

### 3. Resultados

#### 3.1. Considerações gerais

Para o esclarecimento dos termos foi realizada uma definição em base à Fig 58. Temos que:

*Tempo para atingir a temperatura de mudança de fase ( $t_m$ )*, aquele medido desde o início do resfriamento da cápsula até chegar à temperatura do Máximo de massa específica.

*Tempo de super-resfriamento ( $t_{SR}$ )*, aquele medido desde que o MMF passa pela temperatura de mudança de fase até o início da nucleação.

*Tempo de nucleação ou relaxação estrutural ( $t_N$ )*, tempo medido desde o início até o fim da formação do gelo dendrítico.

*Tempo efetivo de solidificação ( $t_{MF}$ )*, aquele medido desde o fim da formação do gelo dendrítico até a finalização da mudança de fase do MMF. Este é realmente o tempo que leva a cápsula para solidificar-se, este parâmetro é independente do super resfriamento.

*Tempo total de solidificação ( $t_{sol}$ )*, medido desde o início do resfriamento da cápsula até a finalização da mudança de fase ( $t_{sol} = t_m + t_{SR} + t_N + t_{MF}$ ). Este parâmetro é afetado pelo super-resfriamento, isto devido a que se o super-resfriamento aparece e permanece por muito tempo, afeta este valor.

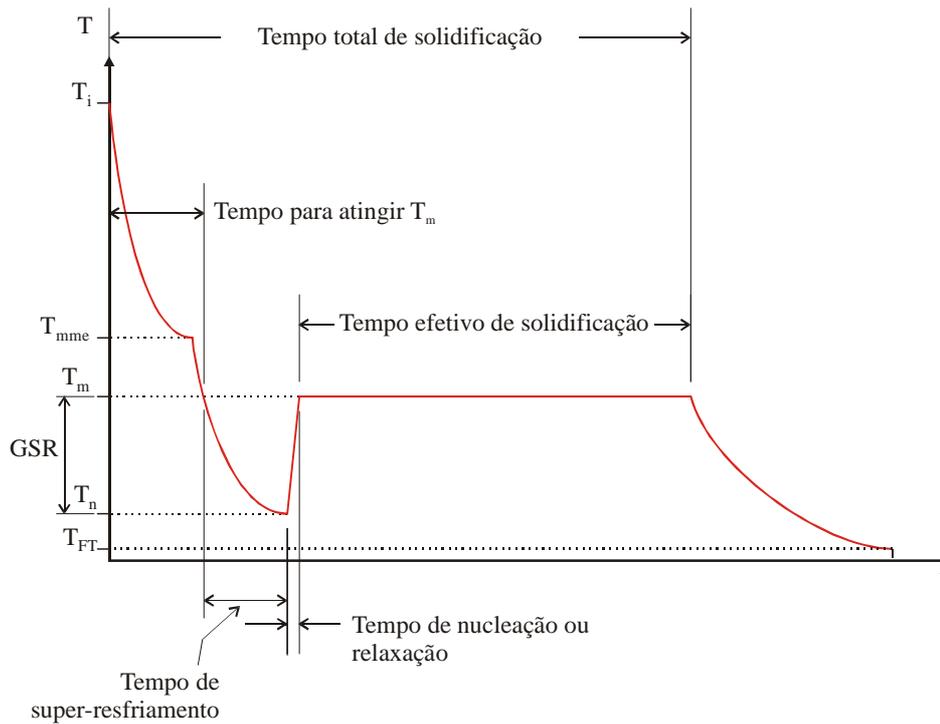


Figura 58. Definição de termos.

### 3.2. Análise estatística do super-resfriamento e nucleação. Introdução ao estudo da taxa de resfriamento

Como já foi mencionado no item. 2.2.4.a., os testes foram realizados com diferentes materiais e diferentes temperaturas do FT. Cada condição de teste foi repetida 20 vezes, mantendo-se exatamente as mesmas condições. Ao todo foram 400 testes. As características das cápsulas nesta etapa de testes são mostradas na tabela a seguir.

Tabela 5. Características das cápsulas para a análise estatística.

Característica	Valor/ Descrição
Diâmetro interno, mm	45
Diâmetro externo, mm	48
Espessura da parede, mm	1,5
Comprimento, mm	188,6
Volume, dm <sup>3</sup>	0,3
Materiais	Acrílico, PVC, Bronze, Alumínio.
Rugosidade, µm	Acrílico 0,11 PVC 1,08 Bronze 1,59 Alumínio 0,6
Total de testes	400

A distribuição dos termopares, para esta etapa de testes esta mostrada na Fig. 59.

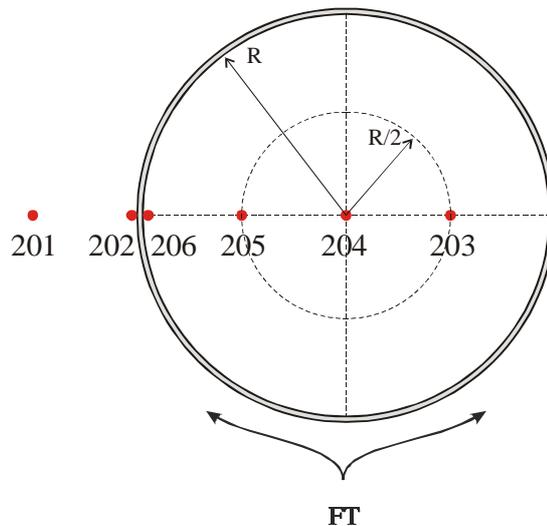


Figura 59. Disposição dos termopares.

### 3.2.1. Curvas características do processo de resfriamento do MMF em cápsulas cilíndricas

Durante a realização dos testes desta etapa foram observadas curvas bastantes características de acordo com o tipo de teste. Modelos característicos das experiências realizadas aqui apresentadas. A classificação dos tipos de super-resfriamento apresentados no capítulo 1 foi feita com base nestes resultados experimentais. Pode-se observar, por exemplo, dos resultados obtidos que, para todas as cápsulas e para uma temperatura do FT igual a  $-2^{\circ}\text{C}$ , o super-resfriamento sempre ocorre, porém, a nucleação não se verifica. Neste caso, os testes eram interrompidos depois de transcorridas 5 horas. A Fig. 60 mostra o comportamento da temperatura para cada posição dos termopares em um teste onde a temperatura do FT era  $-4^{\circ}\text{C}$ . Observa-se que os pontos monitorados atingem a temperatura do FT e logo ficam no equilíbrio metaestável por até 5 h, instante onde é finalizado o teste.

