

Posteriormente, combinando estes ácidos de outras formas para formar eutéticos atingiram-se melhores resultados, como boas propriedades térmicas e fiabilidade durante um período de 4 anos de armazenamento, o que corresponde a 1460 ciclos.

Uma mistura eutética de ácido cáprico-ácido mirístico (73,5 % - 26,5 %) como material de mudança de fase confinada em perlite porosa expandida com fração mássica de 55 % apresenta uma forma estável, sem infiltração do PCM no composto. A sua prestação ao longo de 5000 ciclos é muito boa. Tem potencial para ser utilizada como material de construção de alto rendimento.

As capacidades de armazenamento de calor latente de ésteres de ácidos gordos com glicerol têm boa estabilidade térmica em termos de propriedades ao fim de 1000 ciclos térmicos sem degradação visível da estrutura química. Por Sari et al. (2010), os PCMs sintetizados têm bom equilíbrio térmico durante um longo período de utilização.

Zuo et al. (2011) conduziu ciclos térmicos acelerados com objetivo de determinar o desempenho térmico do sistema binário de ácido cáprico l-dodecanol para averiguar a possibilidade da sua utilização como material de armazenamento de frio para ar condicionado. O resultado do estudo foi assertivo (Rathod e Banerjee, 2013).

5.5.2. Eutéticos inorgânicos

Os eutéticos inorgânicos são a mistura de compostos inorgânicos, são também conhecidos como eutéticos com base em sais pois a maior parte dos eutéticos inorgânicos são feitos a partir de sais hidratados. A estabilidade térmica de alguns eutéticos será discutida de seguida.

As misturas de $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 % em peso) ou $\text{NaHCOO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15 % em peso) são muito estável durante 1000 ciclos térmicos e não apresentam separação de fase.

Os eutéticos constituídos por $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com sais hidratados ou nitratos anidros são adequados para a finalidade de efeito de estufa. Com o fluoreto de bário utilizado como agente de nucleação, não se encontra nenhuma degradação do ponto de fusão e do calor de fusão nestas misturas após 1000 ciclos.

Nagaro et al. (2003) com objetivo de utilizarem os resíduos urbanos provenientes dos sistemas e cogeração, que normalmente surgem com temperaturas entre os 60-100 °C, investigaram um PCM com temperatura de fusão no intervalo pretendido. A temperatura de fusão do nitrato de magnésio hexahidratado é de aproximadamente 90 °C, mas com uma adição de 5-10 % de cloreto de magnésio hexahidratado baixa para 60 °C sem redução do calor latente de fusão, o que o torna bom candidato para esta aplicação. Ademais, este material tem um custo competitivo quando comparado com outros PCMs na mesma gama de temperaturas de fusão, e estabilidade térmica durante pelo menos 1000 ciclos (Rathod e Banerjee, 2013).

5.6. Técnicas de incorporação dos materiais de mudança de fase nos materiais

Os métodos que irão ser expostos nos próximos subcapítulos são os mais conhecidos: incorporação direta, imersão e encapsulamento. Os mais promissores são os métodos de encapsulamento, mais concretamente o *micro encapsulamento*, o qual será averiguado com mais pormenor.

5.6.1. Incorporação direta

É o método mais simples no qual o material de mudança de fase é diretamente adicionado aos materiais durante a sua produção. Não é necessário equipamento extra para esta técnica, no entanto perdas e incompatibilidade com os materiais são os maiores problemas (Zhou et al., 2012).

5.6.2. Imersão

Esta é uma tecnologia na qual o processo de incorporação é feito mergulhando o material num banho de material de mudança de fase fundido, o material absorve o material de mudança de fase pelos seus poros internos com ajuda da elevação capilar. Problema deste método é não ser bom para utilizações de longa duração.

Apesar de terem processos de operação diferentes a incorporação direta e a imersão são ambos métodos convencionais de inserção direta de materiais de mudança de fase nos materiais de construção das aplicações (Zhou et al., 2012).

5.6.3. Encapsulamento

1) Macro encapsulamento

É o tipo de recipiente mais comum, pode ser uma bolsa, uma caixa cilíndrica, tubos, esferas ou painéis. Função principal é prevenir o contacto entre o material de mudança de fase e o líquido, se para além disso o recipiente for rígido suficiente, o encapsulamento acrescenta estabilidade mecânica. Como desvantagens apresenta baixa condutividade térmica, tendência para solidificação nos cantos e difícil integração em materiais de construção. A empresa RUBITHERM fabricou uns painéis de materiais de mudança de fase denominados *módulos CSM* feitos em alumínio com um revestimento anticorrosão muito eficiente, apresentados na figura 36. Na figura 37 podem observar-se as bolsas de PCM, outro tipo de macro encapsulamento.

O macro encapsulamento de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em recipientes de plástico são promissores para sistemas de aquecimento que usam ar como meio de transferência de calor (Sciuto, 2012; Zhou et al., 2012).

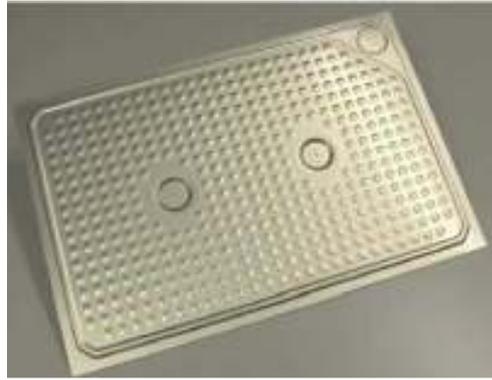


Figura 38: Painel CSM onde está contido o material de mudança de fase (Zhou et al., 2012).



Figura 39: Bolsas de PCM (Sciuto, 2012).

2) Micro encapsulamento

Consiste no encapsulamento de materiais de mudança de fase em partículas de diâmetro 1-1000 μm com casca sólida. Nesta tecnologia as partículas estão dentro de um filme polimérico fino, selado e com grande peso molecular, mantendo assim a sua forma. A grande vantagem das microcápsulas é o aumento da razão superfície-volume $\frac{S}{V}$ que é crucial para o mecanismo de transferência de calor. A exploração da técnica de micro encapsulamento pode originar melhorias em termos de estabilidade dos ciclos, reduzindo a reatividade dos PCMs com o ambiente exterior, da redução segregação de fases e de controlo da variação do volume do material de armazenamento enquanto se dá a mudança de fase. O maior inconveniente é o aumento da possibilidade de sobrearrefecimento. É muito mais fácil incorporar os materiais de mudança de fase micro encapsulados dentro dos materiais de construção convencionais.

As parafinas micro encapsuladas quando testadas termicamente revelaram manter inalteráveis a sua geometria e capacidade calorífica após 1000 ciclos. Outros investigadores contrapuseram com a hipótese de que materiais de mudança de fase incorporados, por exemplo, em estruturas de edifícios, podiam afetar a resistência mecânica da mesma estrutura. Posteriormente, dois cubos de betão com o mesmo tamanho e forma, um com PCMs micro encapsulados incorporados e o segundo sem PCMs, foram projetados para estudar a possibilidade da utilização de materiais de mudança de fase para conservação de energia, sem perdas significativas de resistência mecânica das estruturas de betão. Os resultados obtidos foram de acordo com os

requerimentos da estrutura e portanto, positivos. No entanto, estas aplicações necessitam de desenvolvimento e pesquisa futura com objetivo de progredir na segurança, como por exemplo na capacidade de retardamento de fogo.

Ao contrário de outros tipos de produtos contidos em microcápsulas como meio de libertação controlada dessas substâncias, no caso dos PCMs, pretende-se que este material se mantenha no interior da microcápsula em condições normais de manuseamento e que apenas interaja indiretamente com o ambiente envolvente. Um dos métodos mais típicos para micro encapsular PCM é a dispersão de gotas de PCM numa solução aquosa e a formação de paredes de polímero à volta das gotículas suspensas, usando técnicas como coacervação, a policondensação interfacial e outros processos de polimerização *in-situ*. A cápsula, por sua vez, pode ser fabricada em diversos materiais, entre eles, poliureia, poliuretano, polimetilmetaacrilato, polivinilacetato, poliestireno ou resinas de ureia-formaldeído, melamina-formaldeído ou gelatina-formaldeído.

Os processos *in-situ* permitem a obtenção de microcápsulas com paredes mais rígidas e resistentes. O processo de micro encapsulação de PCM através da policondensação interfacial consiste na utilização de resinas de melamina, nomeadamente melamina-formaldeído, como pré-polímero que dará origem à parede da microcápsula. Neste processo, um óleo é emulsionado em água usando polímeros solúveis e agitadores de elevada rotação que originam uma emulsão estável contendo gotículas de óleo do tamanho desejado. Uma resina de melamina é adicionada à emulsão. Devido ao pH ácido da emulsão é iniciado o processo de polimerização o qual conduz à reticulação da resina que polimeriza na interface entre as gotículas de óleo e a fase aquosa, e à medida que vai reticulando conduz à formação da parede polimérica em redor das gotículas de óleo.

A “National Gypsum” produziu um tipo de painéis de nome *National Gypsum ThermalCORE Panel*, com o material de mudança de fase Micronal, da BASF, figura 38.



Figura 40: Parede-seca de mudança de fase ThermalCORE (Zhou et al., 2012).

O micro encapsulamento de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em resina poliéster é um sucesso, e estão a ser estudados em aplicações de painéis para pavimentos e paredes.

Um novo material para armazenamento de baixa temperatura foi desenvolvido. Este contém água como material de mudança de fase dentro de uma rede tridimensional de poliacrilamida, ver na figura 39. O produto final é um material facilmente adaptável que não necessita de reservatório nem revestimento e que pode ser implementado diretamente. A potencialidade deste material de mudança de fase micro encapsulado para utilização nas várias aplicações térmicas está limitada pelo seu custo.

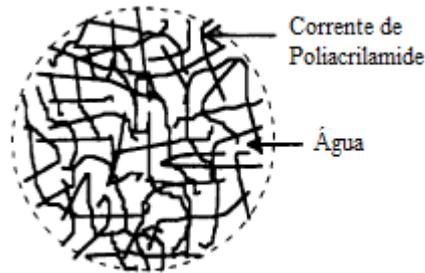


Figura 41: Rede de poliacrilamida com água usada para armazenamento de mudança de fase de baixa temperatura (Farid et al., 2004).

No campo das misturas eutéticas, alumínio de amónio e nitrato de amónio, com rácio 1:1, formam um eutético com alguns problemas de separação de fase. Se lhe for adicionado 5 % de argila de atapulgite, previne-se a separação de fase. Este material de mudança de fase micro encapsulado numa esfera de polietileno de alta densidade tem um comportamento térmico imperturbável em cerca de 1100 ciclos de aquecimento-arrefecimento numa gama de temperaturas entre 25 e 65 °C, só após este número de ciclos é que há um decréscimo de 5 % da capacidade de armazenamento.

O encapsulamento de materiais de mudança de fase para utilização em aplicações de edifícios foi estudado e deve ter 50-80 % de material de mudança de fase, com 45-10 % de matriz de poliéster insaturado e 5-10 % de água. A polimerização dos materiais de mudança de fase também foi testada para outras aplicações, como isolamento para uso em roupas e artigos para quarto, como cobertores e roupa de cama.

As potencialidades destes materiais de mudança de fase micro encapsulados para utilização nas várias aplicações térmicas estão limitadas pelo seu custo. Ainda assim, muitos investigadores majoram a importância da performance do controlo térmico em muitas aplicações espaciais, admitindo que o desenvolvimento dos materiais de mudança de fase pode ser um marco para a tecnologia considerando o problema do preço irrelevante (Zalba et al., 2003; Farid et al., 2004; Sciuto, 2012; Zhou et al., 2012).

5.7. Comercialização

Hoje em dia já existem diversas empresas a produzir e comercializar materiais de mudança de fase de diferentes formas (micro e macro cápsulas, painéis, tanques, barras, etc.). Na tabela 7 estão listados alguns deles, com a respetiva designação comercial e propriedades.

Tabela 16: Designação comercial e características de alguns PCM (de Aguiar, 2009).

Fabricante	Designação comercial	PCM	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (kJ/kg)
Rubitherm GmBH	RT20	Parafina	22	172
	RT25		26	232
	RT26		25	131
	RT27		28	179
	RT30		28	206
	RT32		31	130
	Climator		Climsel C23	Sal hidratado
Climsel C24		24	216	
Climsel C32		32	212	
TEAP	TH 29	Sal hidratado	29	188
Mitsubishi Chemical	STL 27	Sal hidratado	27	213
Cristopia	S27	Sal hidratado	27	207
BASF	Micronal DS 5008	Parafina	23	110
	Micronal DS 5001		26	

Para além dos PCMs comercializados apresentados acima, existem também várias soluções construtivas já comercializadas, ajustadas à natureza do PCM e à sua utilização. De seguida vai ser exposto um conjunto de soluções com maior dinâmica de mercado, resultado de vários anos de investigação e de parceria entre diversas entidades de renome mundial, das quais se destacam: a BASF, a Maxit e o Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme na Alemanha.

5.7.1. Micronal PCM

O Micronal PCM da base BASF consiste em microcápsulas de PCM sintetizadas pelo processo de polimerização em emulsão e constituído por uma parede em polimetilmetacrilato e um núcleo de parafina. Resulta numa suspensão de microcápsulas em água, com dimensões entre 2-20 μm , que depois é seca por um processo designado “spray drying”, transformando-se num pó, constituído por partículas de microcápsulas aglomeradas, com as propriedades descritas na tabela 8.

Tabela 17: Propriedades do Micronal PCM (de Aguiar, 2009).

Propriedade	DS 5008 X	DS 5001 X
Conteúdo em sólidos (%)	99 ± 1	
pH	7,5 – 8,5 (400 g/l, 20°C)	7,5 – 8,5 (100 g/l, 20°C)
Massa volúmica (kg/m ³)	250-350	
Temperatura de fusão (°C)	23	26
Calor latente (kJ/kg)	110	
Temperatura de inflamação (°C)	230	500

5.7.2. Micronal PCM Smartboard

Placas de gesso com microcápsulas de PCM da BASF incorporada, tanto com DS 5008 X como com DS 5001 X. A figura 40 representa uma destas placas e a tabela 9 compila as suas propriedades.

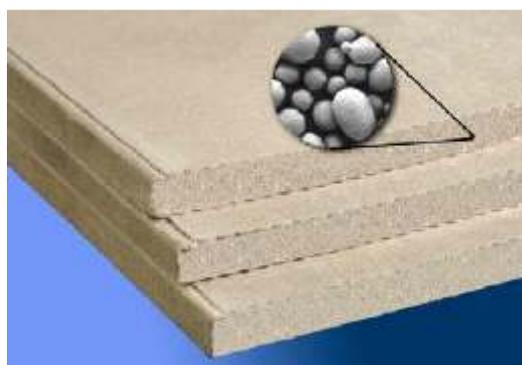


Figura 42: Aspeto das placas PCM Smartboard (de Aguiar, 2009).

Tabela 18: Caraterísticas do PCM Smartboard (de Aguiar, 2009).

Propriedade	Valor caraterístico
Dimensões (mm)	2000 × 1250 × 15
Densidade (kg/m ²)	12 ± 0,5
Conteúdo de PCM (kg/m ²)	3
Temperaturas de fusão (°C)	23/26
Calor latente (kg/m ²)	330 (100)
Calor específico (kJ/kgK)	1,2
Condutividade térmica (W/mK)	0,2

5.7.3. Maxit Clima 26

Este produto é constituído por uma massa à base de gesso com microcápsulas da BASF embebidas. É comercializado em sacos de 30 kg e ao preço de 81,90 €/saco. As propriedades deste material estão sintetizadas na tabela 10.

Tabela 19: Propriedades do Maxit Clima 26 (de Aguiar, 2009).

Propriedade	Valor característico
Densidade Aparente (kg/m ³)	640
Massa volúmica em pasta (kg/m ³)	1340
Conteúdo de PCM (%)	20
Temperatura de fusão (kg/m ²)	26
Calor latente (kJ/kg)	18
Água de amassadura (%)	64
Rendimento da massa (kg/m ²) (15mm)	13
Resistência à flexão (MPa) (28 dias)	0,7
Resistência à compressão (MPa) (28 dias)	1,6

5.7.4. CelBloc Plus

A empresa denominada H+H Celcon produz estes materiais. São blocos de betão leves com Micronal PCM da BASF incorporado. A figura 41 ilustra o aspeto destes blocos.



Figura 43: Aspeto dos CelBloc Plus (de Aguiar, 2009).

5.7.5. Sistema Ilkatherm

Este sistema utiliza o conceito de painéis em tetos falsos para arrefecimento, é uma parceria entre a ILKAZELL GmbH Zwickau, a BASF (PCM Smartboard) e a Elastogran (espumas e poliuretano). Os tipos de painéis disponíveis no mercado e as suas especificações estão descritos na tabela 11.

Tabela 20: Características do sistema ILKATHERM (de Aguiar, 2009).

Propriedade /painel	IT 75	IT 100	IT 80 PCM	IT 105 PCM
Dimensões	2600 × 625 × 75	2600 × 625 × 100	- × 625 × 80	- × 625 × 105
Densidade (kg/m ²)	24	25	26	28
Isolamento acústico (dB)	32	36	32	36
Condutividade térmica (W/m ² K)	0,39	0,28	0,39	0,28

Na figura 42 estão representados os diversos constituintes do sistema.



Figura 44: Representação do painel ILKATHERM para arrefecimento de tetos falsos e respetiva legenda (de Aguiar, 2009).

6. Aplicações dos PCMs

Hoje em dia são inúmeras as aplicações dos materiais de mudança de fase, desde a indústria têxtil, medicinal, eletrônica, espacial, automóvel, a construção, etc.

Na indústria têxtil, a introdução dos tecidos inteligentes foi revolucionária pelo conceito de conforto humano em que se baseiam.

No ramo automóvel, para além do conforto térmico conduziram à diminuição das emissões de gases prejudiciais pelo controlo mais estreito dos motores de combustão interna.

Como consequência dos progressos tecnológicos nos dispositivos eletrónicos, compactação dos pacotes e aumento das potências, em simultâneo, o problema da gestão térmica tornou-se mais crítico, e os PCMs foram distinguidos como potencial solução.

Na medicina, são considerados materiais promissores para diferentes aplicações, como conforto dos doentes, transporte de elementos, e até nas cirurgias, como protetores de saudável e deteção de proteínas malignas.

Uma das primeiras aplicações a ser estudada foi na construção de edifícios, estes materiais ganharam distinção em virtude da sua capacidade de armazenamento isotérmica. Neste setor foram estudadas inúmeras aplicações todas destinadas ao conforto térmico e redução de consumo energético no verão/inverno, nomeadamente na gestão da utilização de aquecedores/ar condicionado. Esta gestão pode ser feita pela incorporação de PCMs nas paredes, no pavimento ou tetos.

No próximo capítulo será abordado com mais pormenor, o estado evolutivo em que se encontra cada uma destas aplicações.

6.1. Tecidos inteligentes

A incorporação de materiais de mudança de fase em tecidos como revestimento ou encapsulamento para conceber tecidos inteligentes regulados termicamente é uma área de interesse dos investigadores. O conceito de conforto térmico, roupas para ambientes frios e cómodas, serão subtemas abordados de seguida.

A tecnologia de incorporação de microcápsulas de materiais de mudança de fase nas estruturas dos tecidos para melhorar a sua performance foi desenvolvida pelo programa de pesquisas da NASA nos anos 80, denominada *tecnologia Outlast*. Originalmente tinha como intenção proteger termicamente os fatos astronautas contra as flutuações extremas de temperatura no espaço, posteriormente a tecnologia foi alargada a variadas aplicações têxteis, como roupa de cama, vestuário, calçado, assentos, etc.

Os materiais de mudança de fase Outlast estão envolvidos e protegidos num invólucro polimérico, estas microcápsulas são chamadas *Thermocules*. As *Thermocules* podem ser integradas em tecidos e fibras e têm capacidade de absorver, armazenar e libertar calor excessivo, assim, qualquer produto Outlast pode regular continuamente o microclima da pele, ver sequência de figuras 45, 46, 47, 48 e 49.



Figura 45: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 1 (Outlast, 2006).

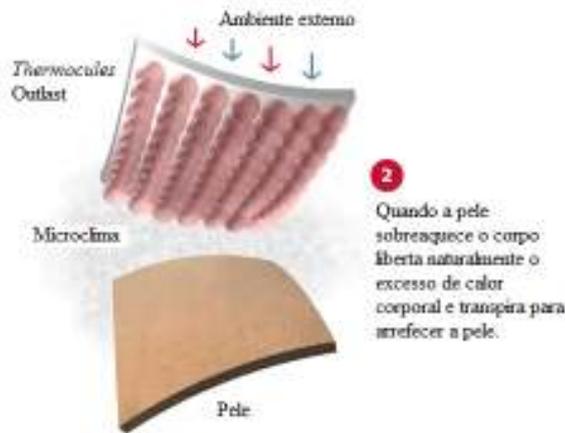


Figura 46: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 2 (Outlast, 2006).

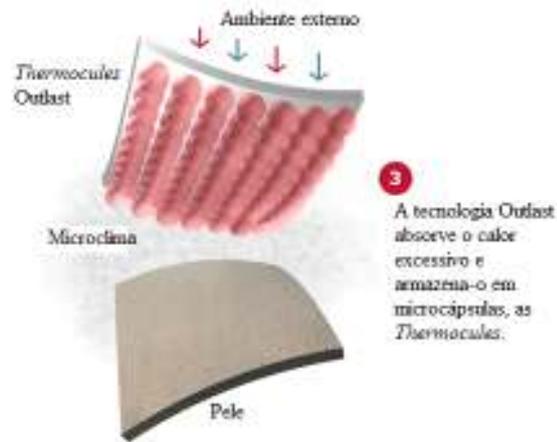


Figura 47: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 3 (Outlast, 2006).

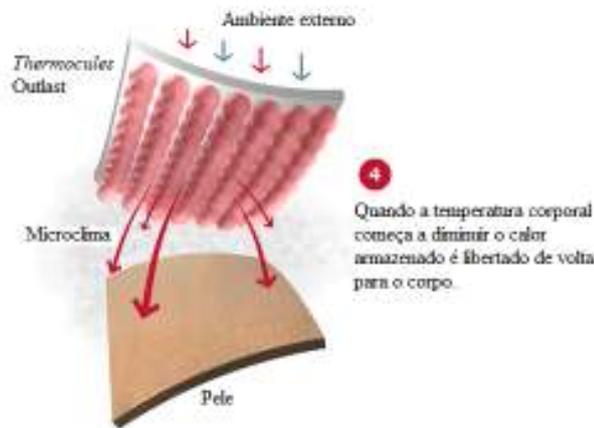


Figura 48: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 4 (Outlast, 2006).



Figura 49: Funcionamento da tecnologia Outlast, fase 5 (Outlast, 2006).

Os têxteis que contêm materiais de mudança de fase reagem instantaneamente às mudanças de temperatura ambiente e às temperaturas em diferentes áreas do corpo. Quando ocorre um aumento de temperatura, as microcápsulas do material de mudança de fase respondem com a absorção de calor e o armazenamento desta energia dá-se no material de mudança de fase fundido. Se a temperatura descer, as microcápsulas libertam a energia térmica acumulada e o material de mudança de fase solidifica novamente.

Como tinha sido referido anteriormente, as microcápsulas de PCM podem ser diretamente incorporadas nas fibras e nas espumas, ou aplicadas no tecido como revestimento, figura 50 e 51. Para aplicações em têxteis são apenas considerados materiais de mudança de fase sólido-líquido, e vice-versa.