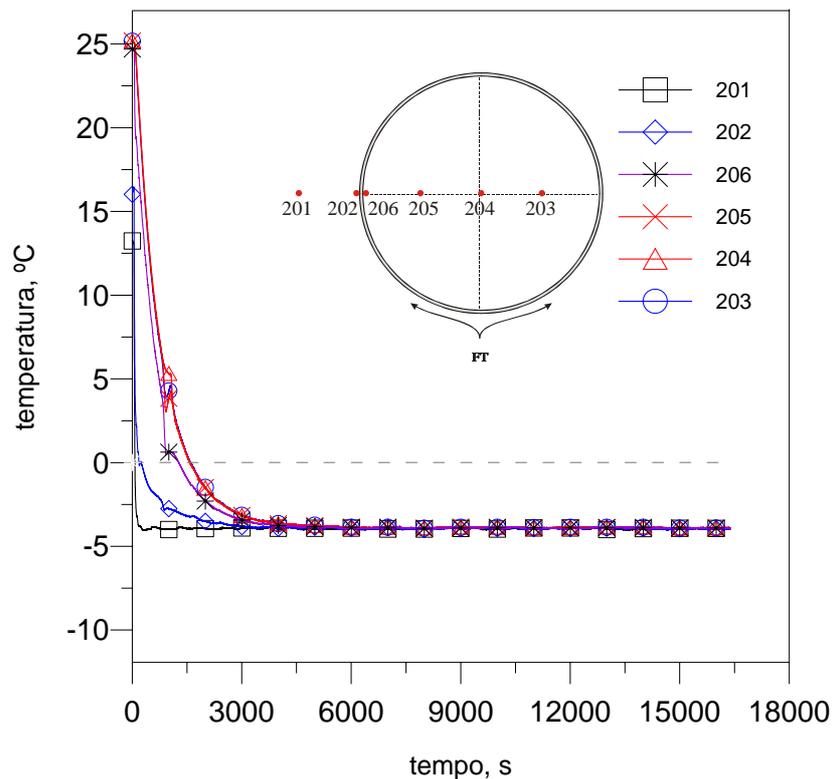


Figura 60. Resfriamento da cápsula de acrílico de 45 mm e  $T_{FT} = -4^{\circ}\text{C}$

A maioria dos casos de cápsulas de PVC e Acrílico com temperatura do FT de  $-6^{\circ}\text{C}$ , apresentou super-resfriamento sem nucleação (Fig. 61 e 62). Assim como no exemplo anterior, o teste foi interrompido ao final de 5 horas.

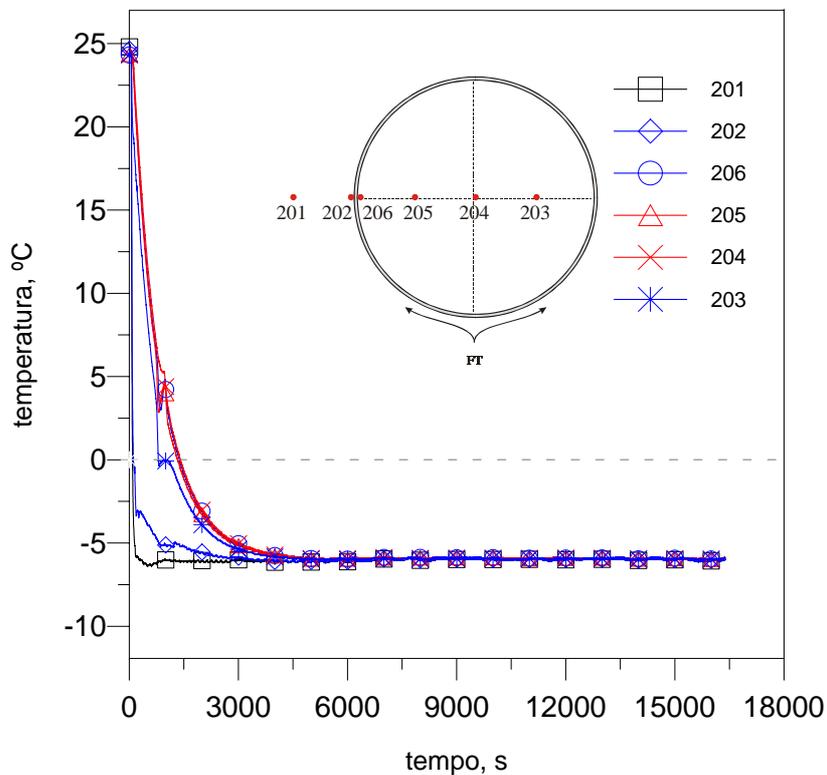


Figura 61. Resfriamento da cápsula de PVC D = 45 mm e  $T_{FT} = -6^{\circ}\text{C}$

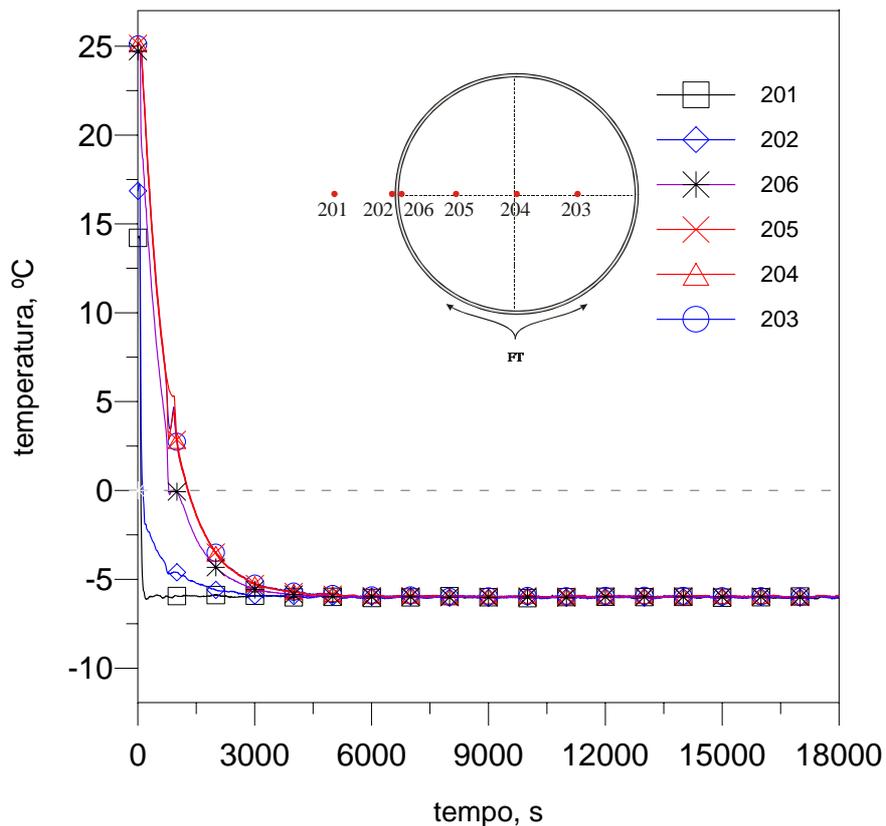


Figura 62. Resfriamento da cápsula de acrílico  $D = 45 \text{ mm}$  e  $T_{FT} = -6^\circ\text{C}$ .

Cabe mencionar que qualquer perturbação ao longo do teste faria com que a nucleação acontecesse. Por este motivo foram tomadas precauções para que não ocorressem colisões na bancada, batidas de porta, sons, etc.

Para os testes representativos com temperatura do FT de  $-6^\circ\text{C}$  e cápsulas de metal (Fig 63 e 64), pode-se observar a diferença entre um caso da cápsula de bronze (Fig. 63), que apresentou super-resfriamento prolongado ( $t_{SR} = 4000 \text{ s}$  aproximadamente) e um com alumínio (Fig. 64), onde o período de super-resfriamento foi de  $1400 \text{ s}$  aproximadamente. Uma informação importante é o tempo efetivo de solidificação que, para o caso do bronze, é de aproximadamente  $5000 \text{ s}$  e, para o alumínio,  $4000 \text{ s}$ . Apesar de ter permanecido por mais tempo super-resfriada, a cápsula de bronze precisa de mais tempo até que o MMF no seu interior seja totalmente solidificado, face à sua menor condutividade térmica.

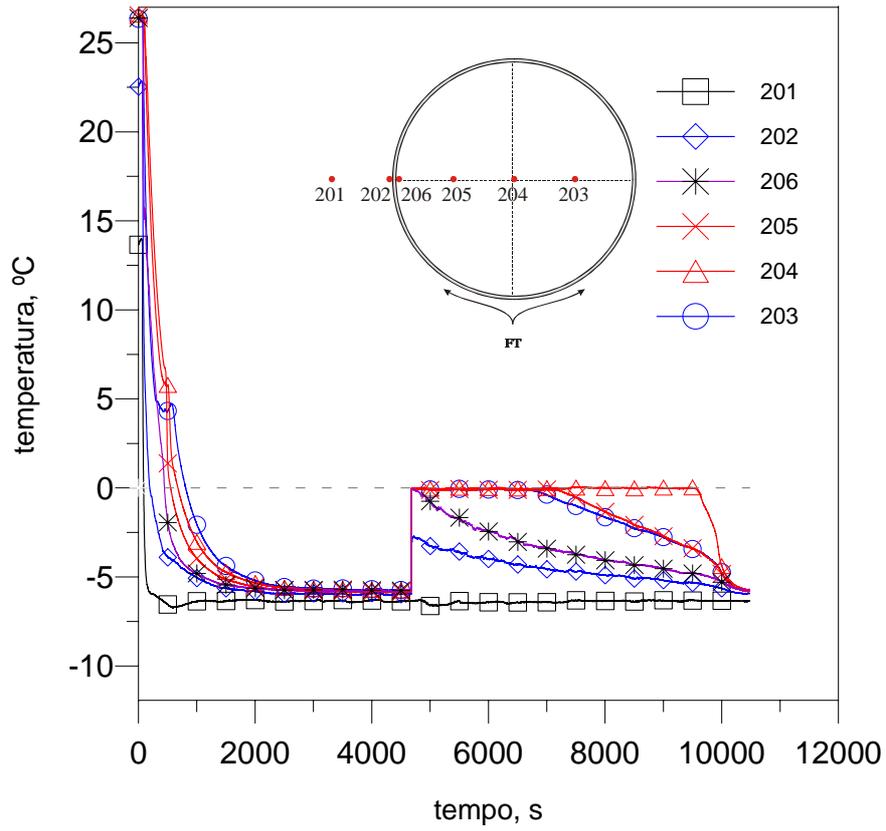


Figura 63. Resfriamento da cápsula de bronze de 45 mm e  $T_{FT} = -6^{\circ}\text{C}$ .

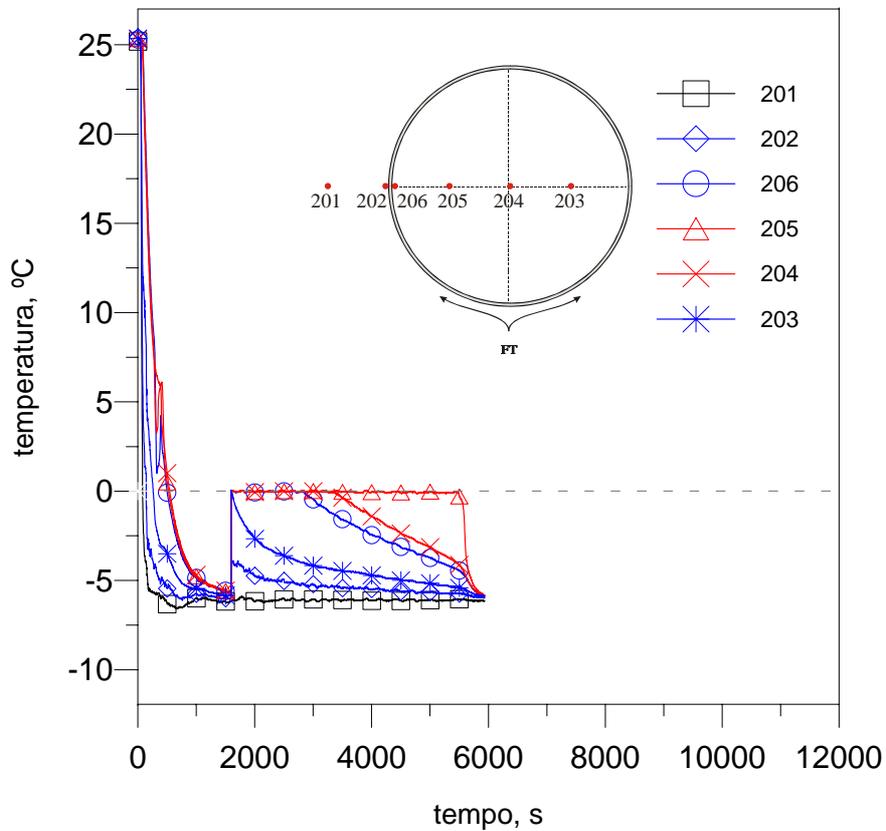


Figura 64. Resfriamento da cápsula de alumínio de 45 mm e  $T_{FT} = -6^{\circ}\text{C}$ .