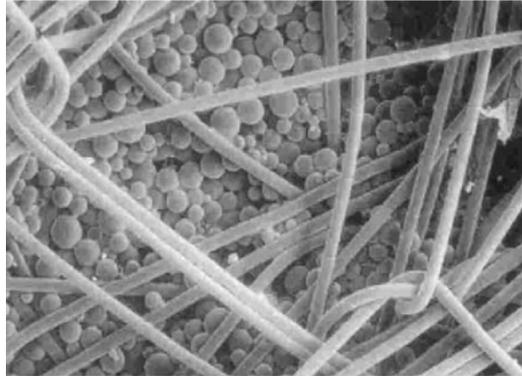


Figura 50: Superfície do tecido revestido com PCM (Nelson, 2002).

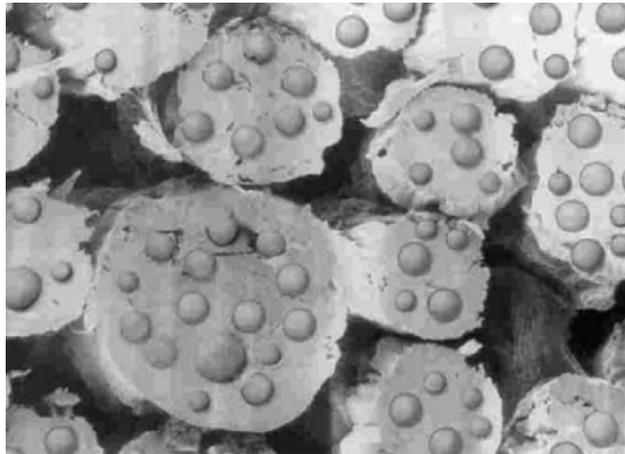


Figura 51: PCMs incorporados na fibra (Nelson, 2002).

As propriedades exigidas a um material de mudança de fase a utilizar num sistema de refrigeração de alto rendimento para aplicação específica no domínio têxteis são as seguintes:

- Ponto de fusão entre 15 e 35 °C;
- Elevado calor de fusão;
- Pequena diferença de temperatura entre ponto de fusão e de solidificação;
- Inócua para o ambiente;
- Baixa toxicidade e não inflamável;
- Estabilidade durante os ciclos fusão-solidificação;
- Boa condutividade térmica;
- Facilidade de acesso;
- Baixo custo.

Antes de aplicar os materiais de mudança de fase nas estruturas dos têxteis, estes devem ser encapsulados em pequenas esferas enquanto estão no estado líquido. A interação das estruturas têxteis com as microcápsulas de material de mudança de fase para aplicações de vestuário traz os seguintes benefícios:

- Efeito refrescante, causado pela absorção de calor do PCM;
- Efeito térmico, causado pela emissão de calor do PCM;
- Efeito termorregulador, causado pelos efeitos referidos acima, que são utilizados para manter a temperatura do substrato circundante aproximadamente constante;
- Efeito de barreira térmica ativo, resultante de ambos efeitos, térmico e refrescante, que regula, por exemplo, numa peça de roupa o fluxo de calor do corpo humano para o ambiente adotando-o às necessidades térmicas.

Os materiais de mudança de fase que tenham a sua temperatura de fusão no intervalo de temperaturas imediatamente abaixo e acima da temperatura corporal são os mais adequados para aplicação em têxteis. As fibras, os tecidos e as espumas com materiais de mudança de fase podem armazenar o calor que o corpo produz e libertá-lo de volta quando este precisar.

Revestimento, laminagem, acabamento, *melt spinning*, extrusão de fibra sintética, injeção, técnicas das espumas são os processos mais convenientes de incorporação de PCMs nas matrizes têxteis (Outlast, 2006; Mondal, 2008).

6.1.1. Aplicações

As aplicações dos têxteis de mudança de fase incluem vestuário, cobertores, área medicinal, isolamento, vestuário de proteção e muitos outros.

Vestuário de desporto

A partir das aplicações originais em fatos espaciais e luvas, os materiais de mudança de fase são hoje utilizados em produtos de consumo. Com objetivo de melhorar a performance térmica do vestuário utilizado em atividades desportivas, os tecidos com propriedades termorreguladoras são vastamente utilizadas. É necessário relacionar a quantidade de PCM aplicada na roupa de desporto com nível e duração da atividade onde se vai usar o vestuário.

Roupa desportiva deve estabelecer um balanço térmico entre o calor gerado pelo corpo e calor libertado para o ambiente aquando da prática do desporto. O calor não é normalmente expulso na quantidade ideal durante a prática de exercício, o que provoca o chamado aumento do stress térmico, daí o interesse dos materiais de mudança de fase.

Assim, durante a atividade física, quando o excesso de calor corporal gerado pelo utilitário aumenta, este é absorvido pelos materiais de mudança de fase encapsulados e depois libertado quando fundamental. Luvas de snowboard, roupa interior para ciclismo e corrida, escalada no gelo são algumas das aplicações dos PCMs em vestuário de desporto. Na figura 52 estão ilustrados os processos reativo e proactivo que acontecem na interação dos tecidos com a pele quando praticamos atividades físicas.

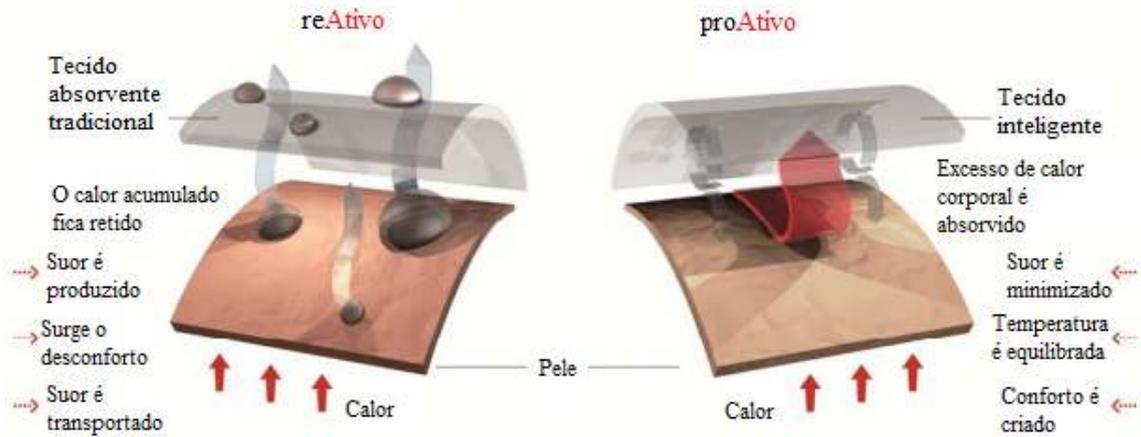


Figura 52: Ilustração do que acontece termicamente na pele quando praticamos atividades físicas (Outlast, 2003).

Roupa de cama e acessórios

Microcápsulas incorporadas em colchas, almofadas e colchões asseguram um controlo de temperatura na cama. Quando a temperatura corporal aumenta demasiado, a energia adicional é armazenada, se a temperatura do corpo cai, a energia armazenada é libertada e o corpo é mantido quente, assegurando-se assim um conforto contínuo.

Aplicações médicas

Durante a interação dos materiais de mudança de fase com o microclima que envolve o corpo humano, estes respondem a flutuações de temperatura causadas por mudanças de níveis de atividade e no ambiente externo. Por essa razão, os tecidos tratados com materiais de mudança de fase têm potencial para vestuário cirúrgico, material de pacientes, curativos e para produtos reguladores de temperatura utilizados nas unidades de cuidados intensivos. Os tecidos tratados com polietileno glicol podem ser proveitosos para aplicações médicas e higiênicas, onde as propriedades de transporte de líquido e antibacterianas são desejáveis em simultâneo, como por exemplo, gaze cirúrgica.

Sapatos e acessórios

As principais utilizações são em botas de ski, de montanhismo, de pilotos de corrida, etc. As parafinas contidas nas microcápsulas estão conectadas com uma gama de temperatura específica dependente do fim ao qual se destinam, por exemplo, aproximadamente 36 °C para capacetes de motas e 26 °C para luvas. Tecidos armazenadores de calor e termorreguladores podem absorver, armazenar, distribuir e libertar calor prevenindo diferenças drásticas na cabeça, no corpo, mãos e pés do utilizador. No caso das botas de ski, o material de mudança de fase absorve o excesso de calor gerado durante o movimento e devolve o calor armazenado para os pontos frios quando se os pés ficarem gelados, mantendo os pés sempre aconchegados.

Tan e Fok (2006) investigaram uma aplicação muito interessante dos PCMs, que diz respeito ao arrefecimento destes materiais quando incorporados em capacetes. Os

investigadores conceberam um sistema (ver figura 53) que mantivesse a cabeça do condutor em torno dos 30 °C, para este fim o material mais apropriado e portanto escolhido pelos autores foi um PCM com uma gama de temperaturas entre 18-38 °C e uma temperatura de fusão de 28 °C. Os resultados revelaram que deste modo é possível manter a cabeça à temperatura pretendida durante duas horas (Tan e Fok, 2006).

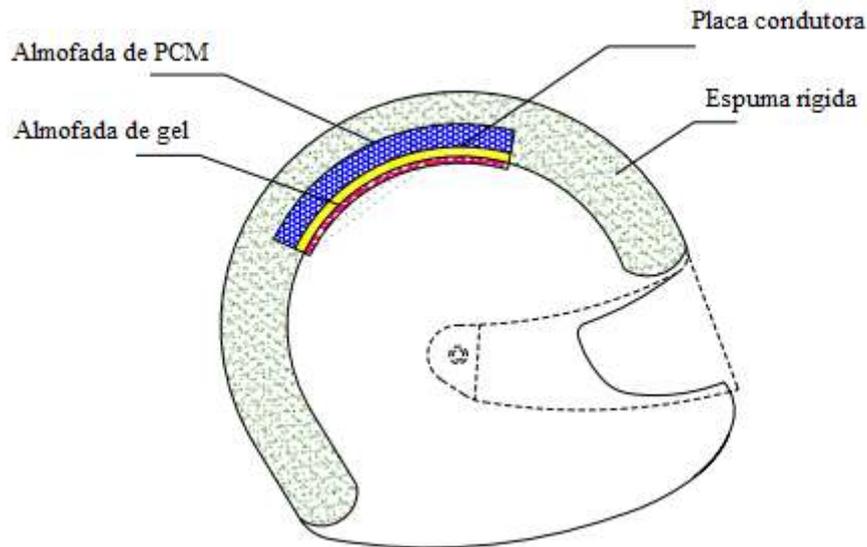


Figura 53: Representação esquemática do capacete incorporando PCM (Tan e Fok, 2006).

Automóveis

Os PCM são utilizados nos têxteis automóveis como revestimento dos bancos. Nas aplicações para interiores de automóveis são usadas parafinas devido à sua grande capacidade de armazenamento de calor, baixa toxicidade, corrosividade e higroscopia, baixo custo e responsabilidade para cumprir a gama de temperatura desejada. Tecidos com integração de PCM nos forros do teto e assentos fornecem controlo térmico superior (Outlast, 2006; Mondal, 2008).

6.2. Biomateriais e aplicações biomédicas

Para além do ramo têxtil medicinal referido anteriormente, outro exemplo é aplicação de ligas moleculares para proteção térmica de produtos biomédicos durante o seu transporte ou armazenamento, especialmente para proteção térmica de elementos sanguíneos.

O potencial de termorregulação dos materiais de mudança de fase para reduzir picos de temperatura durante a polimerização *in situ* dos PMMA para compostos de cimento ósseo foi investigado por De Santis (2006). A capacidade de regulação térmica da absorção e libertação de calor durante a mudança de fase do PMMA/PCM é de importância primária para cimentos ósseos injetados e a sua polimerização *in situ*.

As reações exotérmicas que originam aumentos significativos de temperatura do material injetado podem causar necrose do tecido hospedeiro circundante. Materiais de mudança de fase parafínicos micro encapsulados têm vindo a ser incorporados em

matrizes de PMMA para melhorar as suas capacidades termomecânicas. Os resultados apontam que a fase do material de mudança de fase tem um efeito desprezável na temperatura de transição vítrea da matriz PMMA, e que a capacidade de regulação térmica permite absorver ou libertar energia térmica acima de 30 J/s. A incorporação do PCM no cimento provoca um decréscimo do pico de temperatura desenvolvido durante a reação exotérmica.

A aplicação de materiais de mudança de fase de polietileno glicol com objetivo de diminuir a temperatura de pico de polimerização nos cimentos ósseos acrílicos foi estudada também e revelou ser um método que pode conseguir uma diminuição da temperatura mais alta de polimerização, de 67 °C até 45 °C, sem deterioração significativa das propriedades mecânicas do cimento.

Posteriormente foi apresentado um novo e interessante conceito por Lv et al. (2011) que propõem a proteção térmica do tecido saudável envolvente de um tumor durante a criocirurgia usando PCMs micro encapsulados. A energia pode ser absorvida por estes materiais portadores de elevado calor latente e baixa condutividade térmica, e desta maneira proteger os tecidos saudáveis (figura 54).

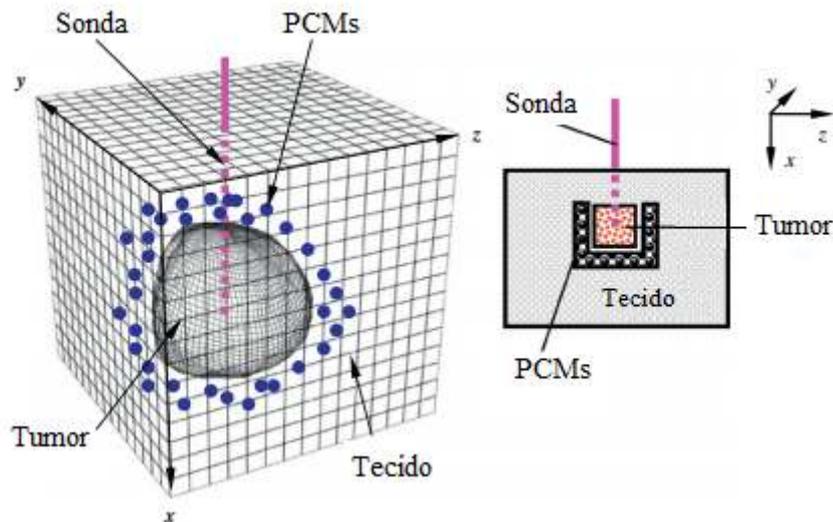


Figura 54: Esquema da proteção térmica com nanopartículas de PCM micro encapsuladas em tecido humano durante uma criocirurgia (Lv et al., 2011).

Os resultados teóricos demonstraram que o método sugerido pode maximizar a destruição de células cancerígenas dentro de um domínio espacialmente definido e simultaneamente minimizar os danos criados por arrefecimentos criogénicos do tecido saudável vizinho. Não incorporar diretamente os PCMs no tecido canceroso pode melhorar o rendimento da proteção.

Num outro estudo biomédico orientado por Wang et al. (2010) é descrita uma técnica de bio-sensorização térmica para alta sensibilidade e deteção seletiva de trombina usando nanopartículas de mudança de fase funcionalizadas com aptâmeros de RNA.

As nanopartículas índio com mudança de fase foram as utilizadas para este estudo e têm uma temperatura de fusão e de solidificação de 156 °C e 129 °C, respetivamente, e os aptâmeros de RNA foram escolhidos por terem alta especificidade para a ligação com a trombina.

Em suma, as nanopartículas de material de mudança de fase são alteradas com aptâmeros de RNA, e os substratos lisos (folha de alumínio) e substratos

nanoestruturados (série de nanopilares de silício) são também modificados com aptâmeros. A presença de trombina na solução conduz à fixação, por afinidade química, das nanopartículas modificadas com aptâmero nos substratos modificados com o mesmo. Desta ligação com a trombina resulta a imobilização das nanopartículas numa configuração do tipo sanduiche, onde estas podem ser facilmente lidas por uma calorimetria exploratória diferencial (DSC), figura 55. As mudanças de fase das nanopartículas de sólido para líquido são detetadas pela medição DSC do fluxo de calor durante a imobilização da trombina, que posteriormente é removida.

Sendo a leitura térmica imune às cores das substâncias (células sanguíneas) da amostra, a deteção pode ser feita diretamente no soro, na amostra sanguínea, onde a posição e a área de pico de fusão refletem a existência e concentração de trombina.

Esta técnica providencia uma deteção altamente sensível, específica e de baixo custo (Wang et al., 2010; Pielichowska e Pielichowski, 2014).

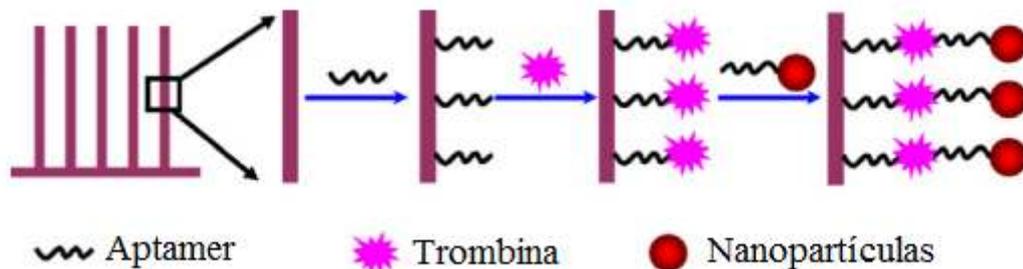


Figura 55: Deteção térmica de trombina utilizando nanopartículas de mudança de fase funcionalizadas com aptâmeros (Wang et al., 2010).

6.3. Aplicações eletrónicas

Os avanços tecnológicos dos dispositivos eletrónicos resultaram num aumento das funcionalidades e numa redução das formas, e na compressão de cada vez mais potência em pacotes cada vez mais pequenos. A gestão térmica surgiu como potencialidade crítica para a progressão dos dispositivos eletrónicos que normalmente não operam continuamente por longos períodos. Um sistema de refrigeração baseado em materiais de mudança de fase pode ser uma alternativa ideal.

Tan e Tso (2004) conduziram um estudo experimental de refrigeração de aparelhos eletrónicos portáteis como assistentes digitais pessoais (PDAs) e computadores utilizando uma unidade interna ajustada de armazenamento de calor preenchida com materiais de mudança de fase de *n*-eicosano, figura 56.

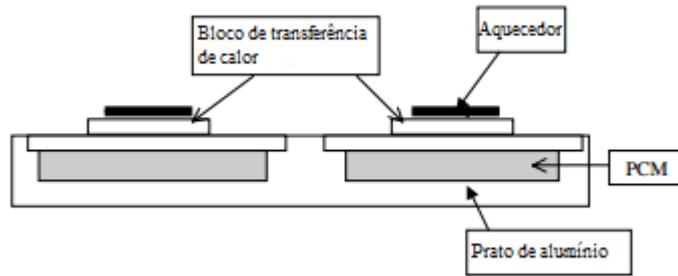


Figura 56: Unidade de armazenamento de calor onde está contido o PCM (Tan e Tso, 2004).

Foi demonstrado que o alto calor latente do *n*-eicosano na unidade absorve o calor dissipado pelos chips e consegue manter a temperatura do chip do PDA abaixo da temperatura de serviço permitida de 50 °C durante 2h de operação transitória.

Numa outra pesquisa foi preparado um material de mudança de fase composto de resposta térmica rápida de parafina incorporada em grafite expandida. Aplicando este composto a um dissipador de um dispositivo eletrônico melhora-se a performance na resistência ao choque a um elevado fluxo de calor e assegura-se melhor estabilidade e estabilidade de operação. Os resultados experimentais apresentados demonstram que os valores dos coeficientes de transferência de calor com o PCM podem chegar a ser três vezes maiores do que sem PCM (Tan e Tso, 2004; Pielichowska e Pielichowski, 2014).

Weng et al. (2011) descobriram que um tubo de calor com tricossane como material de mudança de fase contido num módulo de arrefecimento, como se pode ver na figura 57 e 58, para reduzir o consumo de energia do ventilador mais de 46 %, e diminuir a temperatura média do aquecedor 12,3 °C, comparativamente a um aparelho sem material de armazenamento de energia térmica.

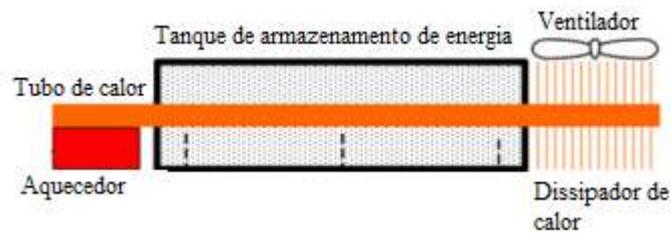


Figura 57: Sistema completo com módulo PCM-tubo de calor, aquecedor e ventilador (Weng et al., 2011).

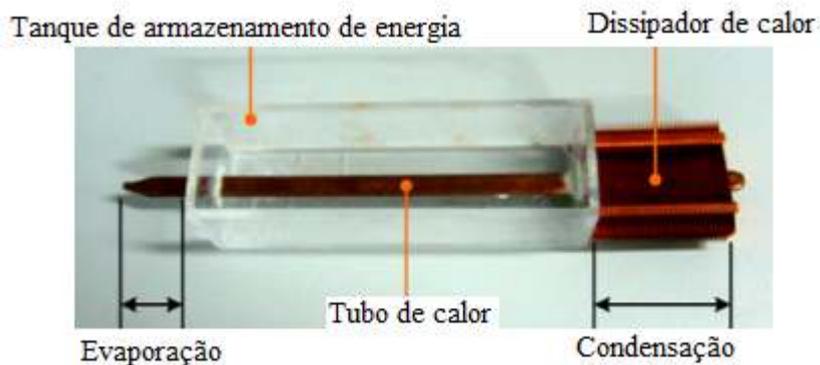


Figura 58: Módulo de refrigeração de mudança de fase (Weng et al., 2011).

O material composto para adaptação térmica é um género de material composto que requer condutividade térmica ou coeficiente de expansão térmica através da seleção e projeto dos seus componentes. Um desses materiais é a parafina integrada em grafite expandida. Um sistema experimental de refrigeração eletrónica baseado em materiais compostos de adaptação térmica foi construído. As variações de temperatura do chip simulador sob a condição de potência de entrada constante foram medidas neste sistema e no sistema tradicional de refrigeração para a investigação dos efeitos do material composto de adaptação térmica no arrefecimento eletrónico. Ao mesmo tempo, os impactos da quantidade de PCM foram também estudados. O sistema revelou ter melhor desempenho em comparação com o tradicional, com coeficientes de transferência de calor 1,25 a 1,3 vezes maiores. Também se descobriu que a dosagem de composto PCM tem um impacto positivo na performance do refrigerador eletrónico (Yin et al., 2010).

6.4. Aplicações automóveis

Na indústria automóvel os PCMs são utilizados para pré aquecer catalisadores, arrefecer o motor, melhorar o conforto térmico dos passageiros e nos motores de combustão interna, para reduzir as emissões na fase de arranque a frio.

6.4.1. Pré aquecimento dos catalisadores

O catalisador mais recente foi desenvolvido pelo National Renewable Energy Laboratory dos USA.

Um sistema de gestão de calor num catalisador composto por isolamento de vácuo e armazenamento de energia térmica com mudança de fase pode manter a temperatura do catalisador acima da sua temperatura de armazenamento por muitas horas, permitindo um mínimo de emissões na fase de arranque a frio.

O recurso a isolamento de vácuo reduz as perdas de calor pela casca do catalisador, e o fole metálico com pastilhas de cerâmica porosa, ver figura 59, reduz as perdas por radiação e condução da entrada para a saída.

Para além da redução das perdas, como tinha sido referido anteriormente, foi empregado material de mudança de fase para estimular a capacidade de armazenamento de calor do catalisador (Burch et al., 1996).