Para os casos de temperatura do FT de  $-8^{\circ}\text{C}$ , pode-se observar, nas Figs. 65 e 66, que todos os testes com bronze apresentaram solidificação sem super-resfriamento. Comparando-os com os casos com cápsulas de alumínio, pode-se deduzir que o tempo de solidificação é mais influenciado pela condutividade térmica do que pelo efeito de super-resfriamento do MMF.

O tempo total de solidificação é definido como o intervalo tempo decorrido desde o início do teste até a solidificação total do líquido no interior da cápsula.

Para temperaturas do FT de  $-10^{\circ}\text{C}$ , as curvas características são semelhantes ao caso anterior.

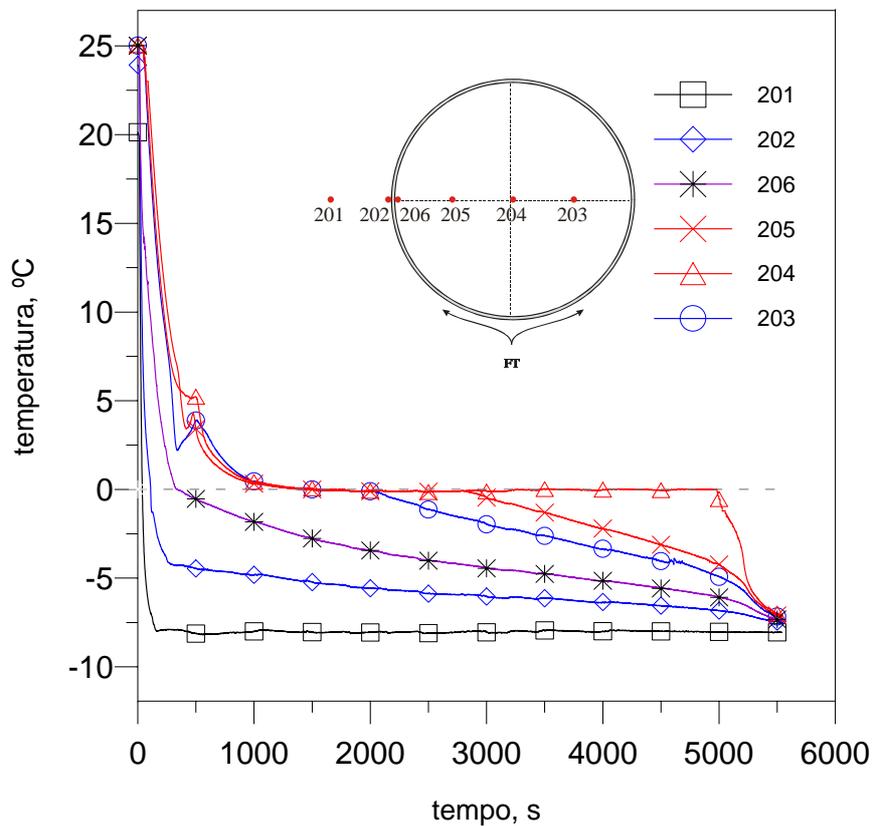


Figura 65. Resfriamento da cápsula de bronze  $D = 45 \text{ mm}$  e  $T_{FT} = -8^{\circ}\text{C}$ .

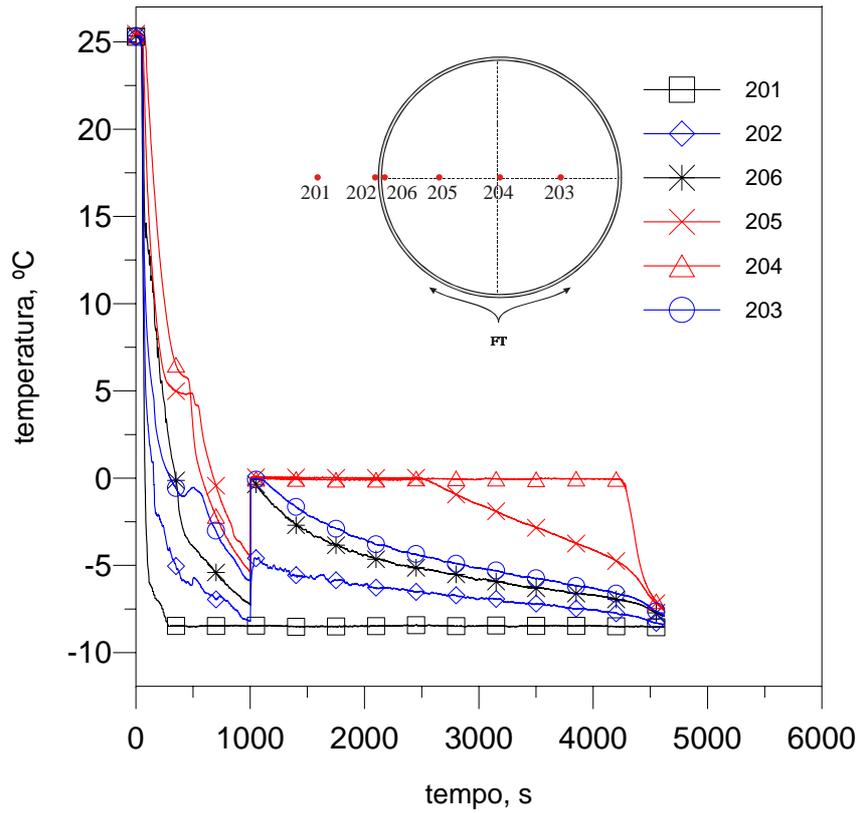


Figura 66. Resfriamento da cápsula de alumínio  $D = 45 \text{ mm}$  e  $T_{FT} = -8^\circ\text{C}$ .

Pode-se observar, na Fig. 67, a variação do tempo de solidificação do MMF para diferentes materiais da cápsula e diferentes temperaturas do FT. O MMF encapsulado por materiais condutores levam menos tempo para mudar de fase. As linhas pontilhadas representam a temperatura onde o MMF fica super-resfriado sem probabilidade de nucleação.

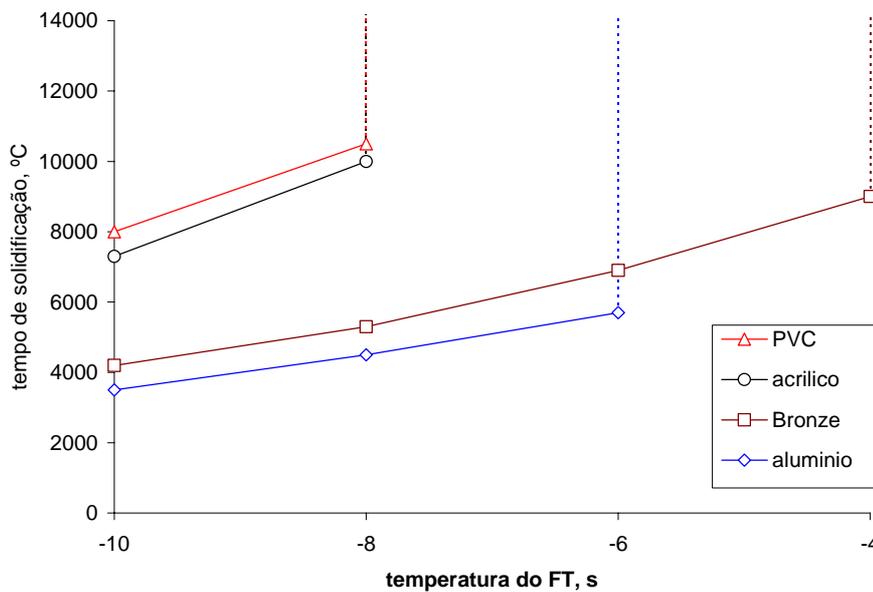


Figura 67. Variação do tempo de solidificação para diferentes temperaturas do FT.

### 3.2.2.

#### **Análise estatística do super-resfriamento e nucleação**

Com base nas curvas típicas das experiências realizadas com os diferentes materiais encapsulados e diferentes temperaturas do FT, foi realizado um estudo estatístico do super-resfriamento e da nucleação.

Para os testes feitos sob as mesmas condições, temos:

$$\text{probab. de super-resfriamento} = \frac{\text{número de testes que apresentaram super-resfriamento}}{\text{número total de testes}}$$

$$\text{probabilidade de nucleação} = \frac{\text{número de testes que apresentaram nucleação}}{\text{número total de testes}}$$

Na Fig. 68 é observada a variação da probabilidade de super-resfriamento para diferentes temperaturas do FT e materiais da cápsula. Se for analisado do ponto de vista da condutividade térmica da cápsula, observa-se que o fenômeno do super-resfriamento não sofre uma influência considerável. Porém, se quando se analisa com respeito à rugosidade da parede da cápsula, conclui-se que, para menores valores de rugosidade da parede interna da cápsula, a probabilidade de super-resfriamento aumenta.

Nos casos envolvendo cápsulas de alumínio e acrílico, todos os testes, com diferentes temperaturas do FT, apresentaram super-resfriamento. Outra observação é que para maiores temperaturas do FT a probabilidade de super-resfriamento aumenta

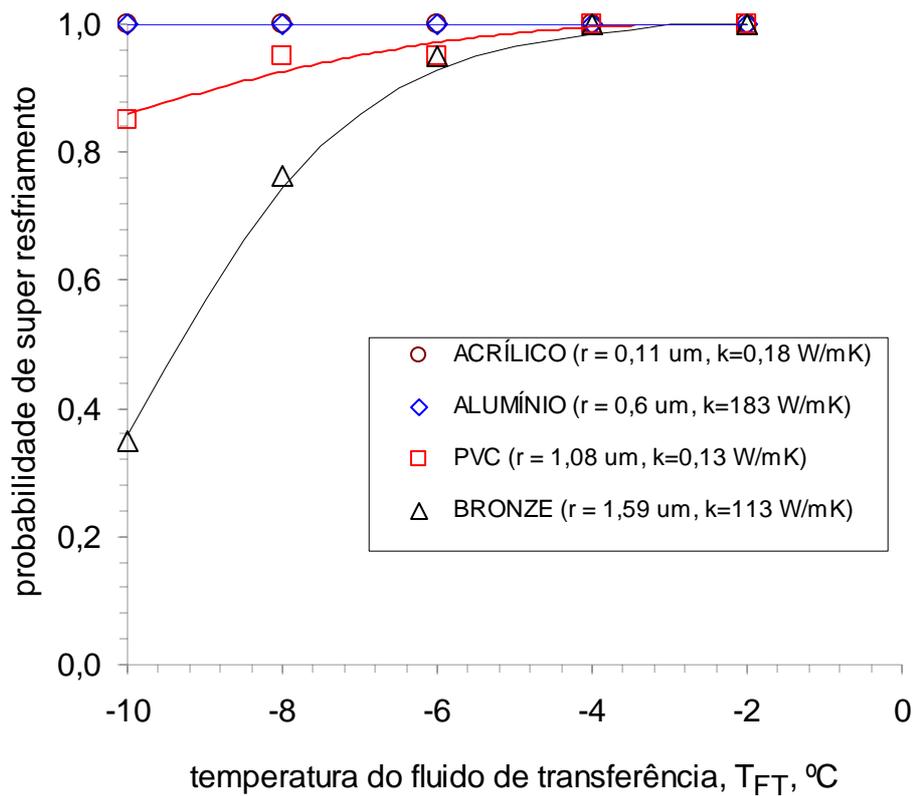


Figura 68. Probabilidade de super-resfriamento para diferentes temperaturas do FT.

Na Fig. 69 é apresentada a variação da probabilidade de nucleação com a temperatura do FT para diferentes materiais da cápsula. A propriedade que é predominante neste gráfico é a condutividade térmica, é dizer que, a maior condutividade térmica a probabilidade de nucleação é maior. No caso do alumínio e do bronze, pode-se observar que apesar do alumínio ter condutividade térmica maior, a cápsula apresenta menor rugosidade, isto provavelmente faz com que o bronze apresente maior probabilidade de nucleação.

Nota-se que os materiais de boa condutividade térmica apresentam maiores probabilidades de nucleação. Este fator, todavia, não é certamente o único de importância. Pode-se facilmente observar que tanto para os bons condutores (alumínio e bronze), quanto para os maus condutores (PVC e acrílico) a importância da rugosidade é indiscutível. Separando as cápsulas em dois grupos (bons e maus condutores), a rugosidade mostra sua influência. A cápsula de PVC

mais rugosa e de menor condutividade térmica apresenta maiores probabilidades de nucleação. O mesmo ocorre com o bronze em relação ao alumínio.

Obviamente condutividade e rugosidade influem na probabilidade de nucleação.