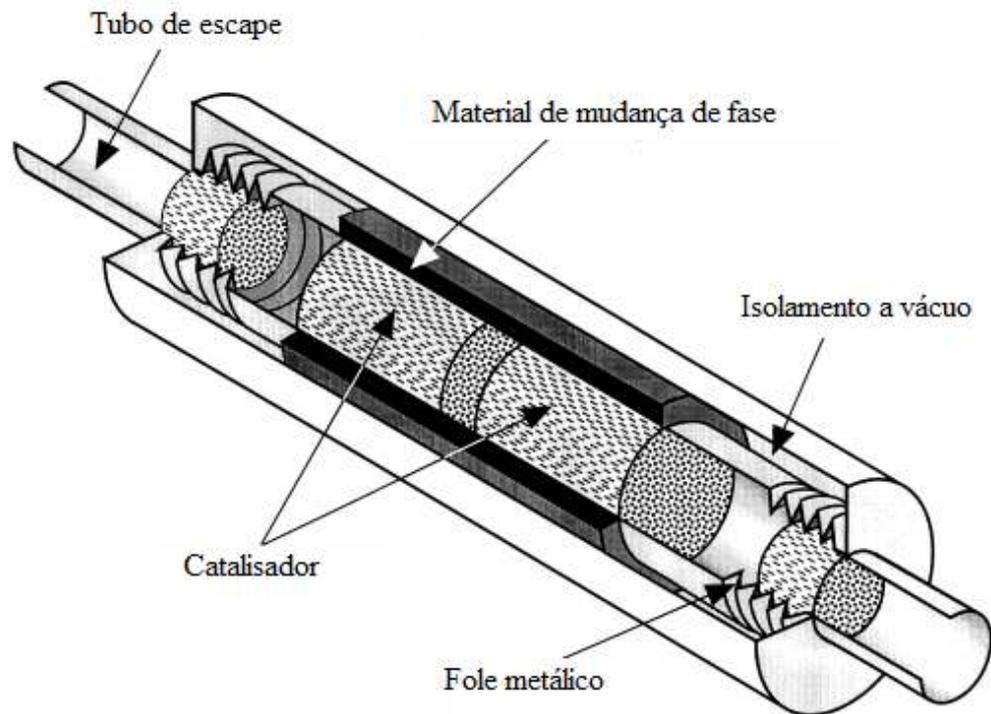


Figura 59: Esquema do sistema do catalisador (Burch et al., 1996).

6.4.2. Motor de combustão interna

O sistema de armazenamento de calor para pré-aquecimento integrado em automóveis, permite a eliminação de fatores negativos relacionados com o arranque a frio de um motor. Enumerando, aumento do consumo de combustível, maior concentração de CO e C_nH_n nos gases de escape, e redução dos recursos de tempo dos motores e alta carga para o acumulador e arranque. Por exemplo, *Schatz Thermo Engineering Company* reportou que reduções de 40 e 50 % em hidrocarbonetos não queimados e CO, respetivamente, foram conquistadas durante um teste de armazenamento de calor latente com hidróxido de bário como PCM. *Bridgeway Ltd.* desenvolveram e testaram um armazenamento de calor latente para os modelos BMW série 5. O armazenamento de calor providenciou uma redução de 30 % nos hidrocarbonetos e CO não queimados durante o período de arranque do motor. A mistura salina de $Mg(NO_3) \cdot H_2O$ e $LiNO_3$ demonstrou ser bem sucedida como PCM.

Os sistemas de armazenamento devem ter elevada capacidade calorífica, perdas de calor mínimas, dimensões e massa relativamente baixas, projeto resistente à vibração para satisfazer as condições de operação do veículo e compatibilidade com o ambiente. O desenvolvimento destes sistemas é particularmente importante em regiões com um clima frio. No sistema testado e avaliado por Vasiliev et al. (2000) o funcionamento é feito com base na rejeição e absorção de calor latente do material de mudança de fase. Para a seleção do PCM foram considerados os seguintes requisitos: elevado calor latente de mudança de fase; condutividade térmica relativamente alta no estado sólido e elevada capacidade calorífica no estado líquido; boa estabilidade química na gama de temperaturas de trabalho; alta densidade; custo razoável. Tendo em conta estes critérios,

as cápsulas utilizadas são feitas de aço inoxidável e o PCM é o cristal hidratado $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ com um aditivo para prevenir o sobreaquecimento durante a descarga. A sua temperatura de mudança de fase é de $64\text{ }^\circ\text{C}$. O armazenamento de calor (HS) está representado na figura 60, e a organização das cápsulas de PCM dentro do invólucro na figura 61. A amostra experimental do armazenamento de calor com 14 MJ de energia térmica armazenada e tempo de armazenamento 36h a trabalhar no sentido da rejeição e absorção de calor latente do material de mudança de fase foi usada para o pré-aquecimento de um autocarro urbano *LAZ-695 N*. Os resultados deste trabalho são uma confirmação prática dos desenvolvimentos teóricos para facilitar um dispositivo de armazenamento de calor no motor de combustão interna para o arranque, visto que mostraram concordância com o modelo matemático (Vasiliev et al., 2000).

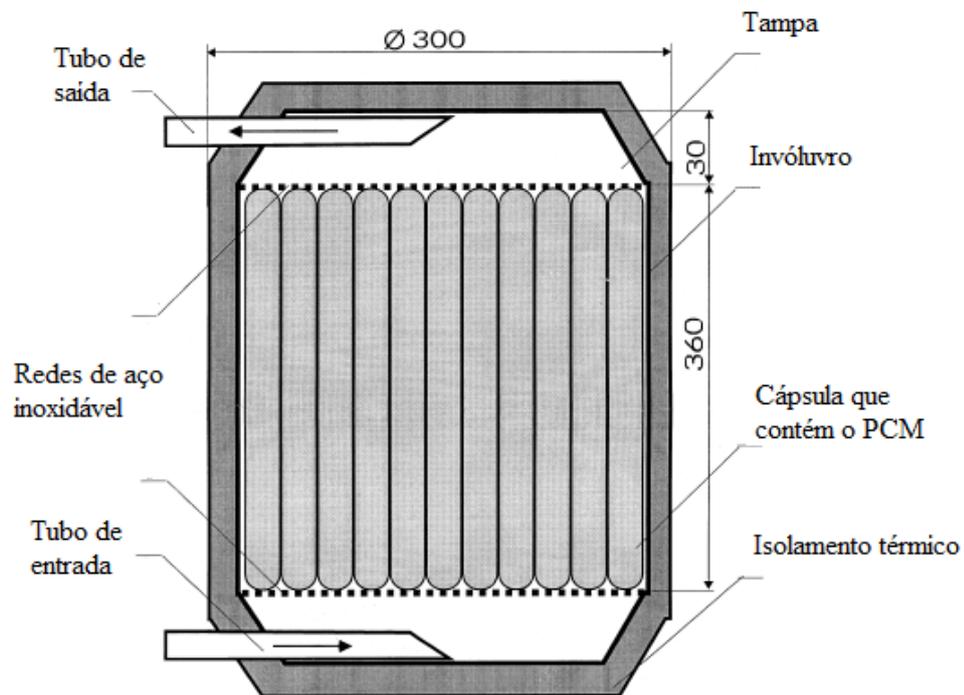


Figura 60: Esquema do armazenamento de calor experimental (Vasiliev et al., 2000).

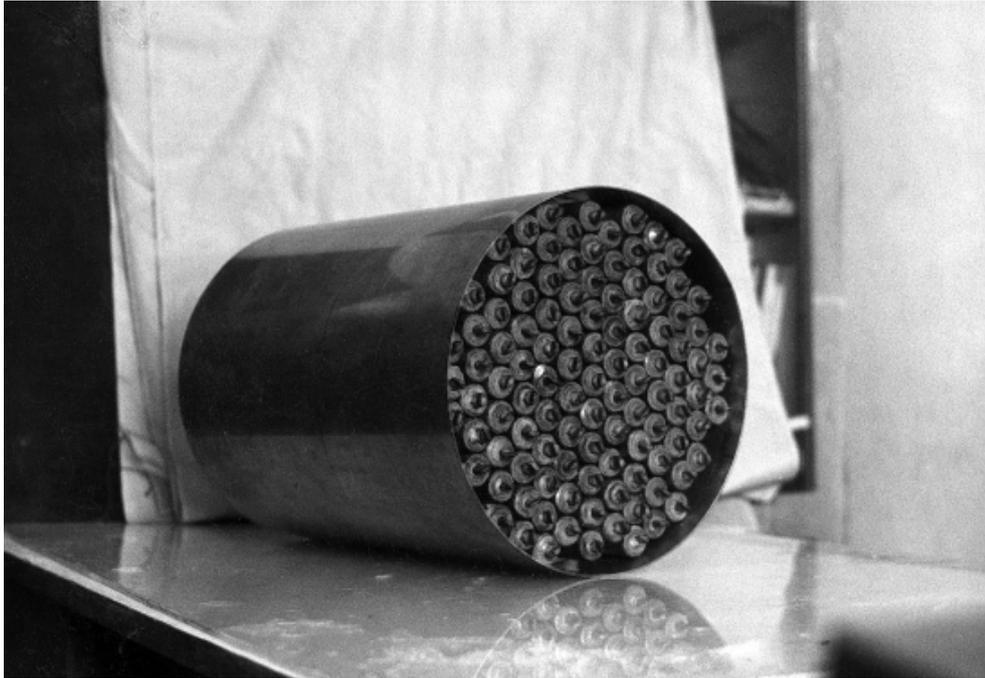


Figura 61: Cápsulas de PCM dentro do invólucro (Vasiliev et al., 2000).

O esquema de armazenamento de calor latente conectado com o sistema de arrefecimento do motor está apresentado na figura 62.

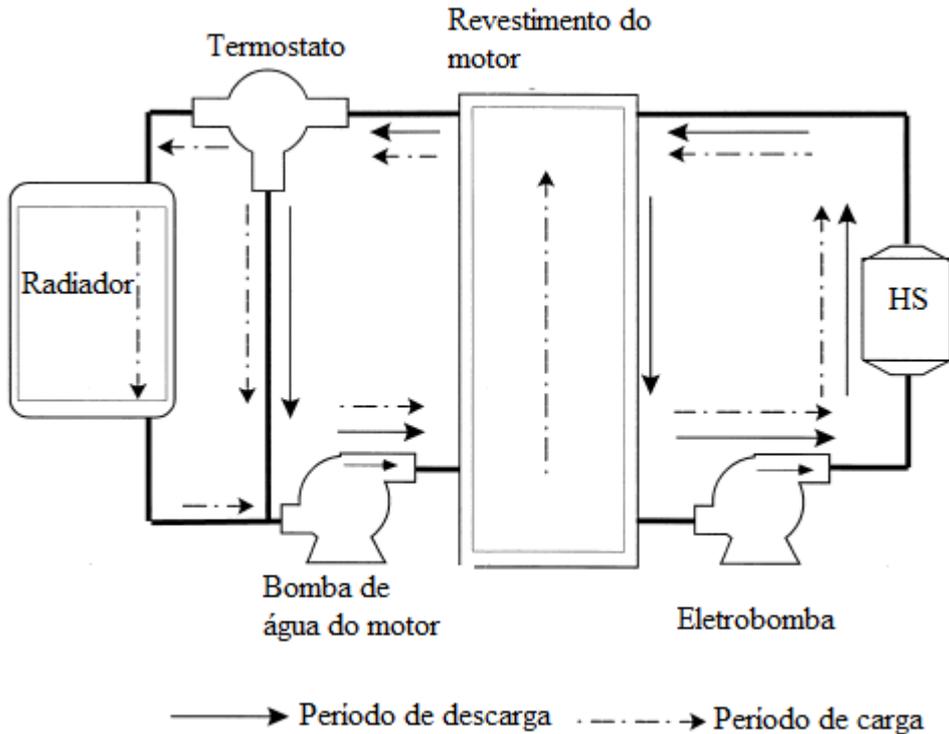


Figura 62: Esquema do armazenamento de calor conectada com o sistema de arrefecimento do motor (Vasiliev et al., 2000).

Posteriormente, Gumus (2009), projetou e investigou experimentalmente um novo sistema de armazenamento de energia térmica para pré-aquecimento de motores de combustão interna. Este sistema foi aplicado a um motor a gasolina de 4 cilindros a uma temperatura de 2 °C e pressão de 1 atm. O PCM escolhido, por ser adequado, abundante e barato, foi o $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, e a amostra com cerca de 20 kJ de energia térmica armazenada foi usada para pré-aquecer o motor a gasolina. O tempo de carga e de descarga foi de 500 e 600 s, respectivamente. A temperatura do motor pode aumentar em média 17,4 °C com o pré-aquecimento, e o período de pré-aquecimento do motor é de 500 s. Este tempo de operação pode ser diminuído com o aumento da taxa de fluxo do circuito circulante. No período de carga, o calor total do dispositivo de armazenamento de energia térmica é 2277 kJ e o rendimento máximo do sistema de armazenamento de energia térmica é 57,5 % depois de 12h de duração. A emissão do motor pré-aquecido é menor do que um motor convencional nos primeiros 200 s, que é o período de aquecimento do catalisador. As emissões de CO e HC diminuíram 64 % e 15 %, respectivamente, por efeito do motor pré-aquecido (Gumus, 2009).

6.4.3. Arrefecimento do motor

A dimensão de um sistema de refrigeração é geralmente projetado com base no tamanho que consegue suportar as situações de carga de calor excessivo que ocorrem esporadicamente, e portanto muitas vezes são grandes demais para a maioria dos modos de condução. Houve muitos esforços para reduzir o tamanho dos sistemas de refrigeração dos motores automóveis usando novos conceitos e estratégias. Um arrefecimento eficiente nos automóveis é benéfico para a redução dos gases prejudiciais assim como para a poupança de combustível. A pesquisa conduzida por Kim et al. (2010) usa a nova estratégia de arrefecimento que utiliza os materiais de mudança de fase, com objetivo de explorar a viabilidade técnica de um acumulador de calor com material PCM.

Há dois tipos de armazenamento na figura 63, encapsulamento e arranjo externo. O design escolhido para este estudo foi o arranjo externo.

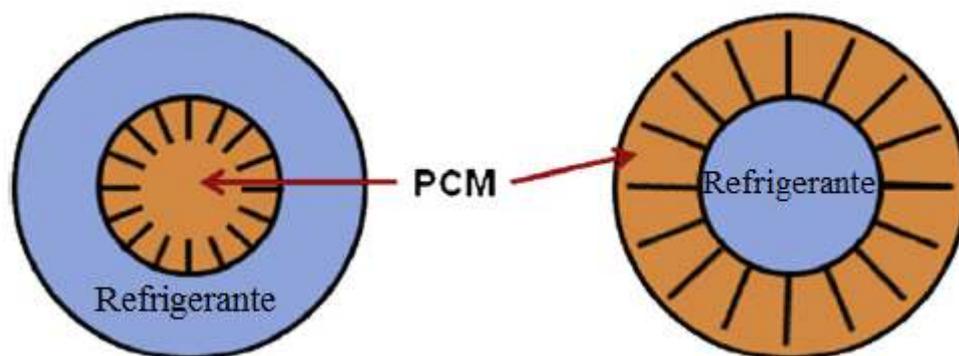


Figura 63: Diagrama conceptual dos dois tipos de acumuladores de calor (Kim et al., 2010).

Na figura 64 estão os sistemas de armazenamento com PCM do tipo de arranjo externo e encapsulamento.

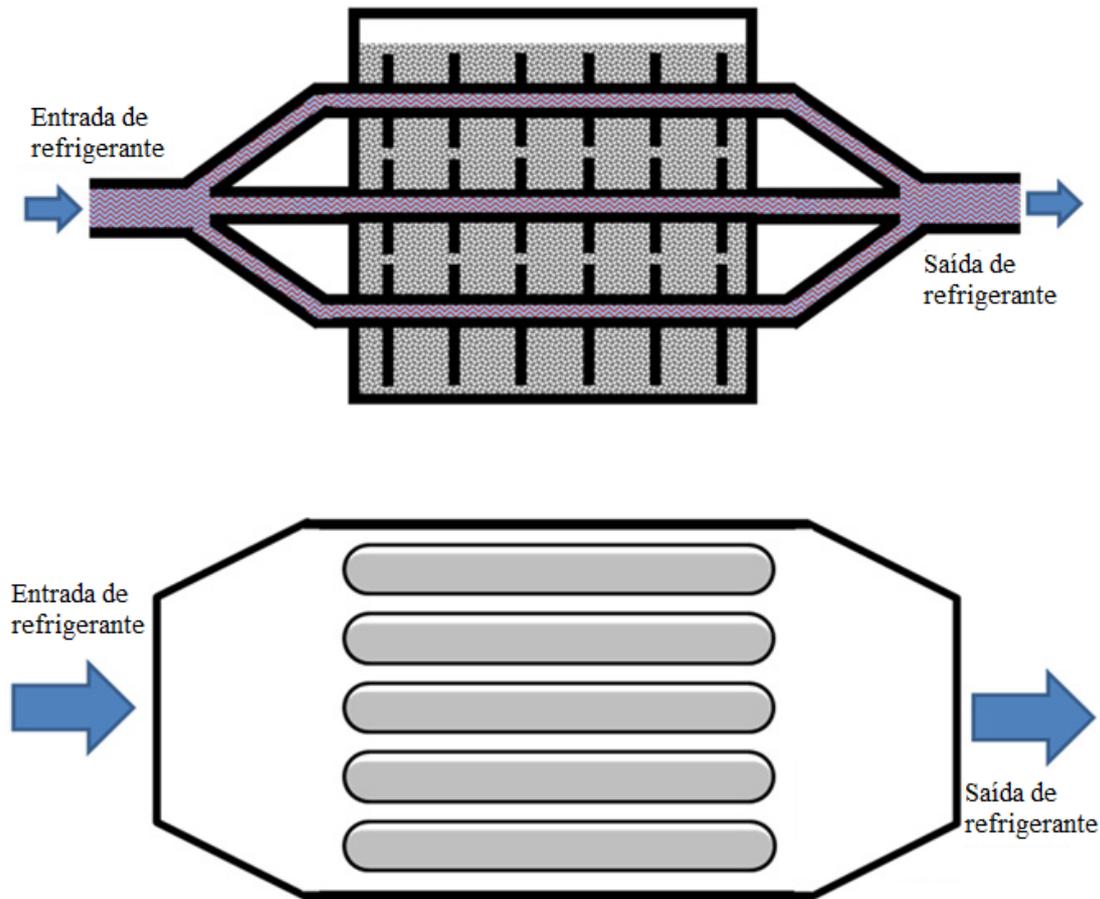


Figura 64: Sistema de armazenamento com PCM do tipo arranjo externo e encapsulamento, respetivamente (Kim et al., 2010).

As principais conclusões são (Kim et al., 2010):

- Esta tecnologia pode reduzir o tamanho do radiador e da ventoinha de arrefecimento conduzindo a uma redução das forças de arrasto do ar, assim como do peso do compartimento e do seu volume;
- Permite uma redução de 30 % do tamanho do sistema de refrigeração, resultante da redução do tempo aquecimento do refrigerante durante o arranque a frio, que contribui para redução das emissões;
- O PCM utilizado, Erythritol, tem um ponto de fusão de 118 °C, o que é considerado um pouco elevado para aplicações reais, poderá haver soluções melhores.
- Posicionar o acumulador numa secção de derivação do circuito de refrigeração pode diminuir significativamente a quantidade de PCM necessária.

6.5. Aplicação em edifícios

A aplicação de materiais de mudança de fase em edifícios foi das primeiras a surgir, os PCMs são considerados hipótese para armazenamento térmico em edifícios desde 1980. Os sistemas de armazenamento de energia latente são geralmente preferíveis, relativamente aos sistemas de armazenamento sensível, em virtude da sua

elevada capacidade de armazenamento e do processo de armazenamento se dar de forma isotérmica.

O isolamento térmico é desde há muitos anos uma implementação essencial nos edifícios para que não haja fugas de calor nos dias frios, assim evita custos associados a aquecimento ambiente, quer seja de uma casa ou de outras construções, como empresas, fabricas, outros edifícios, etc. No entanto, se o problema for contrário, o isolamento funciona prejudicialmente, pois a casa aquece demasiado tornando-se desconfortável. Os materiais de mudança de fase têm um papel importante de reverter essa situação, se forem bem aplicados.

Com o advento dos PCM implementado em paredes de trombe, placas, persianas, sistemas de aquecimento de pavimento e em tetos falsos, ganharam terreno nas aplicações de aquecimento e arrefecimento dos edifícios.

Os testes e desenvolvimento neste campo são feitos em protótipos de sistemas de placas com PCM e de PCM impregnado em betão para melhorar a capacidade de armazenamento de energia térmica das placas de gesso padrão e dos blocos de betão, com particular interesse na transferência de carga de pico e utilização de energia solar.

A aplicação de PCMs pode ter dois objetivos diferentes, em ambos o armazenamento de calor ou frio é necessário para combinar a disponibilidade e a procura em função do tempo e da energia. O primeiro focado na utilização do calor natural da energia solar para aquecimento ou das noites frias para arrefecimento. O segundo passa por utilizar fontes, de calor ou frio, artificiais (Castellón et al., 2007; Sharma et al., 2009).

As três formas de utilizar os materiais de mudança de fase na construção são:

- PCMs nas paredes dos edifícios;
- PCMs em outros componentes de construção;
- PCMs nas unidades de armazenamento de calor ou frio.

6.5.1. PCMs em paredes de trombe

Alguns autores propuseram a inclusão de materiais de mudança de fase nas divisórias das paredes e do chão para servirem como estabilizadores de temperatura. Estes materiais são usados para substituir a alvenaria – unidades unidas por argamassa - numa parede de trombe.

Para uma dada quantidade de calor armazenado, as unidades de mudança de fase requerem um espaço menor do que as paredes de água, e de trombe de massa e são muito mais leves. O problema das paredes serem leves é que estas têm tendência para grandes flutuações de temperatura, o papel dos materiais de mudança de fase é minimizar essas flutuações (Tyagi e Buddhi, 2007; Sharma et al., 2009).

Castellon et al. (2005) estudaram uma parede de trombe adicionada numa fachada sul para investigar se o efeito do material de mudança de fase pode ser usado todo o ano em climas mediterrânicos para reduzir tanto a procura de arrefecimento como de aquecimento. A configuração do modelo das paredes está ilustrada na figura 65.

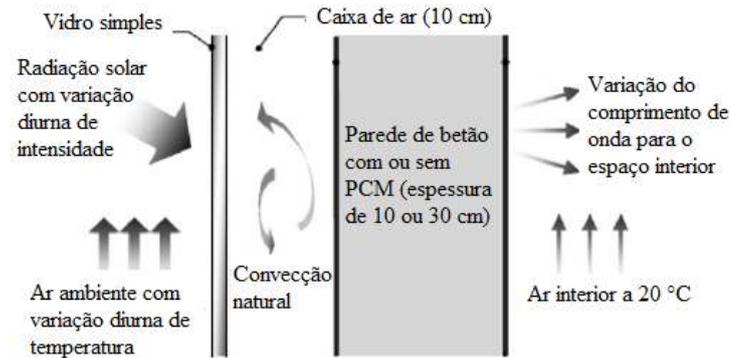


Figura 65: Configuração da parede de trombe testada (Sharma et al., 2009).

A maior vantagem de fundir o material de mudança de fase na estação de inverno é que a temperatura mínima da parede aumenta 1 ou 2 °C, reduzindo o desconforto térmico.

Bourdeau (1980) testou duas paredes coletoras de armazenamento passivo que usam cloreto de cálcio hexahidratado, de temperatura de fusão 29 °C, como material de mudança de fase. Ele concluiu que uma parede PCM de 8,1 cm de espessura tem um desempenho térmico um pouco melhor do que uma parede de argamassa de 40 cm.