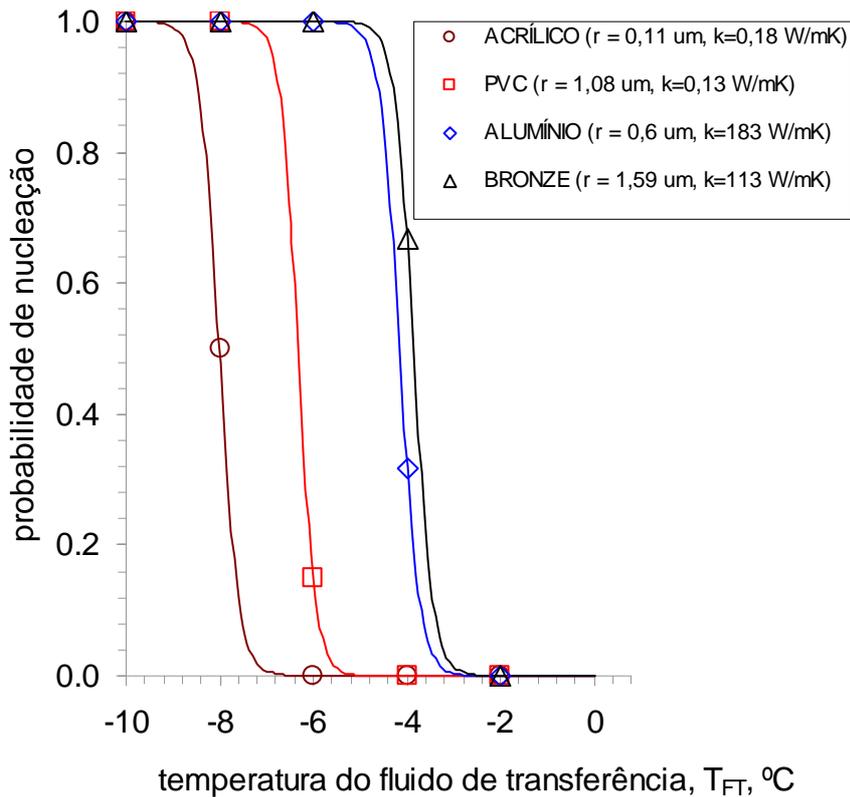


Figura 69. Probabilidade de nucleação para diferentes temperaturas do FT

### 3.2.3. Introdução ao estudo da taxa de resfriamento

Como já foi mostrado na pesquisa bibliográfica, vários autores (Gilpin, 1975; Lee et al, 1996; Chen et al, 1999; Okawa et al, 2001) concluem que uma característica que influencia o fenômeno de super-resfriamento é a chamada taxa de resfriamento. A taxa de resfriamento (Fig. 70) é definida como a média das taxas de resfriamento do MMF da parede interna desde que sua temperatura passa

pela temperatura de mudança de fase até a ocorrência da nucleação. Dependendo do material da cápsula e da temperatura do FT a taxa de resfriamento varia.

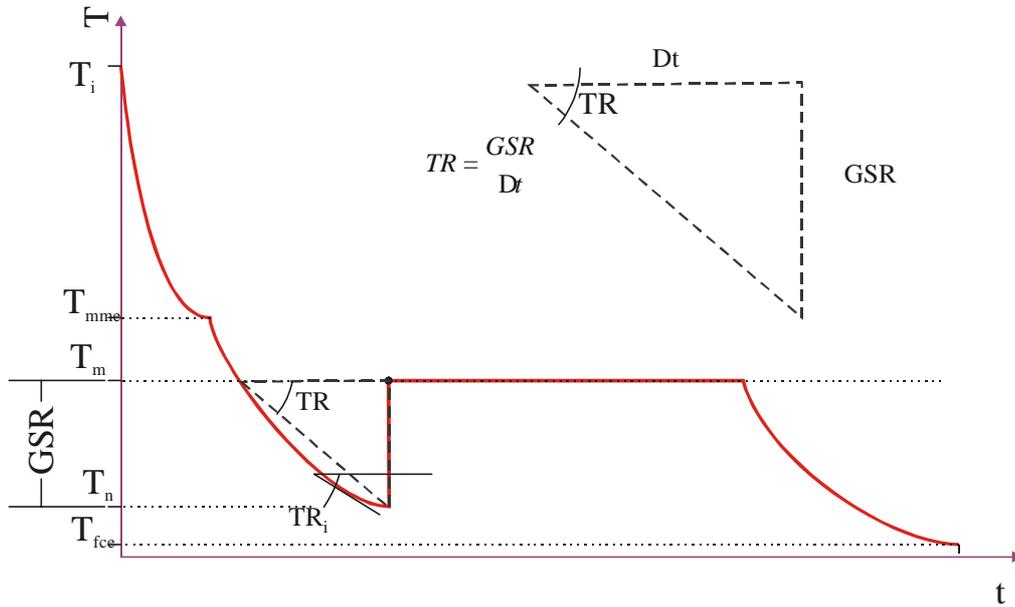


Figura 70. Taxa de resfriamento.

Definindo taxa de resfriamento:

$$TR = \frac{\sum_{i=1}^n TR_i}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (T_{Pl_i} - T_{Pl_{i-1}})}{n t_a}, \text{ ou, } TR = \frac{GSR}{Dt} \dots\dots\dots(4)$$

- TR taxa de resfriamento, [°C.min<sup>-1</sup>]
- T<sub>Pl<sub>i</sub></sub> temperatura da parede interna, [°C]
- t<sub>a</sub> Intervalo de tempo decorrido entre duas aquisições consecutivas da temperatura, [s]
- n número de intervalos de tempo
- Dt tempo total de super-resfriamento, medido desde o instante que o ponto passa pela temperatura de mudança de fase até a nucleação (= n. t<sub>a</sub>) [s]
- GSR grau de super-resfriamento, (= T<sub>m</sub> - T<sub>n</sub>) [°C]

A Fig. 71 relaciona o tempo de super-resfriamento com a taxa de resfriamento. Pode-se aí observar que quanto mais tempo fica o MMF super resfriado, menor é a taxa de resfriamento. Isto já era esperado e óbvio. Também é

de se esperar que cápsulas com boa condutividade térmica tenham o tempo de super-resfriamento reduzido e, conseqüentemente, a taxa de resfriamento elevada.

A rugosidade, por também influenciar no processo de nucleação, deve ter papel relevante na taxa de resfriamento. Analisando a Fig. 71 para avaliar as influências da rugosidade e da condutividade térmica, observa-se um comportamento similar ao já observado com relação à probabilidade de nucleação. Os dois fatores são importantes e, mais uma vez, separando-se dos resultados em dois grupos, de materiais bons e maus condutores, a rugosidade mostra sua força, quando os materiais mais rugosos e menos condutores de cada grupo apresentam maiores taxas de resfriamento.