Análises teóricas e experimentais realizadas por Swet (1980), Ghoneim (1991) e Chandra (1985) para investigação da fiabilidade dos PCMs em paredes de trombe utilizando sulfato de sódio decahidratado (ponto de fusão 32 °C) como material de mudança de fase também revelaram que uma parede de trombe com PCM de espessura menor era preferível em comparação com uma de alvenaria comum para fornecer bom rendimento de armazenamento de energia térmica.

Knowler (1983) usou parafina com grafite expandida com aditivos metálicos para aumentar a condutividade e rendimento da parede de trombe.

Stritih e Novak (1996) apresentaram uma parede solar para ventilação do edifício que absorve a energia solar em cera de parafina negra (ponto de fusão no intervalo 25-30 °C). O calor armazenado é usado para aquecer o ar para ventilação da casa. O rendimento da absorção alcançado foi 79 %. O resultado da simulação mostrou que o painel dita a quantidade de calor armazenado e que o calor de fusão do PCM tem influência na temperatura do ar de saída.

Fiorito (2012) avaliou o comportamento de uma parede de trombe integrada em “construções leves”.

A integração de PCMs em edifícios é altamente benéfica permite minimizar a oscilação de temperaturas derivada da ausência de massa de armazenamento térmico, como referido anteriormente. Neste estudo foi analisada a evolução das propriedades dos materiais em cinco climas diferentes.

Em climas amenos-frios ou temperados, a integração de PCMs na superfície exterior da divisão intermédia produz uma redução favorável da flutuação de temperatura no interior, a qual permanece estável em valores confortáveis. Neste caso, a adoção de um material de mudança de fase com um intervalo de ponto de fusão que inclua o valor médio das temperaturas exteriores traz os maiores benefícios.

Em climas amenos-quentes e subtropicais a integração dos PCMs na superfície interior da parede de trombe ajuda a reduzir a variação de temperatura superficial. Neste

caso, uma concordância entre a área de fusão e o valor médio das temperaturas exteriores é benéfico.

Em climas quentes e secos, com elevada gama de temperatura diurna, a integração dos PCMs na superfície interior ou exterior da divisória intermédia reduz consideravelmente a variação de temperatura exterior superficial.

A distribuição de temperatura exterior e interior são afetadas pela espessura do PCM. A adoção de maior espessura apresenta maiores benefícios.

Em todas as áreas climáticas, a adoção de PCMs também contribui para um aumento do desfaseamento entre os fluxos térmicos de absorção e libertação da divisória, restaurando a inércia térmica de construções leves.

6.5.2. Placas de material de mudança de fase

Esta técnica é considerada uma boa substituição dos sistemas tradicionais de armazenamento por ter elevado rendimento e ser rentável.

O PCM neste caso é introduzido numa placa de gesso, ou outra estrutura, e as características da placa são praticamente iguais às do material de mudança de fase isolado.

O uso de uma placa de PCM tem a capacidade de manter a temperatura de um local dentro da zona de conforto humano por longos períodos a partir do momento em que um sistema de aquecimento ou arrefecimento é desligado.

Athienitis et al. (1997) usaram uma placa de gesso impregnada com PCM, esta célula de teste continha 25 % em massa de material de mudança de fase, estearato de butilo, com temperatura de transição 16-21 °C. O objetivo foi investigar a performance da placa de gesso com PCM num edifício solar passivo e também estimar os benefícios da sua aplicação em termos de redução de sobreaquecimento e poupança de energia. Verificou-se, com a incorporação dos PCMs, a redução de 4 °C, face a um teste anterior, o que representa um avanço significativo em termos de conforto, e uma redução em 15 % do consumo de eletricidade para aquecimento.

Neeper (2000) impregnou ácidos gordos e ceras parafínicas em placas de gesso e examinou a dinâmica térmica a que esta está sujeita durante a variação diurna de temperatura de um quarto. A sua investigação afirmou que quando a temperatura de fusão materiais de mudança de fase é próxima da temperatura média do quarto ocorre o máximo armazenamento de energia diurno, e que o armazenamento de energia diurno decresce se a transição de mudança de fase ocorrer ao longo de um intervalo de temperatura.

Com objetivo de avaliar a capacidade de um material de mudança de fase de estabilizar o ambiente interior quando há variação da temperatura externa e radiação solar, Kuznik et al. (2008) projetou uma sala de teste experimental usando uma bateria com 12 focos para simular um sol artificial. A placa de material mudança de fase trouxe resultados como redução das flutuações da temperatura do ar dentro da sala e reforço da convecção natural, que evita estratificações térmicas desconfortáveis.

Kuznik e Virgone (2009) também testaram duas células sujeitas a dois tipos diferentes de evoluções de temperatura externas: etapas aquecimento e arrefecimento com várias inclinações e evolução de temperatura sinusoidal durante o período de 24 horas. Eles descobriram que os feitos da placa PCM são causar um intervalo de tempo

entre as evoluções de temperatura interior e exterior e reduzir a amplitude da temperatura externa ad célula.

Shilei et al. (2006) construíram uma sala comum usando PCM em placa de gesso, apresentada na figura 66, e testaram o impacto desta placa no conforto térmico durante a estação de inverno em comparação de uma sala comum sem parede integrando PCM. O PCM usado foi uma mistura de ácido cáprico e ácido láurico numa proporção 82:18 %. Depois de contrastarem o impacto no ambiente térmico interior entre a parede da sala de mudança de fase e a parede da sala comum, puderam provar que as placas de mudança de fase podem reduzir as flutuações do ar interior e a transferência de calor para o exterior e têm a função de manter o calor no interior para melhorar a comodidade térmica. Além disso a parede de mudança de fase pode reduzir as escalas dos equipamentos de aquecimento e o custo de investimento associado a estes.

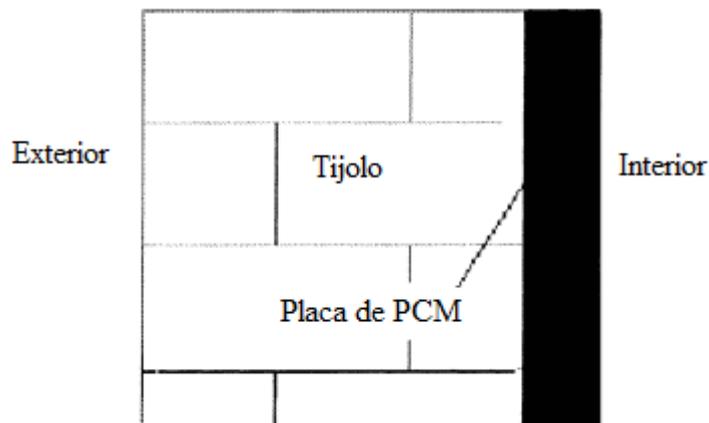


Figura 66: Estrutura da parede de mudança de fase (Shilei et al., 2006).

Schossig et al. (2005) investigaram os materiais micro encapsulados em placas leves, como representado na figura 67. Os materiais de mudança de fase micro encapsulados desfrutam de fácil aplicação, boa transferência de calor e isenção de proteção contra destruição.

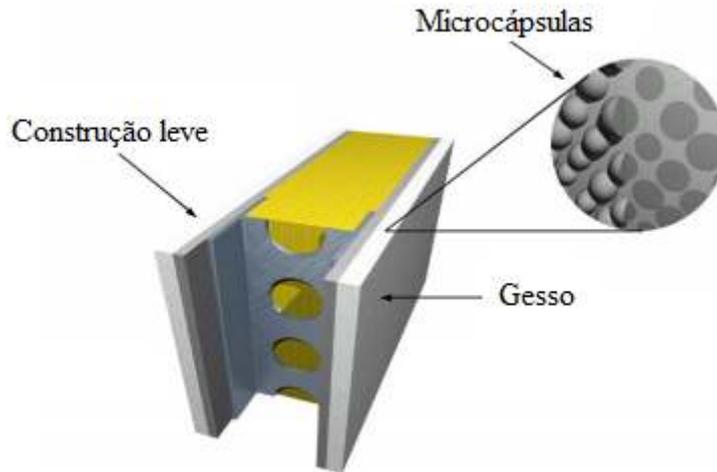


Figura 67: Vista esquemática de uma parede leve. As microcápsulas são integradas no interior do gesso (Schossig et al., 2005).

Alguns investigadores reportaram que o uso de painéis de isolamento a vácuo (VIP) em placas pode reduzir as perdas térmicas e melhorar o rendimento os edifícios “leves”. Ahmad et al. (2006) projetaram duas células-teste equipadas com numa face vítrea e cinco faces opacas isoladas a vácuo, mas uma das células estava equipada com cinco painéis PCM e a outra não. A estrutura de corte está representada na figura 68. O material de mudança de fase escolhido para este estudo foi o polietileno glicol 600.

Este estudo mostrou que o rendimento do PCM é notável com uma redução de 20 °C da amplitude da temperatura interior. No inverno previne as temperaturas negativas no interior. Além disso, os painéis PCM apresentam boa capacidade de armazenamento de calor após mais de 480 ciclos térmicos.

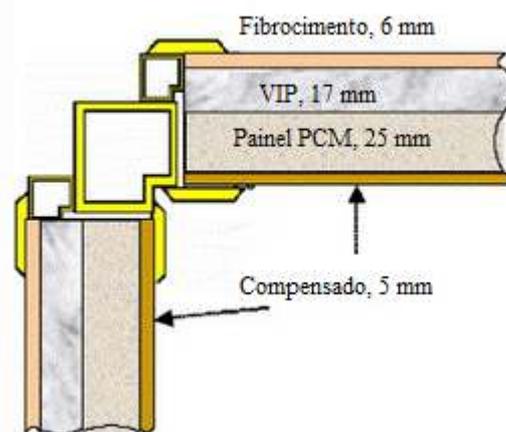


Figura 68: Secção de corte dos painéis célula de teste com PCM e VIP (Ahmad et al., 2006).

A integração de materiais de mudança de fase em edifícios fabris é considerada uma das formas de maior potencial e rendimento para minimizar o consumo de energia e emissões de CO₂ no sector da construção. A fim de estimar o rendimento térmico deste conceito, Darkwa e O’Callaghan (2006) avaliaram amostras de gesso com

materiais de mudança de fase compostos, PCMs misturados aleatoriamente e PCMs laminados, num modelo de construção solar passivo, ilustradas na figura 69. Desta análise concluíram que a placa de PCM laminado com uma zona de mudança de fase estreita pode ser mais eficaz para estabilizar a temperatura noturna de uma sala concebida passivamente (Athienitis et al., 1997; Castellón et al., 2005; Schossig et al., 2005; Tyagi e Buddhi, 2007; Sharma et al., 2009; Pacson, 2011; Zhou et al., 2012).

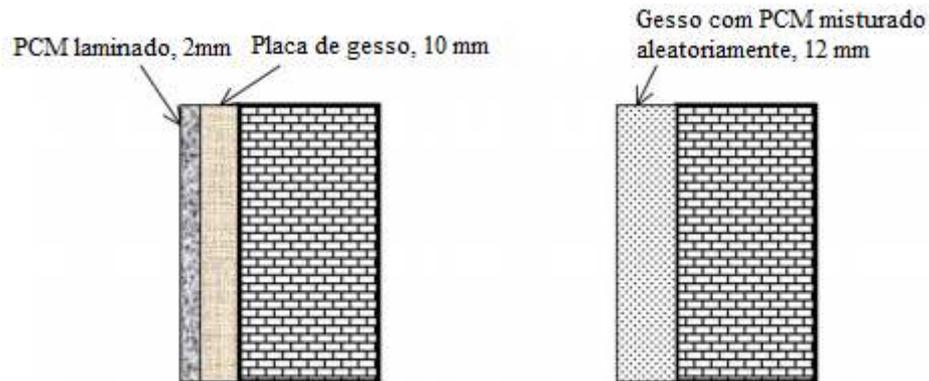


Figura 69: Ilustração das amostras utilizadas (Darkwa e O'Callaghan, 2006).

A recuperação do papel utilizado para produzir outro papel reciclado é um processo industrial consolidado que traz vantagens económicas e ambientais comprovadas. As fibras derivadas do papel reciclado são usadas como matriz com objetivo de criar um material composto, e posteriormente modificadas para adquirirem propriedades e funcionalidades específicas. Neste trabalho dirigido por Garbagnoli et al. (2012), foi desenvolvido um processo para a produção de um isolamento feito de celulose de resíduos de cartão e PCM a fim de obter produtos inovadores para edifícios sustentáveis. A pasta obtida foi transformada em espuma para criar um material leve e poroso. A porosidade confere ao material melhores propriedades de isolamento. Os painéis de cartão foram obtidos misturando a polpa de celulose e uma suspensão de PCM, é possível melhorar o desempenho deste material adicionando aditivos anti humidade e retardadores de chama. Este material apresenta requisitos necessários para ser uma boa alternativa para os painéis de isolamento atualmente utilizados (Garbagnoli et al., 2012).

6.5.3. Paredes de material de mudança de fase

Outro método de aplicação de PCMs nas estruturas dos edifícios é a incorporação destes na matriz de betão ou em células abertas de cimento. Estes compósitos são denominados termo betão. Os blocos de construção impregnados com material de mudança de fase resultam numa estrutura com grande inercia térmica, sem grande massa associada a esta.

Inércia térmica de um edifício é a sua capacidade de contrariar as variações de temperatura no seu interior, ou seja, reduzir a transferência de calor. Isto acontece devido à sua capacidade de acumular calor nos elementos construtivos, a velocidade de absorção e quantidade de calor absorvida determina a inércia térmica de um edifício.

Collier e Grimmer (1979) mostraram que um material de mudança de fase macro encapsulado cimentado dentro de blocos de construção pode aumentar significativamente o rendimento de um volume equivalente de betão para utilização em aplicações solares passivas.

Lee et al. (1999) estudaram e apresentaram os resultados de ensaios em escala macroscópica que comparam o desempenho térmico de blocos de betão comuns com blocos de betão impregnados com dois tipos de materiais de mudança de fase. Um deles é o estearato de butilo, e o outro é parafina comercial.

Hadjieva et al. (1999) investigaram a capacidade de armazenamento de calor e a estabilidade estrutural de múltiplos ciclos térmicos do sistema de betão composto com material de mudança de fase, que consiste em tiosulfato de sódio pentahidratado absorvido em betão poroso. Eles concluíram que a grande área de absorção do betão poroso serve como uma boa matriz de suporte de uma fusão incongruente do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ponto de fusão, 48 °C) e melhora a estabilidade estrutural durante o ciclo térmico. A capacidade térmica do betão com PCM mantém-se elevada. Este material de mudança de fase é atrativo pois oferece alto calor de fusão (210 kJ/kg) e boa condutividade térmica (0,57 W/mK).

Zhang et al. (2004) propuseram um procedimento de dois passos para incorporação de PCM em materiais de construção. Primeiro, os agregados de armazenamento de energia térmica foram feitos a partir de agregados porosos e PCM líquidos por impregnação a vácuo. Depois o betão de armazenamento de energia térmica foi produzido usando os agregados, cimento, e outras matérias primas de betão comum. Ver o agregado simples e o agregado impregnado com PCM na figura 70. Este procedimento de dois passos tira partido da alta porosidade dos agregados porosos para conseguir armazenar PCM suficiente no betão, serve-se dos materiais densos à base de cimento que circundam os agregados porosos para evitar a saída e a poluição do material de mudança de fase.

No final, pode concluir-se que: os agregados porosos podem ser usados como material de suporte dos PCMs e usados para produzir armazenamento de energia térmica no betão para controlo da temperatura ambiente dos edifícios modernos e melhoria do rendimento energético dos edifícios; é estimado que o PCM pode penetrar poros com diâmetros da ordem do micrómetro, 1 a 2 μm , e ocupar acima de 75 % do espaço total do poro de um material poroso; a temperatura de pico e final e a entalpia de mudança de fase aumentam linearmente com a fração volumétrica de PCM, mas a temperatura inicial não muda; a capacidade de armazenamento de energia térmica produzida por este método é comparável à do PCM isolado, isto significa que é uma aplicação com potencial no domínio da conservação de energia nos edifícios.



Figura 70: Imagens de agregados de uma argila expandida, na imagem da esquerda está o agregado simples e na direita o agregado impregnado com PCM (Zhang et al., 2004).

Farid and Kong (2001) construíram lajes com PCM encapsulado, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Temperatura de fusão, $29\text{ }^\circ\text{C}$) em nódulos esféricos plásticos. Estas esferas plásticas contêm cerca de 10 % de espaço vazio para acomodar a expansão, aumento de volume, do PCM durante a fusão.

De Grassi et al. (2006) descreverem que a estimativa adequada das melhorias energéticas que são atingidas através da inserção de PCM dentro de paredes é um passo importante para quantificar as vantagens de conforto derivadas da utilização desses materiais. Do ponto de vista empírico, o uso deste modelo representa um instrumento válido para a verificação do contributo do PCM dentro das paredes para melhorar a condição de conforto dos edifícios.

Lai e Chiang (2006) investigaram a influência da incorporação de PCM (parafina octadecano) em tijolos perfurados com objetivo de melhorar o desempenho térmico de coberturas, ver figura 71. As medições efetuadas durante o Verão permitiram verificar que para temperaturas exteriores de $26,5\text{ }^\circ\text{C}$, $32\text{ }^\circ\text{C}$ e $35,5\text{ }^\circ\text{C}$, as temperaturas máximas na parte inferior dos tijolos tratados com PCM foram de $29,3\text{ }^\circ\text{C}$, $29,8\text{ }^\circ\text{C}$ e $31,7\text{ }^\circ\text{C}$, cerca de $2,2\text{ }^\circ\text{C}$, $3,4\text{ }^\circ\text{C}$ e $4,9\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo do registado com tijolos convencionais (Lai e Chiang, 2006).

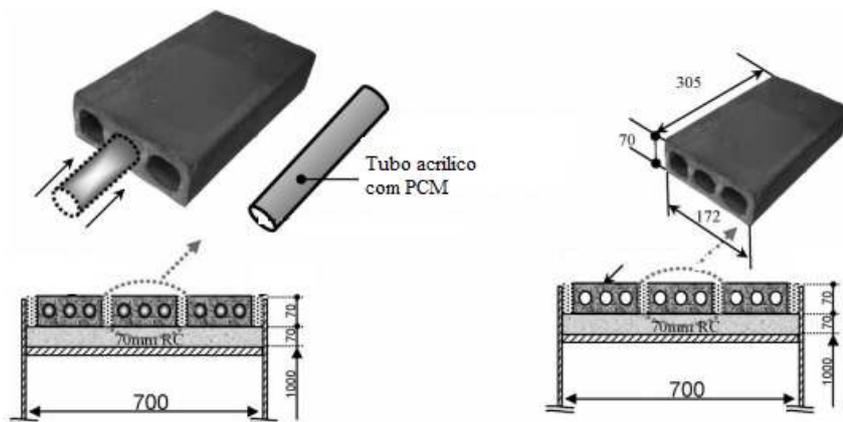


Figura 71: Modelo experimental dos tijolos (Lai e Chiang, 2006).

Cabeza et al. (2007) estudaram um betão inovador com material de mudança de fase em aspetos térmicos com objetivo de desenvolver um produto que não afetasse a

resistência mecânica da parede de betão. Eles criaram dois cubículos de betão em tamanho real, figura 72, para demonstrar a possibilidade de usar PCM (Ponto de fusão 26 °C, e entalpia de mudança de fase de 110 kJ/kg) micro encapsulado em betão. Eles descobriram que o betão atingiu uma força de compressão superior a 25 MPa e resistência à tração maior do que 6 MPa e não houve diferença nos efeitos do material de mudança de fase sobre o betão após 6 meses de operação.

Alawadhi (2008) faz uma análise térmica de tijolo com material de mudança de fase para utilização em climas quentes. O objetivo da inserção do PCM é utilizar o seu elevado calor latente de fusão para reduzir o ganho de calor, absorvendo esse calor nos tijolos antes que atinga o espaço interior. O modelo proposto é composto pelos PCMs inseridos nos furos cilíndricos existentes nos tijolos, como se pode ser na figura 73.

O rendimento térmico do sistema do tijolo com PCM é avaliado comparando o fluxo de calor na superfície interior de uma parede tijolo-PCM com uma parede tijolo convencional. Os resultados indicam que o ganho de calor teve uma redução significativa, e que uma maior quantidade de PCMs tem um efeito positivo. O *n*-eicosane revelou ter o melhor desempenho de entre todos PCMs de origem parafínica examinados (octadecano, *n*-eicosane e P116 com temperaturas de transição 27 °C, 37 °C e 47 °C, respetivamente). Em termos de rendimento térmico e estabilidade da resistência do tijolo, a melhor localização para situar os PCM cilíndricos é no eixo dos tijolos. O melhor resultado obtido é uma redução de 17,55 % do fluxo de calor, obtido com a introdução de três cilindros de PCM na linha central dos tijolos.



Figura 72: Cubículos de betão com PCM em tamanho real (Cabeza et al., 2007).

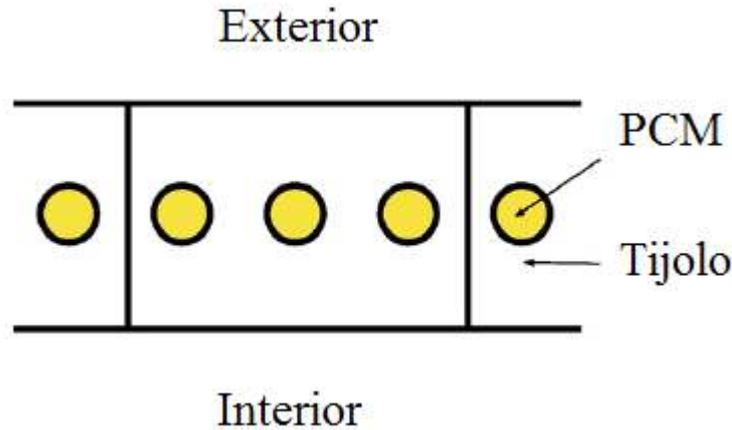


Figura 73: Configuração do tijolo com PCMs cilíndricos (Alawadhi, 2008).

Shi et al. (2010) estudaram o uso de materiais de mudança de fase parafínicos inseridos no betão para evitar fissuras de origem térmica. A resistência à compressão e à permeabilidade do betão com o PCM foi investigada, assim como a estrutura dos poros microscópicos. A porosidade total da argamassa com material de mudança de fase não sofreu grandes alterações comparativamente com a argamassa comum, no entanto, o diâmetro dos poros aumentou e a temperatura máxima da argamassa diminuiu pela adição dos PCMs. Acrescentando que a taxa do processo de aumento de temperatura e da taxa de queda de temperatura foram reduzidas, pode evitar-se mais naturalmente a formação de fissuras derivadas da oscilação de temperatura no betão.

Baetens et al. (2010) reportaram que melhorar a massa térmica do betão dos edifícios com PCM é melhor que usar placas de material de mudança de fase, sendo que tal aumenta capacidade térmica do edifício. Contudo, uma questão importante é prejudicial, o elevado custo da aplicação dos PCMs em grande quantidade (Zhang et al., 2004; Tyagi e Buddhi, 2007; Nunes, 2011; Zhou et al., 2012; Jeon et al., 2013).

6.5.4. Sistemas de armazenamento de água quente

A integração de sistemas de recolha de energia na envolvente do edifício e nos sistemas mecânicos pode reduzir o custo dos sistemas de energia solar assim como melhorar o rendimento da absorção desta energia. Baseada na afirmação anterior, a pesquisa nos projetos solares térmicos integrados em edifícios começou nos anos 1940s e continua hoje em dia a ser estudada. Os sistemas de aquecedores solares de água populares por serem relativamente baratos e simples de fabricar e conservar.