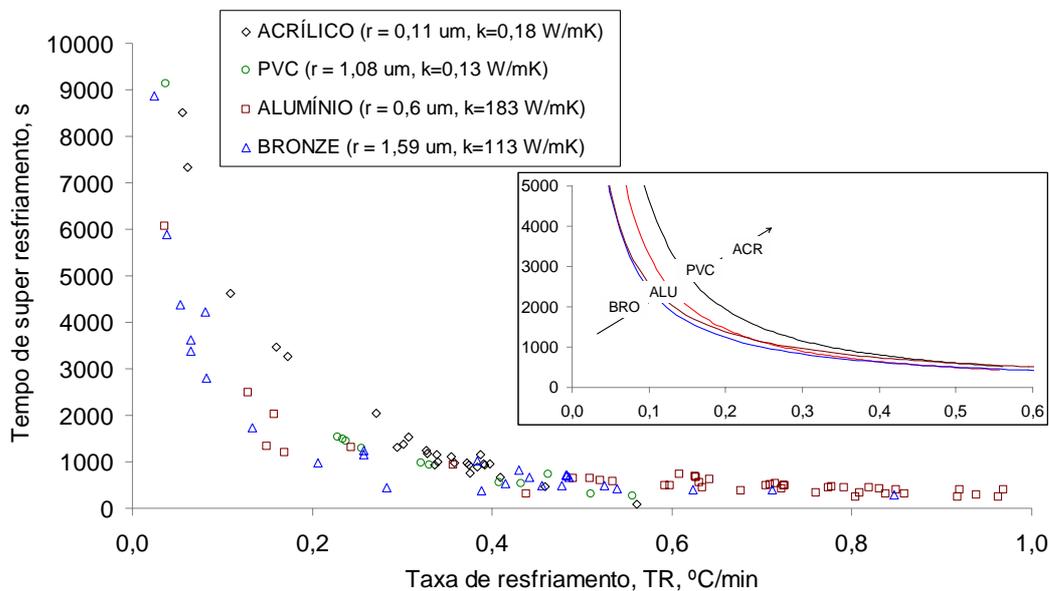


Figura 71. Variação do tempo de super-resfriamento com a taxa de Resfriamento para diferentes materiais da cápsula.

Visando identificar melhor a importância da temperatura do FT no processo, os pontos experimentais apresentados na Fig. 71 são reagrupados como função da temperatura externa e apresentados na Fig. 72. Pode-se aí observar que para menores temperaturas do FT, obtém-se maiores taxas de resfriamento e o MMF fica menos tempo super-resfriado. Esta análise não pode ser aplicada para o caso de temperatura do FT igual a -2°C, pela ausência de nucleação nestes testes..

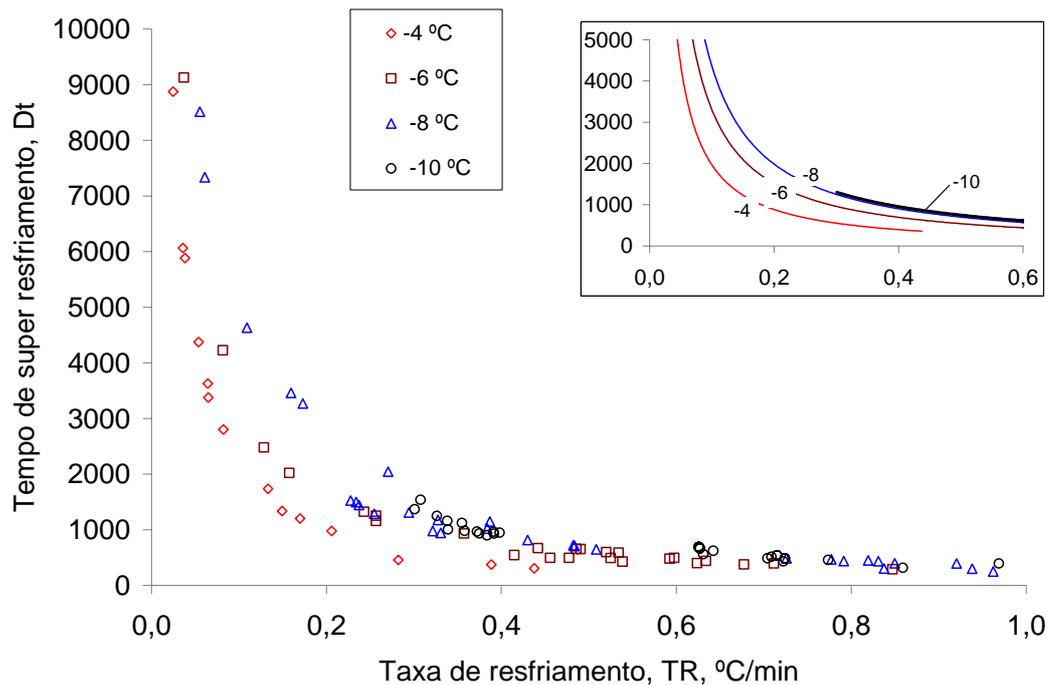


Figura 72. Tempo de super-resfriamento e taxa de resfriamento para diferentes temperaturas do FT

Durante a execução desta etapa das experiências verificou-se que o conceito de taxa de resfriamento variava consideravelmente segundo a posição do termopar na parede interna.

Foi também verificado que a rugosidade tem forte influência no processo. De posse destas informações, nova rodada de experiências foi realizada, com monitoração de novos parâmetros, apresentados a seguir.

### 3.3. Estudo da taxa de resfriamento

Como já foi observado no item anterior, o conceito até agora conhecido como taxa de resfriamento precisava ser revisto. Para isto, foi implementada outra geometria na posição dos termopares, como é indicado na Fig. 73. Foram colocados novos termopares em diâmetros horizontal, vertical e inclinado 45°. Com isto torna-se possível observar como varia a taxa de resfriamento em função

da posição angular. Foi utilizada uma cápsula de alumínio de 45 mm de diâmetro interno, 1,5 mm de espessura da parede, 188,6 mm de comprimento e com rugosidade de 0,16  $\mu\text{m}$ . Foram realizadas experiências para três temperaturas do FT (-10, -8, -6°C) repetindo-se 20 vezes cada condição de teste.