Bhargava (1983) avaliou a performance de três PCMs (sulfato de sódio decahidratado, fosfato de sódio dodecahidratado e cera parafínica P116) inseridos num aquecedor solar de água. Neste trabalho, o aquecedor de água consiste numa laje de PCM dentro de uma caixa de madeira coberta por vidro simples. O calor é retirado do sistema por um escoamento contínuo de água através dos tubos de plástico, colocados dentro da laje de PCM a uma profundidade adequada. A água quente pode ser obtida ao longo do dia se os tubos de água colocados forem perto da superfície do material de armazenamento, figura 74. No final concluiu que:

- O rendimento do sistema aumenta com o aumento da condutividade térmica dos materiais de mudança de fase sólido-líquido;
- A temperatura de saída da água durante o fim da tarde e noite aumenta com a condutividade térmica do PCM e com a profundidade dos tubos de água abaixo da superfície.

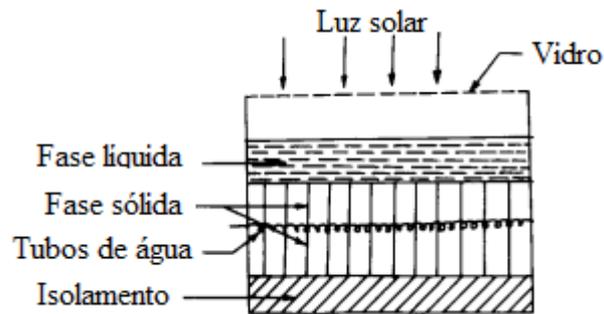


Figura 74: Configuração do aquecedor solar de água com PCM (Bhargava, 1983).

Prakash et al. (1985) analisaram o desempenho de um aquecedor solar de água para armazenamento embutido, que contém na sua parte inferior uma camada de cápsulas de PCM (figura 75).

Durante as horas de sol, a água aquece e transfere o calor para o PCM situado abaixo desta, o PCM recebe o calor e guarda a energia na forma de calor latente, fundindo. Durante as horas sem sol, a água quente é retirada e substituída por água fria, que é aquecida, pela energia absorvida anteriormente pelo PCM, energia que neste momento é libertada. Porém, este sistema para além de não ser recomendado para necessidade de água diurna, pode não ter rendimento térmico suficiente para aplicação devido à má condutividade do PCM com a água.

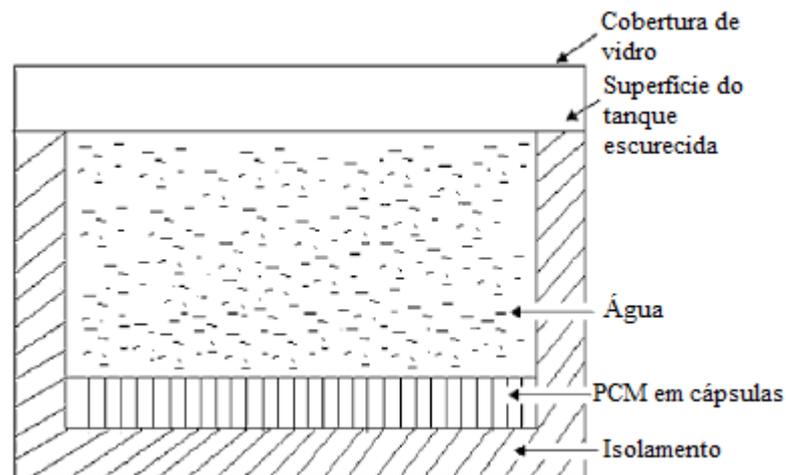


Figura 75: Aquecedor solar de água (Prakash et al., 1985).

No trabalho de Tiwari et al. (1985) foi feita a análise do armazenamento de PCM para um aquecedor de água pela incorporação do efeito do fluxo de água através de uma placa paralela colocada na interface sólido-líquido. A fim de reduzir as perdas de calor durante a noite a partir da superfície exposta foi criado um sistema de cobertura de

isolamento móvel. Ver esquemas da figura 76 e 77, sem isolamento móvel e com isolamento móvel, respetivamente. Foi concluído que a água pode estar disponível ao longo do dia e da noite a uma temperatura 15-20 °C superior à temperatura ambiente; e as flutuações da temperatura da água diminuem com um aumento da região fundida do esquentador de PCM.

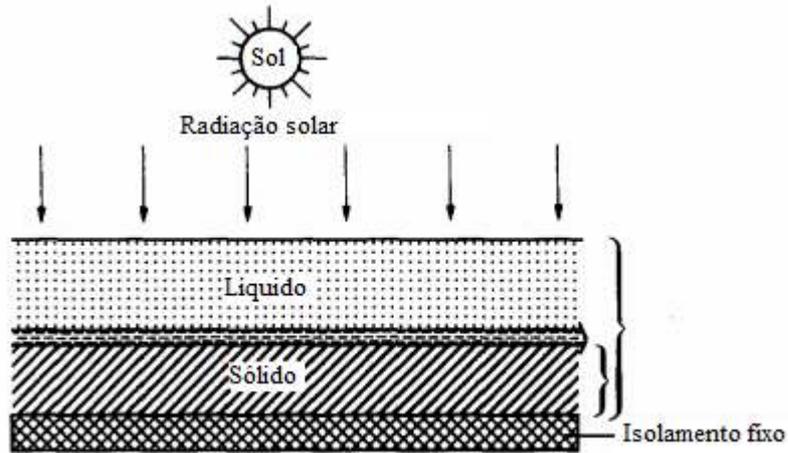


Figura 76: Corte da seção do sistema proposto durante as horas de sol (Tiwari et al., 1988).

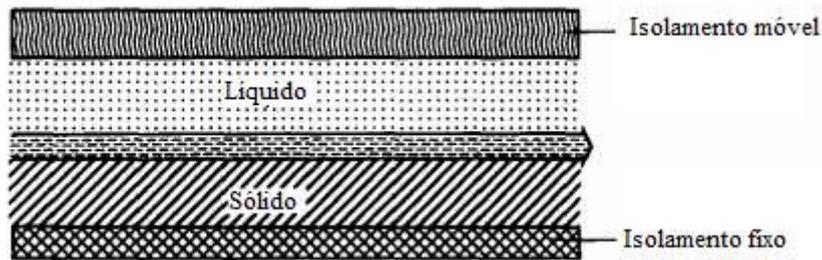


Figura 77: Corte da seção do sistema proposto durante as horas sem sol (Tiwari et al., 1988).

Mettawee and Assassa (2006) investigaram a performance de um coletor colar de material de mudança de fase compacto. Neste coletor, a placa-recipientes absorvedor funciona tanto como absorvedor de energia solar como material de mudança de fase armazenador, de acordo com o esquema apresentado na figura 78. A energia solar foi armazenada em cera de parafina, e depois foi descarregada para a água fria que circula nos tubos situados no interior da cera. Os resultados experimentais mostraram que no processo de carga, o coeficiente médio de transferência de calor aumenta acentuadamente com a espessura da camada fundida, assim com a convecção natural. No processo de descarga, demonstraram que o ganho de calor útil aumenta com o aumento da taxa de fluxo de massa de água.

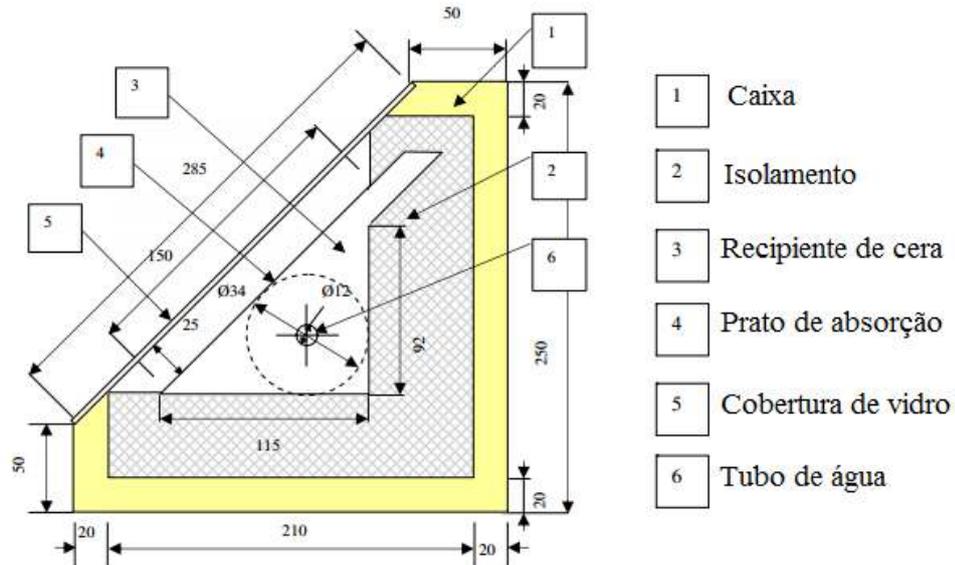


Figura 78: Esquema da secção transversal do mecanismo experimental (Mettawee e Assassa, 2006).

Cabeza et al. (2006) construíram uma fábrica piloto solar para testar o comportamento de PCMs em condições reais, que poderia funcionar continuamente com o sistema de energia solar, ou com um aquecedor elétrico. A geometria dos módulos de PCM adotada foi o uso de vários cilindros no topo do tanque de armazenamento de água quente estratificado, ver na figura 79 o tanque de água quente. Foram feitos vários testes com dois, quatro e seis módulos de PCM. Um composto de material de mudança de fase com grafite, cerca de 90 % em volume de acetato de sódio trihidratado e 10 % em volume de grafite foi escolhido como o PCM para as experiências apresentadas.

Os autores concluíram que a inclusão de um módulo de PCM em tanques de água para o abastecimento de água quente sanitária é uma tecnologia bastante promissora. Assim é possível ter água quente por longos períodos de tempo, sem recorrer a energia exterior.

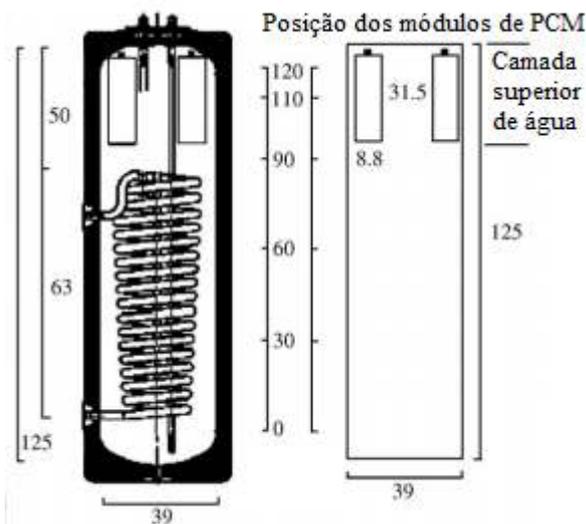


Figura 79: Tanque de água quente real com inserção dos módulos de PCM (Cabeza et al., 2006).

Canbazoglu et al. (2005) apresentaram um sistema convencional passivo de aquecimento solar de água em circuito aberto combinado com tiosulfato de sódio como material de mudança de fase, que foi investigado experimentalmente durante o mês de novembro. Posteriormente foram observadas as melhorias na performance do armazenamento deste sistema energia solar térmica, quando comparado com um sistema convencional sem PCM. Foi examinado o desempenho de armazenamento de calor de vários sais hidratados como PCMs no mesmo sistema. No final, obteve-se que o tempo de armazenamento de água quente, a massa de água quente produzida e calor total acumulado no sistema solar de água quente com PCM atingiram valores aproximadamente 2,59 a 3,45 vezes maiores do que os do sistema convencional de aquecimento solar de água. Constatou-se também que os sais hidratados com melhor performance de armazenamento de energia solar térmica foram o fosfato de hidrogénio disódico decahidratado e o sulfato de sódio decahidratado. Nas figuras 80 e 81 estão representadas as vistas lateral e detalhada do sistema convencional passivo, e do tanque cilíndrico de armazenamento de calor combinado, respetivamente.

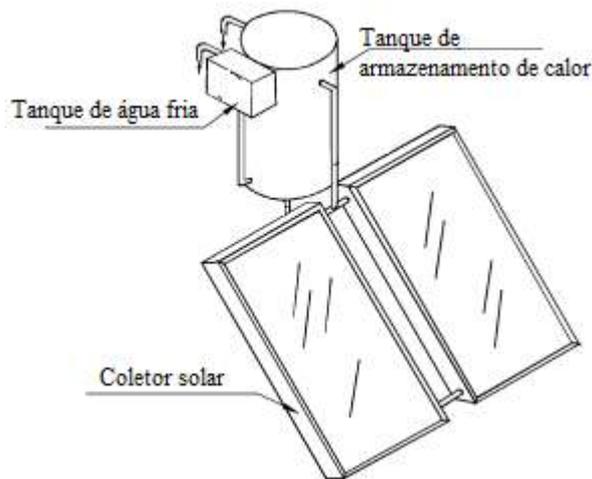


Figura 80: Vista lateral do sistema convencional passivo de aquecimento solar de água em circuito aberto (Canbazoglu et al., 2005).

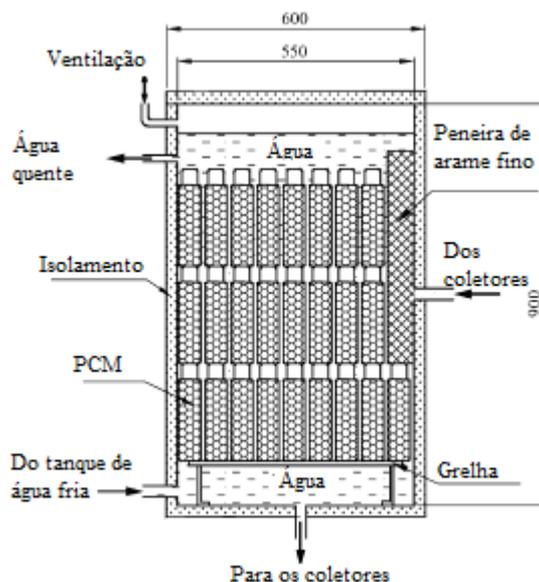


Figura 81: Vista detalhada do corte transversal do tanque cilíndrico de armazenamento de calor combinado com PCM (Canbazoglu et al., 2005).

Num estudo realizado por Khalifa et al. em 2013 foi utilizado um coletor solar de armazenamento que funciona como coletor solar e tanque de armazenamento, que é constituído por seis tubos de cobre de diâmetro 80 mm integrados numa única peça, ver na figura 82 o sistema de armazenamento e na figura 83 a vista de cima para ilustrar os tubos de ligação. O coletor é fabricado com uma camada de cera de parafina que funciona como PCM. Com a camada fina de PCM abaixo do absorvedor, uma parte do calor é absorvido pelo PCM durante as horas de sol em vez de o desperdiçar para o meio vizinho. Durante a solidificação do PCM, o calor armazenado é descarregado para aquecer a água circundante nos períodos com baixa intensidade de radiação solar.

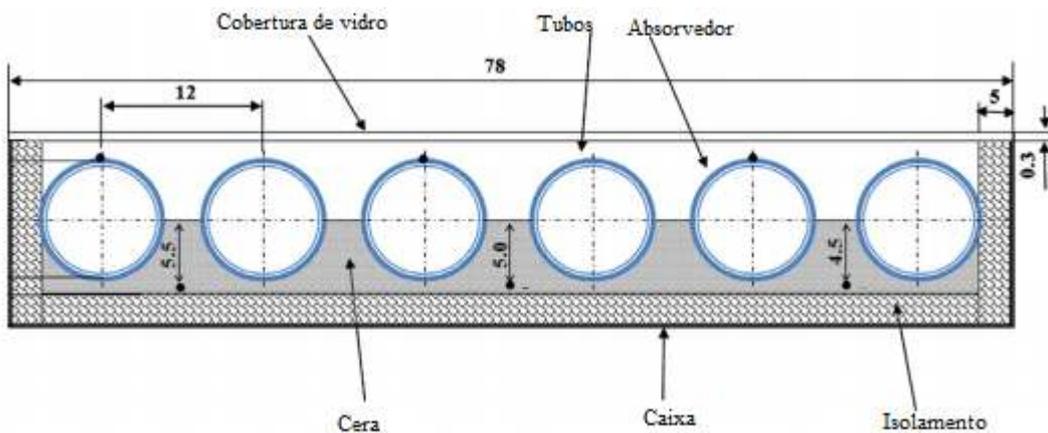


Figura 82: Diagrama esquemático do sistema de armazenamento (Khalifa et al., 2013).



Figura 83: Vista de cima para ilustrar os tubos de ligação (Khalifa et al., 2013).

Observou-se que a temperatura da superfície da tubagem aumenta até uma distância de 2,5 m a partir da entrada, após esse ponto a temperatura mantém-se praticamente constante ao longo de todo o comprimento. Durante as horas de baixa ou ausência solar, o sistema arrefece e o PCM líquido transfere calor para a água circundante como calor útil até o PCM solidificar. Este processo acontece a diferentes horas consoante a época do ano, por conseguinte, a água continua a receber calor após o pôr-do-sol pois o PCM funciona como fonte de calor. As variações da temperatura média da placa e da cera apresentaram uma tendência semelhante para os dias claros,

enquanto para os dias com nuvens a temperatura da cera revelou ser maior do que a temperatura de absorção, o que significa capacidade de armazenamento do PCM (Zalba et al., 2003; Sharma et al., 2009; Sharma e Chen, 2009; Pacson, 2011; Khalifa et al., 2013; Pielichowska e Pielichowski, 2014).

6.5.5. Aquecimento de pavimentos

O pavimento é também uma parte importante de um edifício e pode ser usado para aquecimento e arrefecimento de edifícios. Sendo praticamente impossível eliminar a estratificação das temperaturas num ambiente, a utilização de pavimento radiante é talvez uma das formas mais eficazes de aquecimento de espaços interiores.

Athienities e Chen (2000) investigaram a transferência de calor transiente em sistemas de aquecimento de pavimento. O seu estudo incidiu sobre a influência da cama de cobertura e da radiação solar incidente na distribuição de temperatura do chão e no consumo de energia. Carpetes completas e parciais (em termos de área) foram consideradas, assim como camadas de cobertura de madeira sobre betão ou *gypcrete* (mistura de gesso com betão) de armazenamento térmico. Resultados experimentais e de simulação de uma sala de ensaio ao ar livre revelaram que,

- Num dia limpo a radiação solar incidente no pavimento causa uma diferença de temperatura entre as áreas iluminadas e com sombra de 8 °C;
- O feixe de radiação solar incidente numa superfície de pavimento coberta não uniformemente (por exemplo, uma tapete posicionada no centro) pode causar um aumento 15 °C da temperatura local;
- A absorção de energia solar pela massa térmica do sistema de aquecimento do pavimento pode contribuir para uma redução significativa do consumo de energia (30 % ou mais);
- Aumento da espessura da massa térmica de 5 para 10 cm não leva à maior poupança de energia.

Uma representação esquemática da sala é pode ser observada na figura 84.

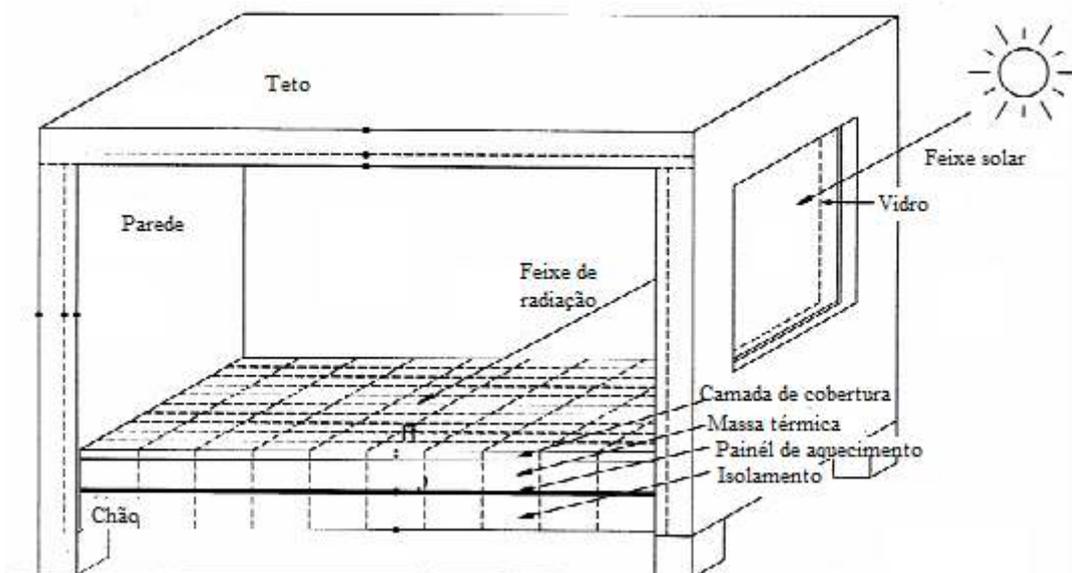


Figura 84: Representação esquemática da sala de teste (Athienitis e Chen, 2000).

O aquecimento radiante tem um maior número de vantagens comparativamente com os sistemas de aquecimento de ar convectivos. Este economiza espaço para coabitar e trabalhar desde que integrado na envolvente do edifício. Além disso, a massa térmica introduzida num sistema de aquecimento do piso pode ser utilizada como armazenamento de energia térmica nas horas fora de pico, e assim os picos de carga podem ser reduzidos e transferidos para noite quando os custos de eletricidade são mais baixos. Do ponto de vista da aplicação, os materiais densos como o betão podem causar flutuações da temperatura interior, já os PCMs podem oferecer grande armazenamento de calor latente durante a estreita gama de temperaturas à qual normalmente se encontram os edifícios, igualmente podem melhorar o nível de conforto térmico. A figura 85 ilustra o sistema de aquecimento elétrico de pavimento com placas de PCM estabilizado, constituído por isolamento de poliestireno, aquecedores elétricos, PCM, camada de ar e pavimento de madeira.



Figura 85: Sistema de aquecimento elétrico de pavimento com placas de PCM estabilizado (Lin et al., 2004).

O PCM é constituído por 75 % de parafina dispersa e 25 % de polietileno como material de suporte. O conceito é análogo aos outros casos de armazenamento de calor latente, os aquecedores elétricos aquecem e fundem a camada de material de mudança de fase usando a eletricidade noturna, que é mais barata, e o sistema armazena calor. Durante o dia, os aquecedores elétricos são desligados e a camada de PCM solidifica, descarregando o calor armazenado, aquecendo o pavimento e consecutivamente ambiente. Mais de 50 % da energia elétrica total usada para aquecimento foi transferida das horas de pico para as horas fora de pico.

Num outro desenvolvimento, Li et al. (2009) prepararam e estudaram um PCM, que consistia numa parafina micro encapsulada como meio de armazenamento de calor e um composto de polietileno de alta densidade/pó de madeira como matriz.

Os resultados indicam que este material composto tem potencial para sistemas de armazenamento de energia térmica em pisos elétricos e os efeitos da sua aplicação são extremamente influenciados pelo modo de aquecimento dos pavimentos e pela espessura das placas de PCM.

Nagano et al. (2000) apresentaram um sistema de ar condicionado do pavimento com armazenamento de calor latente em edifícios. O tamanho da célula experimental é de 0,5 m², e o material de mudança de fase granulada era feito de esferas de resíduos de espuma de vidro e mistura de parafina. A cama de PCM de 3 cm de espessura foi instalada debaixo do piso. Foi medida a alteração na temperatura ambiente e a

quantidade de calor armazenado, e os resultados indicaram possibilidade de deslocamento de carga de arrefecimento, utilizando PCM granulado compactado (Tyagi e Buddhi, 2007; Sharma et al., 2009; Zhou et al., 2012; Jeon et al., 2013; Pielichowska e Pielichowski, 2014).

Xu et al. (2005) usaram PCM de forma estabilizado em pavimentos de edifício solares passivos e desenvolveram um modelo para analisar a forma como vários fatores influenciam o desempenho térmico, tais como, espessura da camada PCM, temperatura de fusão, calor de fusão e condutividade térmica do PCM. Os resultados da análise são as seguintes:

- Com a finalidade de diminuir a oscilação de temperatura do ar interior, para uma dada condição de tempo e posição, a temperatura de fusão ideal é sensivelmente igual à temperatura média do ar interior em dias soalheiros de inverno;
- O calor de fusão e condutividade térmica do PCM devem ser maior do que 120 kJ/kg e do que $0,5W/mK$, respetivamente;
- A espessura da placa de PCM não deve ter mais do que 20 mm;
- Em comparação com a madeira, a telha e o metal são melhores como material de cobertura;
- O espaço de ar entre o PCM e o piso deve ser o menor possível.

6.5.6. Energia fotovoltaica

Os PCMs podem ser usados para regular termicamente os painéis fotovoltaicos integrados em edifícios, pois o rendimento dos últimos diminui com o aumento da temperatura de operação. A incorporação de materiais de mudança de fase para com uma temperatura semelhante à característica de um fotovoltaico (PV), 25 °C, para moderar o aumento de temperatura dos fotovoltaicos integrados em edifícios tem vindo a ser estudada.

Huang et al. (2004) trabalharam pela primeira vez na validação e aplicação de um modelo experimental de um sistema PV/PCM.

Foram estudadas três configurações: sistema com chapa de alumínio plana, sistema PV/PCM sem alhetas internas (ver figura 86) e sistema PV/PCM com alhetas internas (ver figura 87).

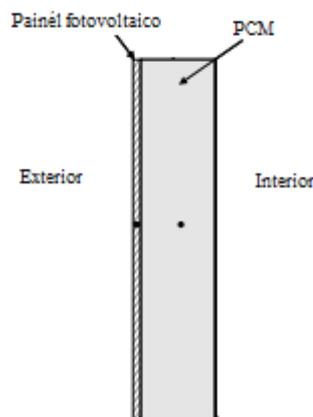


Figura 86: Configuração do sistema PV/PCM sem alhetas internas (Huang et al., 2004).

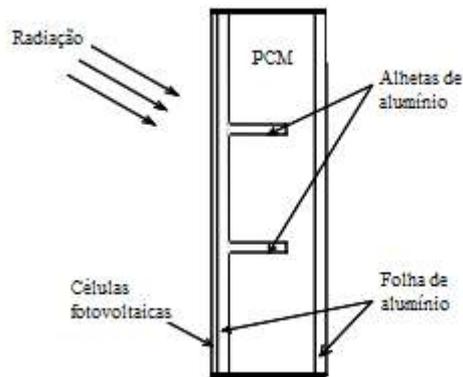


Figura 87: Configuração do sistema PV/PCM com alhetas internas (Huang et al., 2004).

Para manter a temperatura na superfície frontal do sistema PV/PCM à temperatura característica, a temperatura de transição tem de ser maior do que a temperatura ambiente e menor do que 25 °C. A evolução na performance térmica conseguida com as alhetas de alumínio é significativa. As alhetas permitem uma distribuição de temperatura no interior mais uniforme do sistema PV/PCM. No entanto, um grande número de alhetas pode limitar o movimento do PCM fundido, é necessária pesquisa adicional a fim de encontrar a relação entre o número e geometria das alhetas e o fluxo convecção.

Posteriormente, Huang, (2011) constatando que embora as alhetas melhorem a condutividade térmica, o período de regulação térmica diminui à medida que o volume de PCM é substituído por massa metálica do sistema de PV/PCM, investigou a integração de dois PCMs com diferentes temperaturas de transição de fase para melhorar a regulação térmica.

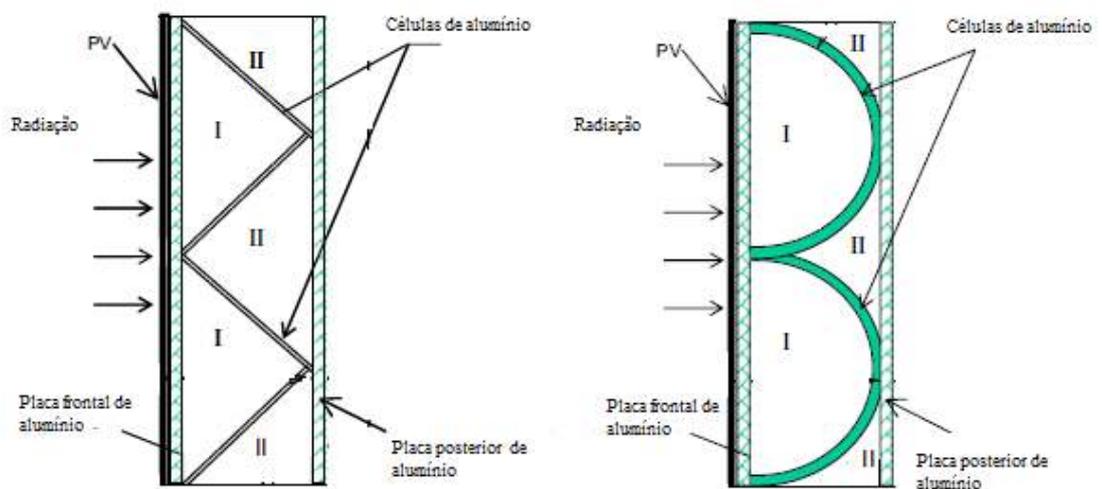


Figura 88: Configurações triangular e circular testadas (Huang, 2011).

Na figura 88 estão representadas as duas configurações, o I representa um tipo de material e o II outro tipo de material diferente.

Comparativamente com o caso anterior, o sistema com células metálicas triangulares utilizado para embargar os PCMs pode facilitar a expansão em volume e alongar o período de regulação térmica.

A avaliação de diferentes combinações de PCMs demonstrou que o desempenho do sistema PV/PCM depende:

- Da massa térmica dos PCMs;
- Da posição dos PCMs dentro do sistema PV/PCM;
- Das características térmicas dos PCMs e da estrutura do sistema PV/PCM;

Comparando as diferentes combinações, concluiu-se que o conjunto de materiais de mudança de fase RT27-RT21 com configuração triangular consegue a maior redução de temperatura durante uma operação diurna.

Malvi et al. (2011) apresentaram um modelo de balanço de energia e resultados de simulação de um sistema solar térmico fotovoltaico (PV) combinado que incorpora materiais de mudança de fase, apresentado na figura 89. Segundo os autores, esta é uma tecnologia promissora porque o PV converte as porções visíveis e ultravioleta do espectro solar, o solar térmico utiliza a parte infravermelha do espectro e o calor residual do PV, e o PCM reduz a temperatura do PV, o que aumenta o seu rendimento.

Ao incluir um PCM apropriado no sistema, a produção do painel fotovoltaico pode aumentar 9 %, acompanhado com um aumento médio de 20 °C da temperatura da água. Embora o aumento do desempenho fotovoltaico seja inversamente proporcional ao do solar térmico, pode ser alcançado um compromisso prático e útil entre os dois.

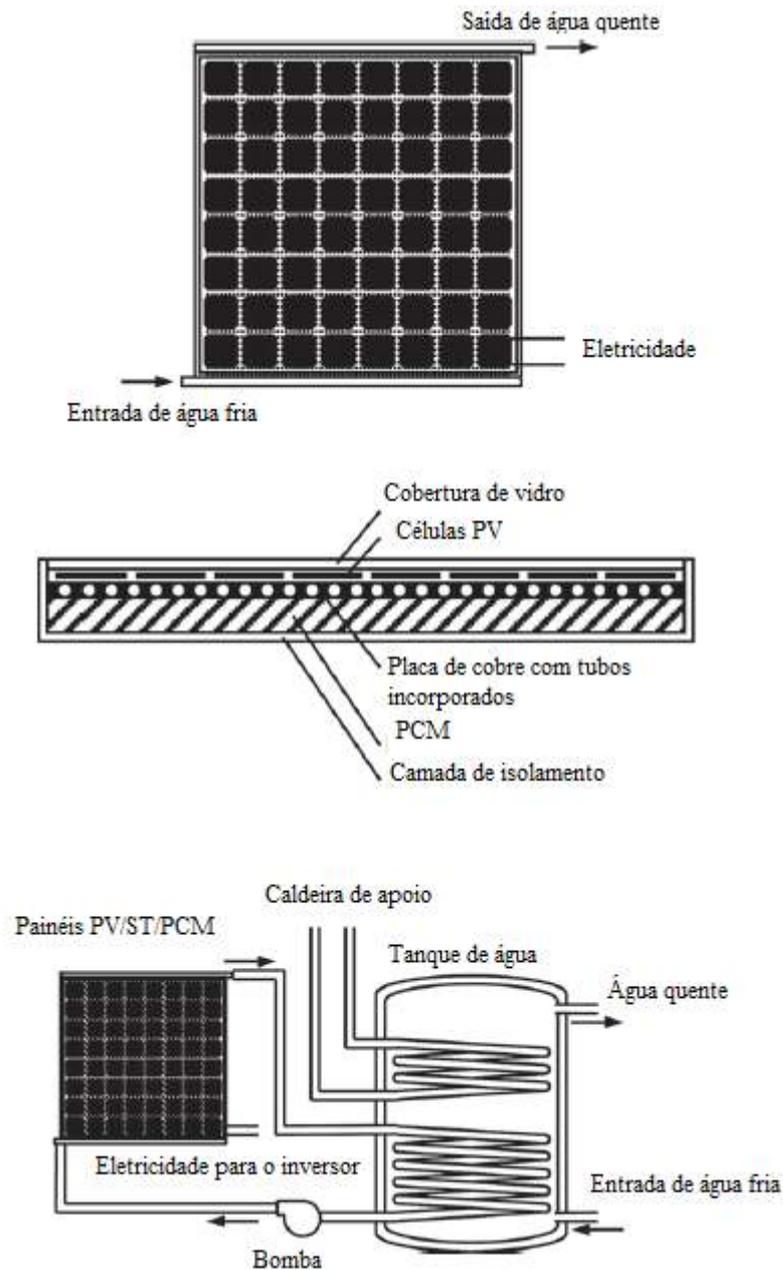


Figura 89: Ilustração da estrutura do painel combinado (Malvi et al., 2011).

A escolha do PCM ideal para integrar em sistemas fotovoltaicos não é fácil, pois os PCMs podem ter algumas das características desejáveis e outras evitáveis. Na tabela 21 estão apresentadas as propriedades desejáveis de um material de mudança de fase para utilização como regulador de temperatura de um painel fotovoltaico (Huang et al., 2004; Huang, 2011; Malvi et al., 2011; Pielichowska e Pielichowski, 2014; Hasan et al., 2014).

Tabela 21: Propriedades requeridas aos materiais de mudança de fase utilizados com função de regulação de temperatura dos fotovoltaicos (Hasan et al., 2014).

Propriedades	Requerimentos	Razão dos requisitos
Térmicas	Elevado calor latente	Absorção de calor máxima
	Elevada capacidade calorífica	Calor sensível mínimo
	Boa condutividade térmica	Eficiente na remoção de calor
	Ponto de fusão fixo	Comportamento consistente
	Mudança de fase reversível	Resposta diurna
Físicas	Fusão congruente	Gradiente térmico mínimo
	Pequena expansão de volume	Sem design exagerado
	Alta massa volúmica	Pequena necessidade de retenção
Cinéticas	Sobreaquecimento inexistente	Simples de congelar
	Boa taxa de cristalização	Solidificação rápida
Químicas	Estabilidade química	Longa duração
	Não corrosivo	Longa duração do recipiente
	Não inflamável	Cumprir requisitos de segurança dos edifícios
	Não explosivo	Favorável ao meio ambiente
	Não tóxico	
Económicas	Abundante	Competitividade do mercado
	Barato e rentável	Fiabilidade económica e penetração no mercado
Ambientais	Reciclável/ reutilizável	Facilidade de descartar
	Isento de odor	Confortável para aplicar em habitações

6.5.7. Estufas

As estufas agrícolas solares têm sido muito utilizadas nas últimas décadas a fim de aumentar a qualidade e produtividade das vegetais e plantas e reduzir o consumo de combustíveis fósseis para aquecimento e arrefecimento. As estufas mais eficazes requerem controlo de temperatura, humidade, radiação solar e composição de gás no interior, com consumo racional de energia.

Kürklü (1998) fez a investigação do uso de PCMs em estufas objetivando a conservação de energia. O estudo foi classificado em três grupos, de acordo com o tipo de material de mudança de fase utilizado: Cloreto de cálcio hexahidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), polietileno glicol-PEG, e parafinas. Kern e Aldrich (1979) estudaram a possibilidade armazenamento de energia dentro e fora de uma estufa coberta com fibra de vidro revestida de área 36 m^2 , com 1650 kg de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em latas de aerossóis. Dois armazenamentos com PCMs foram utilizados, um no interior e outro no exterior da estufa, ilustrados na figura 90. Enquanto a unidade de armazenamento situada no interior coleta o ar quente do cume da estufa durante o dia, à noite, a direção do fluxo de ar inverte para o processo de libertação de energia. Na unidade externa, também é invertido o fluxo durante a libertação de energia

do armazenamento. Os resultados indicaram que a unidade externa liberta 80-90 % da energia absorvida, correspondente a 60-80 % da unidade interna de armazenamento de energia (Kürklü, 1998).

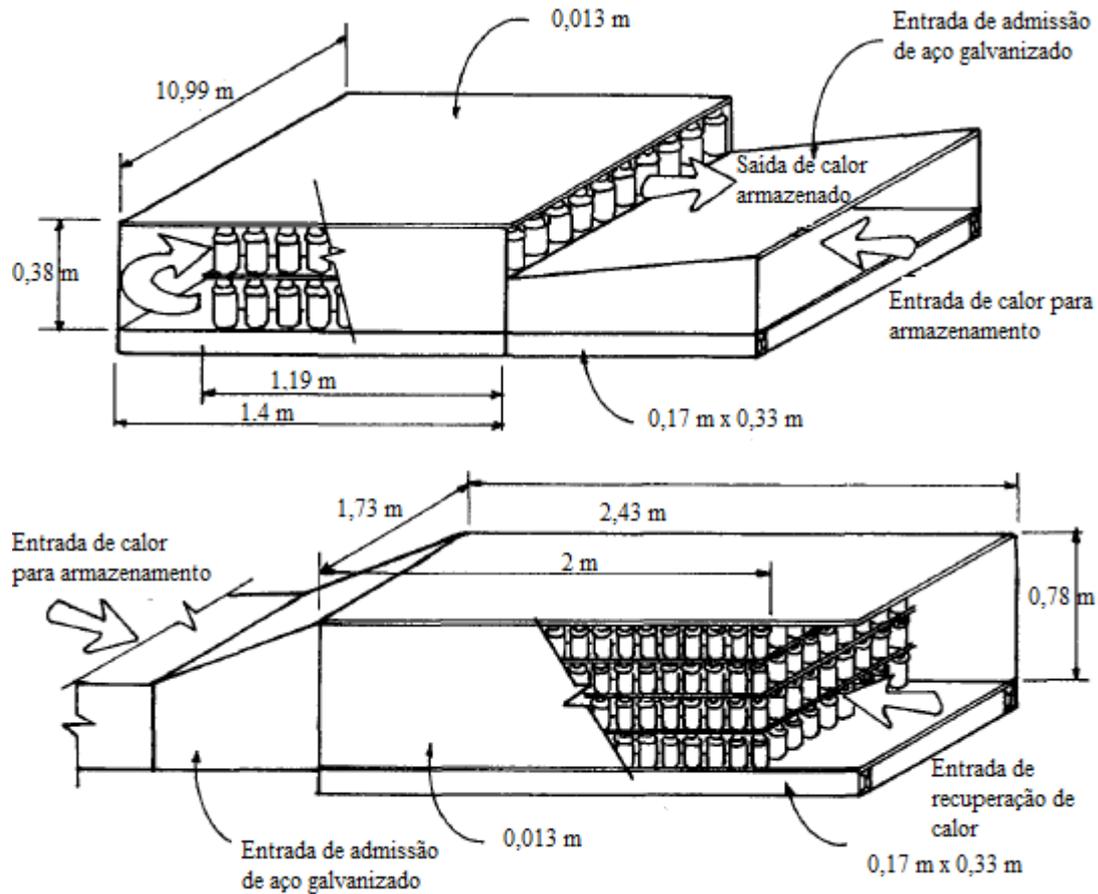


Figura 90: Ilustração da unidade interior e exterior (Kürklü, 1998).

Jaffrin et al. (1987) também realizaram um estudo de contentores de PCM enterrados no solo para estufas, ver figura 91. Neste modelo os recipientes são colocados em cinco camadas de prateleiras de betão, em túneis semicirculares de cloreto de cálcio hexahidratado. O calor é transferido com a passagem de ar pelas unidades. Os autores destacaram que é possível uma economia de 80 % em gás em comparação com estufas convencionais e de 60 % em estufas com cobertura dupla. O consumo de eletricidade dos ventiladores foi determinado, e revelou ser 10 % inferior à carga de aquecimento da estufa.

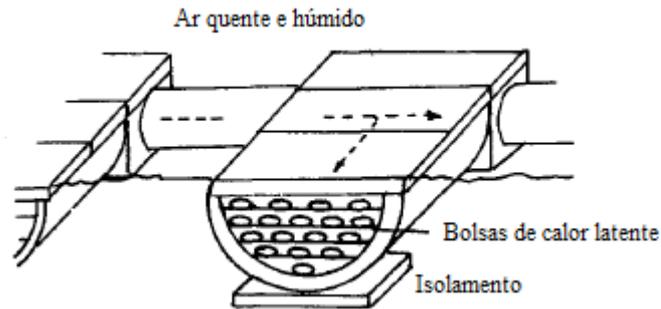


Figura 91: Disposição dos recipientes de PCM do solo (Kürklü, 1998).

Os materiais para armazenamento de calor latente também podem ser empilhados em prateleiras dentro da estufa. Neste sistema realizado por Song (1988) o ar quente circulava na estufa através do sistema de armazenamento para aumentar a taxa carga/descarga de PCM. O calor armazenado foi utilizado nas horas sem sol para manter a temperatura da estufa desejada. O $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado como material de mudança de fase.

Kfirkliti et al. (1997) usaram $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ como PCM em estufas. No seu estudo, foram empregados dois tipos de PCM semelhantes, um com temperatura de fusão na gama 22-25 °C, o outro com cerca de 8 °C, o primeiro para redução das temperaturas de pico de verão, o segundo para prevenção de gelo nas estufas. Concluíram que o rendimento da captação solar foi de 29 % e 30 % respectivamente.

6.5.8. Outros

Painel de fachada-PCM para iluminação natural e aquecimento de sala

Ismail e Henríquez (2001) estudaram a eficiência térmica de dois envidraçados, simples e duplo com caixa-de-ar e enchimento em PCM, particularmente, a transmitância e o coeficiente global de transferência de calor. A concepção experimental está representada esquematicamente na figura 92. O PCM é mantido no tanque em estado líquido, é bombeado e solidifica no espaço entre os vidros, impedindo o calor de se dissipar através da janela, mantendo a temperatura interior. Quando o espaço entre vidros é completamente cheio de PCM é conseguida uma redução total de 55 % na energia transmitida. No caso do vidro simples, o coeficiente global de transferência de calor do envidraçado diminui cerca de 3,2 % quando se passa de uma espessura de 3 para 6 mm. No caso do vidro duplo, o aumento do espaçamento entre vidros, de 3 para 6 mm, representa uma queda de 6,4 % no valor da transferência de calor (Ismail e Henríquez, 2001).

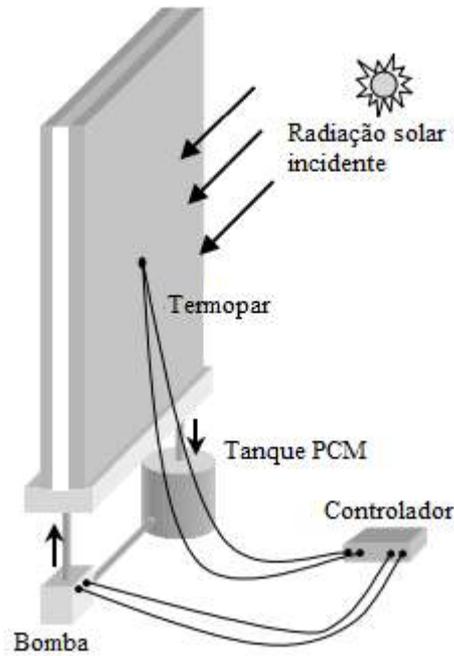


Figura 92: Vista esquemática da janela (Ismail e Henríquez, 2001).

Os vidros duplos combinados com material de mudança de fase resultam em elementos de iluminação com propriedades promissoras. Comparativamente aos vidros duplos sem PCM, um painel de fachada com PCM oferece cerca de 30 % menos perdas em fachadas orientadas a sul. Os ganhos de calor solar também são reduzidos em 50 %.

Os painéis de fachada com PCM melhoram o conforto térmico no inverno, especialmente à noite. Se for utilizado um PCM com temperatura de fusão acima dos 30 °C, o conforto térmico no verão também melhorará durante o dia, comparativamente com um vidro duplo tenha ou não proteção solar interior.

O aspeto homogêneo dos sistemas com PCM é conseguido com o uso de um cobrimento, por exemplo, uma tela de vidraça.

Na figura 93 pode observar-se a configuração do sistema de vidros duplos com integração de PCM.

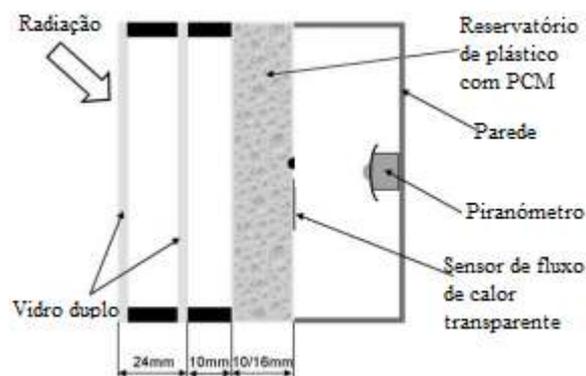


Figura 93: Configuração do sistema descrito (Weinläder et al., 2005).

Para concluir, os painéis de fachada com PCM são um bom complemento para janelas convencionais. É melhor serem instalados em locais onde não seja necessário contato visual com o ambiente, estes painéis fornecem iluminação homogênea e performance térmica com perdas de calor muito baixas. Os problemas que ainda existem são as fugas dos recipientes, principalmente se os PCMs usados foram sais hidratados (Weinländer et al., 2005).

7. Pré dimensionamento de um sistema de acumulação de energia térmica com mudança de fase

7.1. Dedução

Pretende-se com esta análise ter uma ideia das dimensões necessárias para um sistema de acumulação de energia térmica.

Na figura 94 está representada a configuração do sistema em análise. Um reservatório de volume V contém o material onde se acumula a energia térmica sendo a massa volúmica deste ρ_s , o material está por isso na fase sólida. Ao ser-lhe fornecida energia o material funde passando a ter uma massa volúmica de ρ_l .

Vai ser analisado um ciclo de funcionamento composto por duas etapas. Na primeira parte acumula-se energia não havendo consumo de energia térmica, e o material passará de fase sólida à fase líquida. Na segunda etapa, embora se possa continuar a acumular energia térmica, o que domina é o consumo de energia e por isso o material, passará de fase líquida à fase sólida.

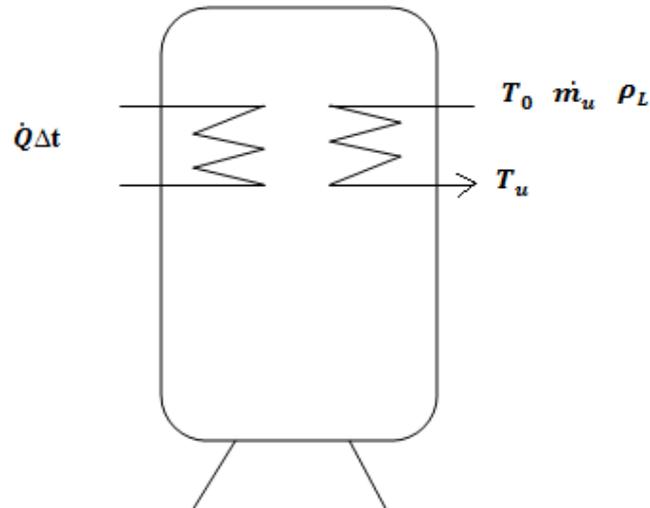


Figura 94: Reservatório com análise termodinâmica simplista.

O produto $\dot{Q} \Delta t$ apresentado na figura 94 representa o fornecimento de energia térmica ao reservatório, já do lado direito do tanque está representado o consumo de energia pelo utilizador.

Durante a primeira parte do processo de duração - t_a , tempo de aquecimento - o balanço térmico é o seguinte:

$$\dot{Q} t_a = V h_{sl} \rho_l \quad (5)$$

$$t_a = \frac{V h_{sl} \rho_l}{\dot{Q}} \quad (6)$$

Sendo,

h_{sl} , o calor latente de fusão

\dot{Q} , a potência térmica que se deseja acumular

V , o volume do reservatório de acumulação

ρ_l , a massa volúmica de líquido

ρ_s , a massa volúmica de sólido

c_l , a capacidade térmica mássica da água

\dot{m}_u , o caudal de utilização

Considera-se que:

$$V = \frac{m_p}{\rho_l} \quad (7)$$

Pois,

$$V \rho_l = (V - dV) \rho_s \text{ ou } V \rho_l h_{sl} = (V - dV) \rho_s h_{sl}$$

mas pode sempre usar-se $m_p = V \rho_l$, pois a massa de material de mudança de fase é sempre a mesma seja qual for o seu estado.

Onde m_p é a massa do material de mudança de fase a ser utilizado. Quando este passa à fase sólida há logicamente uma contração pois $\rho_l < \rho_s$ e por isso o volume do recipiente de ter em conta o espaço ocupado pelo material na fase líquida, e na análise energética pode considerar-se sempre $m_p = V \rho_l$ como se demonstrou anteriormente.

Na segunda fase do processo pode admitir-se que se continua a acumular energia, mas há em simultâneo consumo por parte do utilizador. Nesta segunda etapa de duração t_u - tempo de utilização – a utilização de energia faz-se à custa da potência térmica disponível e do calor anteriormente acumulado. Equacionando:

$$t_u \dot{m}_u c_l (T_u - T_0) = \dot{Q} t_u + V h_{sl} \rho_l \quad (8)$$

Ou seja,

$$t_u = \frac{V h_{sl} \rho_l}{\dot{m}_u c_l (T_u - T_0) - \dot{Q}} \quad (9)$$

Para um ciclo de funcionamento:

$$t = t_a + t_u \quad (10)$$

Tendo em conta as equações (5) e (8),

$$V h_{sl} \rho_l = \dot{Q} t_a \quad (11)$$

$$V h_{sl}\rho_l = t_u [\dot{m}_u c_l (T_u - T_0) - \dot{Q}] \quad (12)$$

Como os primeiros membros das equações (11) e (12) são iguais:

$$\dot{Q} t_a = t_u [\dot{m}_u c_l (T_u - T_0) - \dot{Q}] \quad (13)$$

Chega-se a:

$$\dot{Q} = \frac{t_u}{t_a + t_u} \dot{m}_u c_l (T_u - T_0) \quad (14)$$

Determinando a fração de utilização como:

$$f_u = \frac{t_u}{t_a + t_u} \quad (15)$$

Obtém-se da equação (14) que,

$$\dot{Q} = f_u \dot{m}_u c_l (T_u - T_0) \quad (16)$$

Combinando agora a equação (5) com a equação (16):

$$V = f_u t_a \frac{\dot{m}_u c_l [T_u - T_0]}{h_{sl}\rho_l} \quad (17)$$

7.2. Caso prático

No seguimento da dedução feita no subcapítulo anterior, vai agora ser elaborada uma análise real, para dar uma noção da evolução de algumas das variáveis tendo em conta valores aceitáveis do dia-a-dia.

O caso de estudo estudado é uma casa de habitação, para a qual se arbitrará valores de potência de 3 kW, 5 kW e 10 kW. O valor do caudal de utilização varia entre 5 a 30 l/min, intervalo que poderá abranger todos países, a temperatura de utilização será 50 °C, e a temperatura ambiente de 20 °C. O objetivo é traçar curvas do fator de utilização, f_u , em função de caudal de utilização, e do volume de armazenamento para um ciclo t (tempo de armazenamento + tempo de utilização) de 1 hora, 2 horas e 5 horas em função do caudal de utilização, para cada uma das potências. O material de

mudança de fase escolhido tem que apresentar uma temperatura maior do que a de utilização. Tendo em conta o requisito anterior, a evolução volume-caudal de utilização vai ser feita para três tipos de materiais de mudança de fase, dois orgânicos: parafina 6035, cera de parafina; e um inorgânico: nitrato de magnésio hexahidratado.

Para o primeiro gráfico, figura 95, foi utilizado a capacidade térmica mássica da água, c_l , a temperatura de utilização, T_u , a temperatura ambiente, T_0 , a potência, \dot{Q} , e o caudal mássico de utilização, \dot{m}_u . O valor de potência tomou valores de 3 kW, 5 kW e 10 kW, o caudal mássico variou de 5 até 30 l/min, e os restantes valores estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Valores da temperatura de utilização, temperatura ambiente e capacidade térmica da água.

T_u (°C)	T_0 (°C)	c_l (kJ/kgK)
50	20	4,1868

$$f_u = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_u c_l (T_u - T_0)} \quad (18)$$

Utilizando a equação (18) para as três diferentes potências, chega-se ao gráfico que está apresentado na figura 95, da relação do fator de utilização com o caudal mássico de utilização.

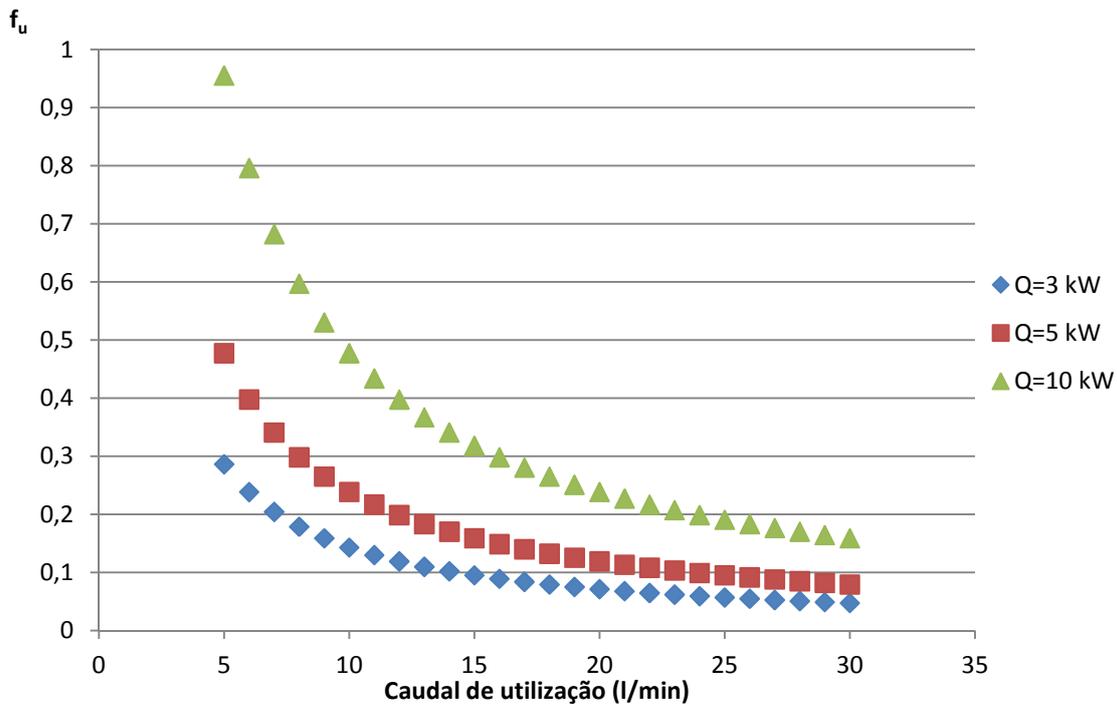


Figura 95: Evolução do fator de utilização (f_u) com o caudal de utilização, para potência de 3 kW, 5 kW e 10 kW.

Como podemos observar da figura 95, o fator de utilização diminui com o aumento do caudal mássico de utilização e aumenta com a potência térmica. Sendo este valor, f_u , apenas dependente das condições iniciais pretendidas, é igual para todos os materiais de mudança de fase testados e para qualquer duração de tempo de ciclo completo.

Na tabela 23 estão representados os valores de h_{sl} , ρ_l e $T_{fusão}$ dos diferentes materiais de mudança de fase.

Tabela 23: Valores de calor latente de fusão, massa volúmica e temperatura de fusão dos materiais de mudança de fase utilizados.

Material de mudança de fase	h_{sl} (kJ/kg)	ρ_l (kg/m ³)	$T_{fusão}$ (°C)
Parafina 6035	189	795	58-60
Cera de parafina	266	790	64
Nitrato de magnésio hexahidratado	162,8	1550	89

Pela equação (17) dada por:

$$V = f_u t_a \frac{\dot{m}_u c_l [T_u - T_0]}{h_{sl} \rho_l}$$

Vão ser traçados os gráficos da variação do volume de armazenamento com o caudal mássico de utilização.

Utilizando,

- Os valores tabelados acima, na tabela 23, das propriedades de cada um dos materiais de mudança de fase;
- Os fatores de utilização determinados para traçar o gráfico anterior, para 3 kW, 5 kW e 10 kW;
- Os valores da temperatura de utilização e ambiente e capacidade térmica mássica da água estipulados;
- Variação de caudal de utilização de 5 a 30 l/min;

e calculando o valor de t_a , tendo,

$$t_u = t f_u \text{ e } t = t_a + t_u$$

Ou seja,

$$t_a = t - f_u t \quad (19)$$

E sabendo que t vai tomar os valores apresentados abaixo,

Tabela 24: Valores de tempo de ciclo que vão ser analisados.

	1º caso (1h)	2º caso (2h)	3º caso (5h)
t	3600 s	7200 s	18000 s

Obtiveram-se finalmente os gráficos:

- Caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Parafina 6035* para duração de 1 hora, 2 horas e 5 horas dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW (figura 96);
- Caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Cera de Parafina* para duração de 1 hora, 2 horas e 5 horas dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW (figura 97);
- Gráfico caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Nitrato de magnésio hexahidratado* para duração de 1 hora, 2 horas e 5 horas dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW (figura 98).

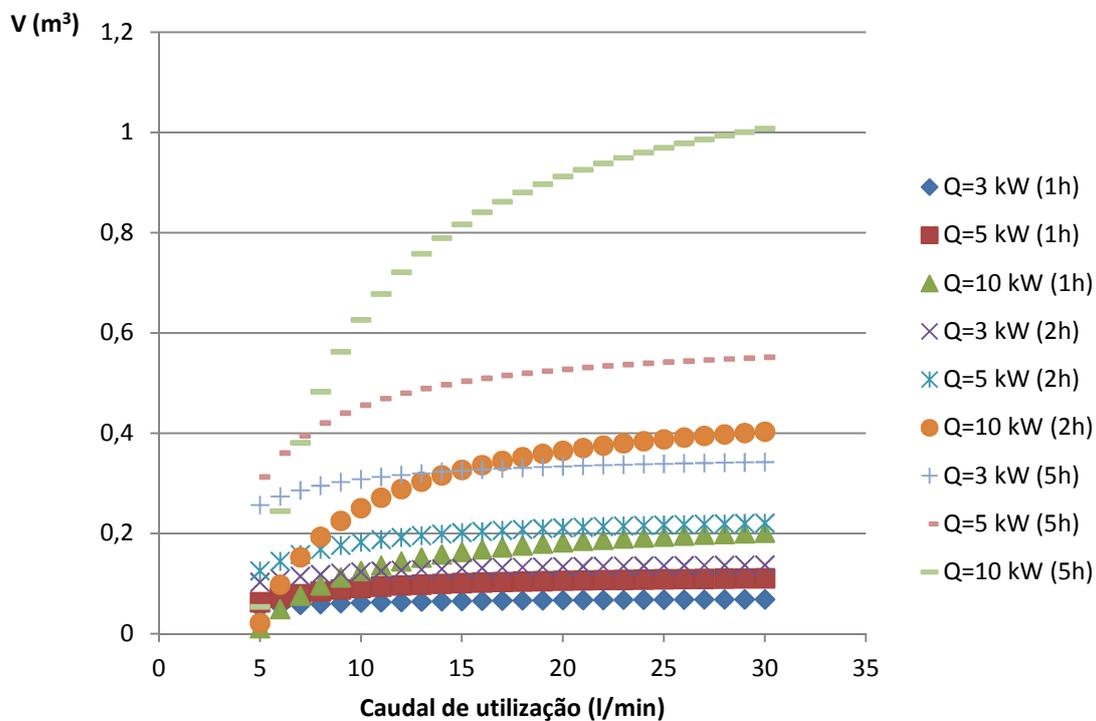


Figura 96: Caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Parafina 6035* para duração de 1h, 2h e 5h dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW.

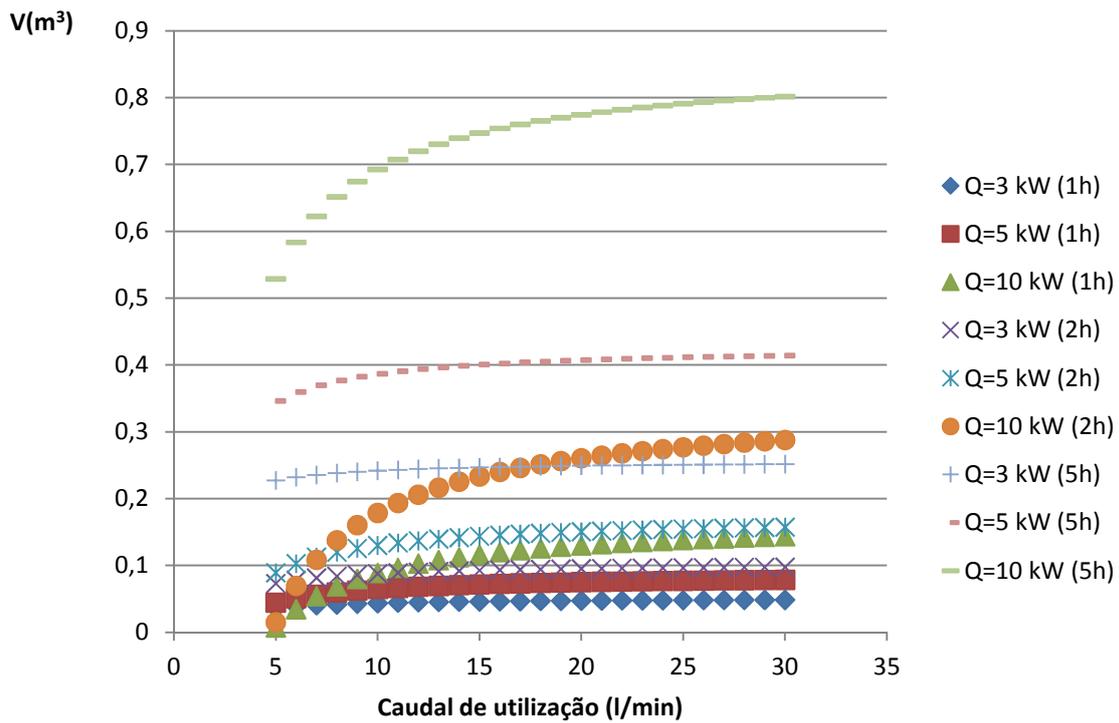


Figura 97: Caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Cera de Parafina* para duração de 1h, 2h e 5h dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW.

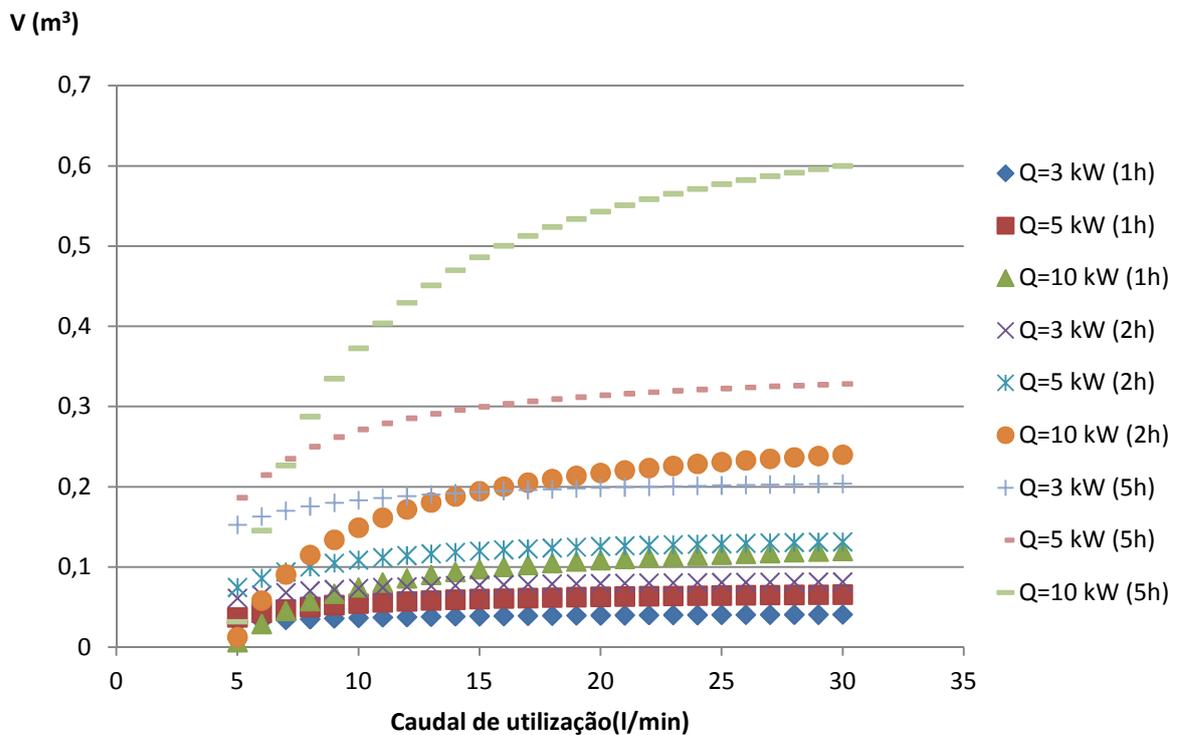


Figura 98: Caudal de utilização versus volume de armazenamento da *Nitrato de magnésio hexahidratado* para duração de 1h, 2h e 5h dos tempos cíclicos, e para potências de 3kW, 5 kW e 10 kW.

Depois de observar todos os gráficos consegue prontamente concluir-se que há uma característica semelhante nos 3 gráficos, ou seja, para os três materiais de mudança de fase, a partir de um caudal mássico de 10 l/min, o volume de armazenamento mantém-se mais ou menos constante para todas potências e durações de ciclo.

Verifica-se que para tempo de ciclo, quanto maior for potência requerida, maior é o volume de armazenamento necessário. Para cada potência, o volume de armazenamento é sempre maior para tempos de armazenamento maiores, mas um tempo de ciclo maior não impõe um volume de armazenamento independente da potência e obrigatoriamente maior, exemplificando, é preciso um volume maior para 10 kW numa hora de ciclo do que para 3kW em duas horas de ciclo.

Numa visão geral, como seria de esperar, o nitrato de magnésio hexahidratado, tendo uma elevada massa volúmica comparativamente com os outros, e um calor de fusão semelhante, necessita de volumes de armazenamento mais pequenos do que os outros dois materiais para armazenar a mesma quantidade de energia, em todos os casos de estudo. De entre os três, a parafina é o material de mudança de fase que necessita de maiores volumes.

Em termos de dimensão de espaço requerido, o melhor material de mudança de fase é o nitrato de magnésio hexahidratado, mas seria também importante ter em conta o custo de cada material, pois consoante o preço do kg de cada PCM, é que se saberia o que compensaria mais em termos económicos.

8. Conclusão

A riqueza de uma comunidade está intimamente ligada à utilização de energia, a qual é a mãe de qualquer atividade industrial e económica. A grande percentagem de energia utilizada no Mundo provém dos combustíveis fósseis. Devido ao rápido aumento da população e do desenvolvimento económico, o consumo de grandes quantidades de combustíveis fósseis, pela humanidade, tem aumentado drasticamente, pelo que existem dois problemas que devem ser considerados. O primeiro é o fato do seu fim de vida útil ser inevitável e estar a aproximar-se como resultado do uso corrente atual. Poderá demorar algumas décadas, como são os casos do gás e do petróleo, ou alguns séculos como no caso do carvão. O segundo problema é que a queima de combustíveis tem tido um impacto extremamente negativo para o ambiente, sobretudo na produção em excesso de dióxido de carbono para a atmosfera. As fontes renováveis de energia têm poucos efeitos ambientais em comparação com as convencionais e podem satisfazer a necessidades energética Mundial nos próximos anos.

A natureza da energia solar é incoerente. Não só de noite se nota este fenómeno, mas também nos dias de céu encoberto e devido às mudanças sazonais, daí a oscilação da energia proveniente do sol. A acumulação temporária de energia solar para uso posterior corrige o desfasamento existente entre a oferta e a procura de energia, e é essencial para aplicações dependentes da energia solar. Existem dois tipos de sistemas de armazenamento de energia térmica, armazenamento de calor sensível e armazenamento de calor latente. Este projeto foi desenvolvido para expor os sistemas de armazenamento de calor latente, esta técnica de armazenamento de energia é feita através de materiais de mudança de fase. O calor é armazenado pela mudança de fase sólida para fase líquida de um material, a temperatura praticamente constante. Ultimamente esta técnica tem suscitado um enorme interesse por parte dos investigadores devido à elevada capacidade de armazenamento de energia dos materiais de mudança de fase. Embora ainda existam alguns problemas como separação de fase, sobrearrefecimento e risco de chama, que precisam de ser abordados antes de estes sistemas se tornarem económica e tecnicamente favoráveis como sistemas de armazenamento de energia de calor latente e possam ser disponibilizados para uso generalizado.

Os materiais de mudança de fase mais utilizados são os sólido-líquido, que estão divididos em três grupos de materiais de mudança de fase (PCMs): orgânicos, inorgânicos e compostos eutéticos. A maioria dos materiais orgânicos são quimicamente estáveis, não sofrem sobreaquecimento, e não são corrosivos. A sua pressão de vapor é baixa, são compatíveis com muitos materiais de construção e têm bom calor latente por unidade de peso. As maiores desvantagens são o risco de chama, grandes variações de volume na mudança de fase e baixa condutividade térmica. Os materiais inorgânicos exibem elevado calor latente de fusão e elevada condutividade térmica. Por acréscimo, são mais baratos e não inflamáveis. No entanto, têm as desvantagens de serem corrosivos em relação à maioria dos metais e sofrerem separação de fases e sobreaquecimento, que afetam as suas propriedades de mudança de fase. O uso de agentes de nucleação minimiza o sobreaquecimento e a segregação de fases.

Durante as últimas décadas, uma larga gama de aplicações usando PCMs em sistemas de armazenamento de calor têm vindo a ser estudadas. Nas aplicações médicas os PCMs trouxeram possibilidade de conforto dos doentes, transporte de elementos delicados, como sanguíneos, e até de deteção de substâncias no sangue. No ramo eletrónico e automóvel foram desenvolvidos sistemas de refrigeração, de pré-aquecimento dos catalisadores, de arrefecimento do motor, e nos motores de combustão interna para redução da emissão de gases. Grandes esforços foram feitos na aplicação em edifícios, para aquecimento e arrefecimento, utilizando PCMs embebidos em materiais de construção incluindo paredes, placas, pavimento, integração de PCMs em sistemas de água quente, fotovoltaicos, etc. Estas aplicações podem ser atraentes com o objetivo de deslocar as cargas de aquecimento e arrefecimento para períodos fora dos picos de consumo.

As melhorias térmicas num edifício devido à inclusão de PCMs dependem do tipo de PCM, da sua temperatura de fusão, da percentagem de PCM misturado com o material convencional, com o clima e orientação do edifício. A otimização destes parâmetros é fundamental para o sucesso dos PCMs em material de construção.

Os PCMs são efetivamente um bom método para reduzir a utilização de sistemas de climatização. Os PCMs compostos têm um efeito favorável na redução das flutuações térmicas, na redução e atraso do pico de calor, e no atraso do arrefecimento depois do pôr-do-sol. Têm capacidade para aliviar a influência do ambiente exterior, e de funcionar como reguladores automáticos de temperatura ambiente interior para atenuar as flutuações de temperatura no interior e aumentar o conforto térmico.

Ainda estão por descobrir muitas aplicações, e nesse sentido, a pesquisa neste ramo permanece em contínuo desenvolvimento.

9. Trabalhos futuros

O armazenamento de energia térmica com materiais de mudança de fase é uma área de pesquisa crescente e dinâmica, este interesse pode ser ilustrado com a variedade e quantidade de informação de investigação que está disponível acerca desta matéria. O armazenamento é a chave para por em prática uma estratégia combinada de utilização de energia de forma sustentável e conceção de materiais de nova geração.

As tendências futuras na área dos materiais de mudança de fase estão certamente relacionadas com a utilização de nano e biomateriais. Os nanomateriais podem ter um papel revolucionador por terem propriedades muito superiores às dos tradicionais, tenho especial interesse o fato de apresentarem elevada condutividade térmica, no entanto as questões de segurança não estão totalmente esclarecidas. Com vista a implementar estes nanomateriais em PCM com aplicação medicinal ou têxtil, por exemplo, deve ser estudada e compreendida perfeitamente a nanotoxicidade para serem conhecidos os efeitos a longo prazo da sua utilização no corpo humano.

Como se sabe, cada vez mais há investigação em prol de aplicar materiais de mudança de fase em edifícios, em paredes, tetos, etc., e uma problemática real e previamente estudada que deve ser tida em consideração é a de possibilidade de incêndio. É inconcebível o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de calor latente em edifícios e estruturas de construção que corram risco de incêndio. Seria interessante observar as combinações e o tipo de encapsulamento, ou não, de materiais de mudança de fase utilizados na construção que têm menor, ou até nenhuma perda, de características térmicas, quando lhes é introduzido um retardador de chama.

Havendo atualmente diversos estudos em protótipos reais de salas onde se implementaram sistemas de armazenamento de energia com materiais de mudança de fase, o próximo passo evolutivo que inspirará o arranque e incentivo para uma nova geração de habitações e edifícios energeticamente “mais baratos”, está dependente da implementação destes sistemas em edifícios modernos. Sendo estes métodos demasiado importantes para a sustentabilidade e de médio/alto custo de investimento, a perceção real do seu emprego seria atraente, visto que facilitaria a sensibilização da sociedade para as suas aplicabilidades práticas e vantagens.

No caso de Portugal, poderia ser feita uma análise detalhada do comportamento dos PCMs, tanto a nível geográfico como temporal, para ser visível a evolução, ao longo do ano e da localização, das capacidades térmicas, calor de fusão e temperatura de fusão de alguns tipos de materiais de mudança de fase. Deste modo, seria otimizado o processo de planeamento, escolhendo-se mais prontamente o material de mudança de fase mais adequado a cada região.

A questão do custo é urgente e determinante, este deve portanto ser reduzido num futuro próximo. O preço das matérias-primas e do encapsulamento é que determina o preço dos materiais de mudança de fase, e hoje em dia ainda é uma barreira. O custo do macro encapsulamento é relativamente caro, e o processo de micro encapsulamento é ainda mais, duas ou três vezes, dispendioso. Os biomateriais são mais renováveis, baratos e amigos do ambiente do que as parafinas, uma investigação mais estreita das suas características podia tornar estes materiais comumente utilizados e assim acarretar ainda mais benefícios da aplicação dos sistemas de armazenamento de energia. Uma forma de diminuir os custos é generalizar a utilização destes materiais.

No caso dos edifícios, é considerada a substituição dos materiais de mudança de fase parafínicos por materiais de mudança de fase inorgânicos, sais hidratados, para tirar partido das suas propriedades não inflamáveis, mas estes têm o inconveniente de serem dificilmente micro encapsulados. Os esforços para micro encapsular hidratos de sal têm-se verificado, embora com problemas de permeabilidade e estabilidade. A solução está no desenvolvimento de PCMs de sais hidratados de baixo custo, e estáveis que possam ser integrados em aplicações de construção.

No que diz respeito ao dimensionamento de um sistema de acumulação de energia por mudança de fase, seria interessante fazer um estudo mais aprofundado, para além do pré dimensionamento simplista feito neste trabalho. Na dedução desenvolvida no capítulo 8 apenas foram revelantes para as equações dos balanços energéticos os fenómenos termodinâmicos do sistema, porém a análise feita não é reflexo do que acontece na realidade. Na prática, para dimensionar corretamente um sistema de acumulação de energia devem ser tidos em conta os fenómenos de transferência de calor aos quais o sistema está exposto.

Bibliografia

- Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H. e Quenard, D., 2006. "Thermal testing and numerical simulation of a prototype cell using light wallboards coupling vacuum isolation panels and phase change material." *Energy and Buildings* no. 38 (6):673-681.
- Alawadhi, E. M., 2008. "Thermal analysis of a building brick containing phase change material." *Energy and Buildings* no. 40 (3):351-357.
- ASHRAE, A. H. H., 2000. "Systems and equipment." *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta*.
- Ataer, O. E., 2006. "Storage of thermal energy." *Encyclopedia of Life Support*.
- Athienitis, A. e Chen, Y., 2000. "The effect of solar radiation on dynamic thermal performance of floor heating systems." *Solar Energy* no. 69 (3):229-237.
- Athienitis, A., Liu, C., Hawes, D., Banu, D. e Feldman, D., 1997. "Investigation of the thermal performance of a passive solar test-room with wall latent heat storage." *Building and environment* no. 32 (5):405-410.
- Barnes, F. S. e Levine, J. G., 2011. *Large energy storage systems handbook*. Boca Raton, Flórida: CRC Press.
- Bhargava, A. K., 1983. "A solar water heater based on phase-changing material." *Applied Energy* no. 14 (3):197-209.
- Borbely, A.-M. e Kreider, J. F., 2001. *Distributed generation: the power paradigm for the new millennium*. Boca Raton, Flórida: CRC press.
- Boyes, J. D. e Clark, N. H. 2000. "Technologies for energy storage. flywheels and super conducting magnetic energy storage". Comunicação apresentada em Power Engineering Society Summer Meeting, 2000. IEEE.
- Burch, S. D., Keyser, M. A., Colucci, C. P., Potter, T. F., Benson, D. K. e Biel, J. P. 1996. "Applications and benefits of catalytic converter thermal management". Comunicação apresentada em Presented at SAE Fuels & Lubricants Spring Meeting (Dearborn, MI).
- Cabeza, L. F., Castellon, C., Nogues, M., Medrano, M., Leppers, R. e Zubillaga, O., 2007. "Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings." *Energy and Buildings* no. 39 (2):113-119.

- Cabeza, L. F., Ibanez, M., Sole, C., Roca, J. e Nogués, M., 2006. "Experimentation with a water tank including a PCM module." *Solar Energy Materials and Solar Cells* no. 90 (9):1273-1282.
- Canbazoglu, S., Şahinaslan, A., Ekmekyapar, A., Aksoy, Ý. G. e Akarsu, F., 2005. "Enhancement of solar thermal energy storage performance using sodium thiosulfate pentahydrate of a conventional solar water-heating system." *Energy and buildings* no. 37 (3):235-242.
- Cao, S., 2010. "State of the art thermal energy storage solutions for high performance buildings."
- Castellón, C., Medrano, M., Roca, J., Nogués, M., Castell, A. e Cabeza, L., 2007. "Use of microencapsulated phase change materials in building applications." *University of Lleida, Spain*.
- Castellón, C., Nogués, M., Roca, J., Medrano, M. e Cabeza, L., 2005. Microencapsulated phase change materials (PCM) for building applications.
- Chiu, J. N., 2011. "Heat transfer aspects of using phase change material in thermal energy storage applications."
- ClimateTechWiki. 2006. "Energy Storage: Capacitors". Acedido a 13 de Abril de 2014. www.climatetechwiki.org.
- Comtemporâneo, B. d. D. P., 2014. "Consumo de energia primária". Acedido a 17 de Abril de 2014. www.pordata.pt.
- Cotterman, T., 2013. "Energy storage technologies: transforming America's intelligent electrical."
- Darkwa, K. e O'Callaghan, P., 2006. "Simulation of phase change drywalls in a passive solar building." *Applied thermal engineering* no. 26 (8):853-858.
- de Aguiar, D. J. L. B. 2009. "Incorporação de Materiais de Mudança de Fase em Materiais de Construção", Universidade do Minho.
- Dimensions, C., 1978. "Now the Sun Can be Stored." *Construction Dimensions* no. 1978 (July).
- Dinçer, I. e Rosen, M. A., 2011. *Thermal Energy Storage Systems and Applications*. 2nd ed. Chichester, Reino Unido.
- Donald R. Fosnacht, P. D., 2011. "Pumped Hydro Energy Storage Using Abandoned Mine Pits on the Mesabi Iron Range of Minnesota". www.nrri.umn.edu.
- DYA. 2013. "DYA energia solar". Acedido a 23 de Junho de 2014. <http://www.tecnometalenergiasolar.com.br/>.
- Energy Storage Association, E., 2014. "Energy Storage Technologies". Acedido a 27 de Março 2014. www.energystorage.org.
- Energy, U. S. D. o. e Office, T. S. E. C., 2007. "Energy Education: Solar Ponds". Acedido a 21 de Abril de 2014. www.energyeducation.tx.gov.
- EPRI, E. P. R. I., 2003. *Integrated Distributed Generation and Energy Storage Concepts*. Palo Alto, CA.
- Farid, M. M., Khudhair, A. M., Razack, S. A. K. e Al-Hallaj, S., 2004. "A review on phase change energy storage: materials and applications." *Energy conversion and management* no. 45 (9):1597-1615.
- Ferraz, A. L. F., do Carmo, M. J., Oliveira, Â. R. e Júnior, L. d. O. A., 2012. "Aplicações de armazenadores de energia em sistemas elétricos de potência: A necessidade de inserção em currículos de ensino de engenharia mecânica e estudo para o caso SMES."
- Gao, D. e Deng, T., 2013. "Energy storage: Preparations and physicochemical properties of solid-liquid Phase change materials for thermal energy storage."

- Garbagnoli, P., Musitelli, M., Del Curto, B. e Pedferri, M., 2012. "Development of Cellulose Panels with Porous Structure for Sustainable Building Insulation."
- Goutham, K. e Krishna, C. S., 2013. "Solar Pond Technologies." *International Journal of Engineering Research and General Science* no. 1 (2).
- Gumus, M., 2009. "Reducing cold-start emission from internal combustion engines by means of thermal energy storage system." *Applied thermal engineering* no. 29 (4):652-660.
- Hasan, A., McCormack, S., Huang, M. e Norton, B., 2014. "Characterization of phase change materials for thermal control of photovoltaics using Differential Scanning Calorimetry and Temperature History Method." *Energy Conversion and Management* no. 81:322-329.
- Huang, M., 2011. "The effect of using two PCMs on the thermal regulation performance of BIPV systems." *Solar Energy Materials and Solar Cells* no. 95 (3):957-963.
- Huang, M., Eames, P. e Norton, B., 2004. "Thermal regulation of building-integrated photovoltaics using phase change materials." *International Journal of heat and mass transfer* no. 47 (12):2715-2733.
- Huggins, R. A., 2010. *Energy storage*. Stanford, California: Springer.
- Ismail, K. e Henríquez, J., 2001. "Thermally effective windows with moving phase change material curtains." *Applied Thermal Engineering* no. 21 (18):1909-1923.
- Jenkins, N., 2010. *Distributed generation*. Londres, Reino Unido: The Institution of Engineering and Technology.
- Jeon, J., Lee, J.-H., Seo, J., Jeong, S.-G. e Kim, S., 2013. "Application of PCM thermal energy storage system to reduce building energy consumption." *Journal of thermal analysis and calorimetry* no. 111 (1):279-288.
- Khalifa, A. J. N., Suffer, K. H. e Mahmoud, M. S., 2013. "A storage domestic solar hot water system with a back layer of phase change material." *Experimental Thermal and Fluid Science* no. 44:174-181.
- Kim, K.-b., Choi, K.-w., Kim, Y.-j., Lee, K.-h. e Lee, K.-s., 2010. "Feasibility study on a novel cooling technique using a phase change material in an automotive engine." *Energy* no. 35 (1):478-484.
- Kotzé, J. P., von Backström, T. W. e Erens, P. J., 2013. "High Temperature Thermal Energy Storage Utilizing Metallic Phase Change Materials and Metallic Heat Transfer Fluids." *Journal of Solar Energy Engineering* no. 135 (3):035001.
- Kürklü, A., 1998. "Energy storage applications in greenhouses by means of phase change materials (PCMs): a review." *Renewable Energy* no. 13 (1):89-103.
- Lai, C.-m. e Chiang, C.-m., 2006. "How phase change materials affect thermal performance: hollow bricks." *Building Research & Information* no. 34 (2):118-130.
- Li, B., Liu, T., Hu, L., Wang, Y. e Gao, L., 2013. "Fabrication and Properties of Microencapsulated Paraffin@ SiO₂ Phase Change Composite for Thermal Energy Storage." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* no. 1 (3):374-380.
- Lin, K., Zhang, Y., Xu, X., Di, H., Yang, R. e Qin, P., 2004. "Modeling and simulation of under-floor electric heating system with shape-stabilized PCM plates." *Building and Environment* no. 39 (12):1427-1434.
- Lingayat, A. B. e Suple, Y. R., 2013. "Review On Phase Change Material As Thermal Energy Storage Medium: Materials, Application." *International Journal of Engineering Research and Application* no. 3 (4):916-921.
- Lv, Y., Zou, Y. e Yang, L., 2011. "Feasibility study for thermal protection by microencapsulated phase change micro/nanoparticles during cryosurgery." *Chemical Engineering Science* no. 66 (17):3941-3953.

- Magill, M. C., 2011. "PCMS for solar thermal energy storage ". Acedido a 29 de Abril de 2014. www.puretemp.com.
- Malvi, C., Dixon-Hardy, D. e Crook, R., 2011. "Energy balance model of combined photovoltaic solar-thermal system incorporating phase change material." *Solar Energy* no. 85 (7):1440-1446.
- Mendes, J. F., Joyce, A., Giestas, M. C., Horta, P. e Brites, M. J., 2010. "Armazenamento de Energia Solar Térmica."
- Mettawee, E.-B. S. e Assassa, G. M., 2006. "Experimental study of a compact PCM solar collector." *Energy* no. 31 (14):2958-2968.
- Mochane, M. J. 2011. "Polymer Encapsulated Paraffin Wax to be Used as Phase Change Material for Energy Storage", University of the Free State (Qwaqwa Campus).
- Mondal, S., 2008. "Phase change materials for smart textiles—An overview." *Applied Thermal Engineering* no. 28 (11):1536-1550.
- Nelson, G., 2002. "Application of microencapsulation in textiles." *International Journal of Pharmaceutics* no. 242 (1):55-62.
- Nunes, L. M. G., 2011. "Eficiência energética de edifícios-contributo dos PCMs e parede Trombe."
- Oliveira, J. F. A. B., 2010. "Sistema de armazenamento de energia em bobinas supercondutoras."
- Outlast. 2003. "Outlast, the perfect heat management ". <http://www.outlast.com/>.
- . 2006. "Phase Change Materials by Outlast". Acedido a 21 de Maio de 2014. <http://moondial.typepad.com/fashionabletechnology/materialstextiles/page/2/>.
- Pacific Gas and Electric Company, P. E., 2014. "Compressed Air Energy Storage". Acedido a 8 de Abril de 2014. www.pge.com.
- Pacson, T., 2011. "Phase change materials and building applications: an introduction."
- Pavlov, G. K. e Olesen, B. W. 2011. "Seasonal Ground Solar Thermal Energy Storage- Review of Systems and Applications". Comunicação apresentada em ISES Solar World Congress 2011.
- Pepermans, G., Driesen, J., Haeseldonckx, D., Belmans, R. e D'haeseleer, W., 2005. "Distributed generation: definition, benefits and issues." *Energy policy* no. 33 (6):787-798.
- Pielichowska, K. e Pielichowski, K., 2014. "Phase change materials for thermal energy storage." *Progress in Materials Science* no. 65:67-123.
- Portaspana, C. e Jennifer. 2012. "High temperature thermal energy storage systems based on latent and thermo-chemical heat storage."
- Prakash, J., Garg, H. e Datta, G., 1985. "A solar water heater with a built-in latent heat storage." *Energy conversion and management* no. 25 (1):51-56.
- Py, X., Olives, R. e Mauran, S., 2001. "Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material." *International Journal of heat and mass transfer* no. 44 (14):2727-2737.
- Rathod, M. K. e Banerjee, J., 2013. "Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* no. 18:246-258.
- Renewables, O., 2014. "Solar Heating Systems". www.oxfordrenewables.co.uk.
- Ribeiro, P. F., Johnson, B. K., Crow, M. L., Arsoy, A. e Liu, Y., 2001. "Energy storage systems for advanced power applications." *Proceedings of the IEEE* no. 89 (12):1744-1756.

- Saifullah, A., Iqbal, A. S., Saha, A., Mesda, Y., Isik, B., Okoro, A., Nwojiji, C., Osegbo, F. e Ndubueze, V., 2012. "Solar pond and its application to desalination." *Asian Transactions on Science & Technology* no. 02 (03).
- Sarasua, A. E., Molina, M. e Mercado, P., 2013. *Energy Storage-Technologies and Applications*. Rijeka, Croatia: InTech.
- Sarı, A., 2004. "Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties." *Energy Conversion and Management* no. 45 (13):2033-2042.
- Sarı, A. e Kaygusuz, K., 2003. "Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling." *Renewable Energy* no. 28 (6):939-948.
- Schmidt, T., Mangold, D. e Müller-Steinhagen, H. 2003. "Seasonal thermal energy storage in Germany". Comunicação apresentada em ISES solar world congress.
- Schossig, P., Henning, H.-M., Gschwander, S. e Hausmann, T., 2005. "Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials." *Solar Energy Materials and Solar Cells* no. 89 (2):297-306.
- Sciuto, G., 2012. "Innovative latent heat thermal storage elements design based on nanotechnologies."
- Shaikh, S., Lafdi, K. e Hallinan, K., 2008. "Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials." *Journal of applied physics* no. 103 (9):094302.
- Sharma, A. e Chen, C., 2009. "Solar Water Heating System with Phase Change Materials." *International Review of Chemical Engineering-Rapid Communications* no. 1 (4).
- Sharma, A., Tyagi, V., Chen, C. e Buddhi, D., 2009. "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications." *Renewable and Sustainable energy reviews* no. 13 (2):318-345.
- Sharma, S. D. e Sagara, K., 2005. "Latent heat storage materials and systems: a review." *International Journal of Green Energy* no. 2 (1):1-56.
- Shilei, L., Neng, Z. e Guohui, F., 2006. "Impact of phase change wall room on indoor thermal environment in winter." *Energy and Buildings* no. 38 (1):18-24.
- Socaciu, L. G., 2011. "Seasonal Sensible Thermal Energy Storage Solutions." *Leonardo Electronic Journal of Practices & Technologies* (19).
- Stevens, V., Craven, C. e Grunau, B., 2013. "Thermal Storage Technology Assessment."
- Tan, F. e Fok, S., 2006. "Cooling of helmet with phase change material." *Applied thermal engineering* no. 26 (17):2067-2072.
- Tan, F. e Tso, C., 2004. "Cooling of mobile electronic devices using phase change materials." *Applied thermal engineering* no. 24 (2):159-169.
- Tanks, D., 2010. "Thermal Energy Storage Tanks". Acedido a 14 de Abril de 2014. www.dntanks.org.
- Ter-Gazarian, A. G., 2011. *Energy Storage for Power Systems*. 2nd ed. Londres, Reino Unido: The Institution of Engineering and Technology.
- Ticsay, C., 2014. "Incorporating Phase Change Materials Into Textiles." *illumin* no. XV (II). <http://illumin.usc.edu/printer/2/get-that-34just-right34-feel-incorporating-phase-change-materials-into-textiles/>.
- Tiwari, G. N., Rai, S. N., Ram, S. e Singh, M., 1988. "Performance prediction of PCCM collection-cum-storage water heater: Quasi-steady state solution." *Energy Conversion and Management* no. 28 (3):219-223. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0196890488900258>. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904\(88\)90025-8](http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904(88)90025-8).

- Tyagi, V. V. e Buddhi, D., 2007. "PCM thermal storage in buildings: a state of art." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* no. 11 (6):1146-1166.
- Ukrainczyk, N.,Kurajica, S. e Šipušić, J., 2010. "Thermophysical comparison of five commercial paraffin waxes as latent heat storage materials." *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* no. 24 (2):129-137.
- Vasiliev, L.,Burak, V.,Kulakov, A.,Mishkinis, D. e Bohan, P., 2000. "Latent heat storage modules for preheating internal combustion engines: application to a bus petrol engine." *Applied thermal engineering* no. 20 (10):913-923.
- Wang, C.,Hossain, M.,Ma, L.,Ma, Z.,Hickman, J. J. e Su, M., 2010. "Highly sensitive thermal detection of thrombin using aptamer-functionalized phase change nanoparticles." *Biosensors and Bioelectronics* no. 26 (2):437-443.
- Weinläder, H.,Beck, A. e Fricke, J., 2005. "PCM-facade-panel for daylighting and room heating." *Solar Energy* no. 78 (2):177-186.
- Weng, Y.-C.,Cho, H.-P.,Chang, C.-C. e Chen, S.-L., 2011. "Heat pipe with PCM for electronic cooling." *Applied Energy* no. 88 (5):1825-1833.
- Yahya, S., 2012. "Phase transformation of phase change materials (PCM)". Acedido a 29 de Abril de 2014. <http://epg.eng.ox.ac.uk/>.
- Yin, H.,Gao, X.,Ding, J.,Zhang, Z. e Fang, Y., 2010. "Thermal management of electronic components with thermal adaptation composite material." *Applied Energy* no. 87 (12):3784-3791.
- Zalba, B.,Marín, J. M.,Cabeza, L. F. e Mehling, H., 2003. "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications." *Applied thermal engineering* no. 23 (3):251-283.
- Zhang, D.,Li, Z.,Zhou, J. e Wu, K., 2004. "Development of thermal energy storage concrete." *Cement and concrete research* no. 34 (6):927-934.
- Zhou, D.,Zhao, C.-Y. e Tian, Y., 2012. "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications." *Applied energy* no. 92:593-605.
- Zondag, P. d. H. A., 2012. "Seasonal and daily heat storage for heating & cooling of buildings".
- ZPryme. 2012. "Power systems of the future: The case for energy storage, distributed generation, and microgrids". www.smartgrid.ieee.org.