Tabela 6. Detalhe de testes para o estudo da taxa de resfriamento

Característica	Valor/ Descrição
Diâmetro interno, mm	45
Diâmetro externo, mm	48
Espessura da parede, mm	1,5
Comprimento, mm	188,6
Volume, $\text{dm}^3$	0,3
Materiais	Alumínio.
Rugosidade, $\mu\text{m}$	0,6
Temperatura do fluido de transferência, °C	-10, -8, -6
Repetição de cada teste, vezes	20
Total de testes	60

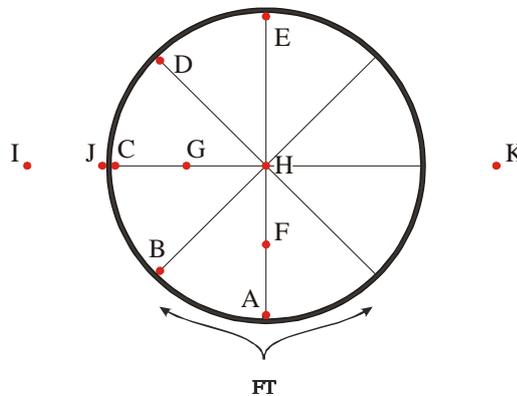


Figura 73. Posição angular dos termopares para o estudo da Taxa de Resfriamento

### 3.3.1. Curvas características

Nas Fig. 74 e 75 são apresentadas as curvas características destas experiências. No caso da Fig. 74, que apresenta os casos para altas temperaturas do FT, pode-se observar que a distribuição de temperaturas do MMF dentro da cápsula (todas as posições ficam super-resfriadas) permite que, após a nucleação, todo o MMF volte para a temperatura e mudança de fase. Isto será posteriormente

analisado com base em visualizações, mas, pode-se adiantar que quando o gelo dendrítico é formado abarca todo o volume da cápsula (bloqueio total por formação de gelo dendrítico) e este se conserva ao longo de todo o processo de solidificação do MMF.

Em ambos os casos são apresentados, simultaneamente, vários testes superpostos. Para facilitar a visualização do comportamento para cada posição dos termopares estas são apresentadas individualmente.

O caso apresentado na Fig. 76 é a curva característica para uma temperatura do FT de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Neste caso o campo de temperaturas do MMF faz que, quando acontece a nucleação, a temperatura em algumas posições do MMF (termopares A, B e C) voltem acima da temperatura de mudança de fase. Para outras posições (F, G, H), nem ficaram super-resfriadas. Na realidade isto é produto da formação de células convectivas. Estas determinam umas regiões super-resfriadas e outras não.

A nucleação (Fig. 76), ocorre na região super-resfriada e o sólido formado se expande abruptamente devido à menor massa específica desta fase. Isto dá origem a um movimento advectivo facilmente identificado pelas evoluções locais das temperaturas. Em algumas posições dos termopares passa-se de uma condição super-resfriada para valores acima da temperatura de mudança de fase.

Pode ser observado que, a tendência para cada posição específica dos termopares é a mesma. O tempo de super-resfriamento, todavia, varia entre os diferentes testes, para uma mesma temperatura do FT. Isto implica em uma variação da taxa de resfriamento entre teste com as mesmas condições iniciais e de contorno.

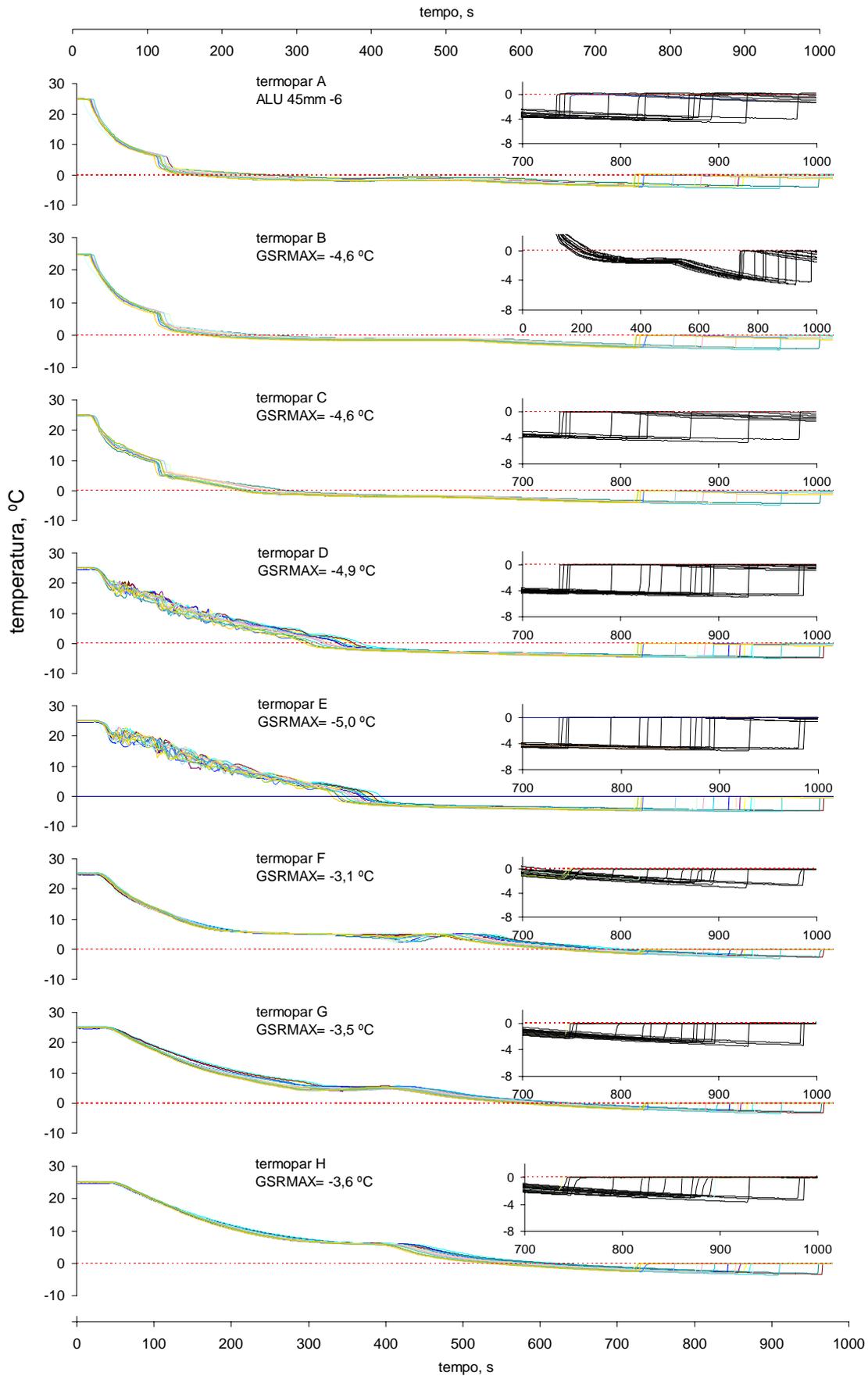


Figura 74. Temperaturas para diferentes posições internas  $T_{FT} = -6^{\circ}\text{C}$

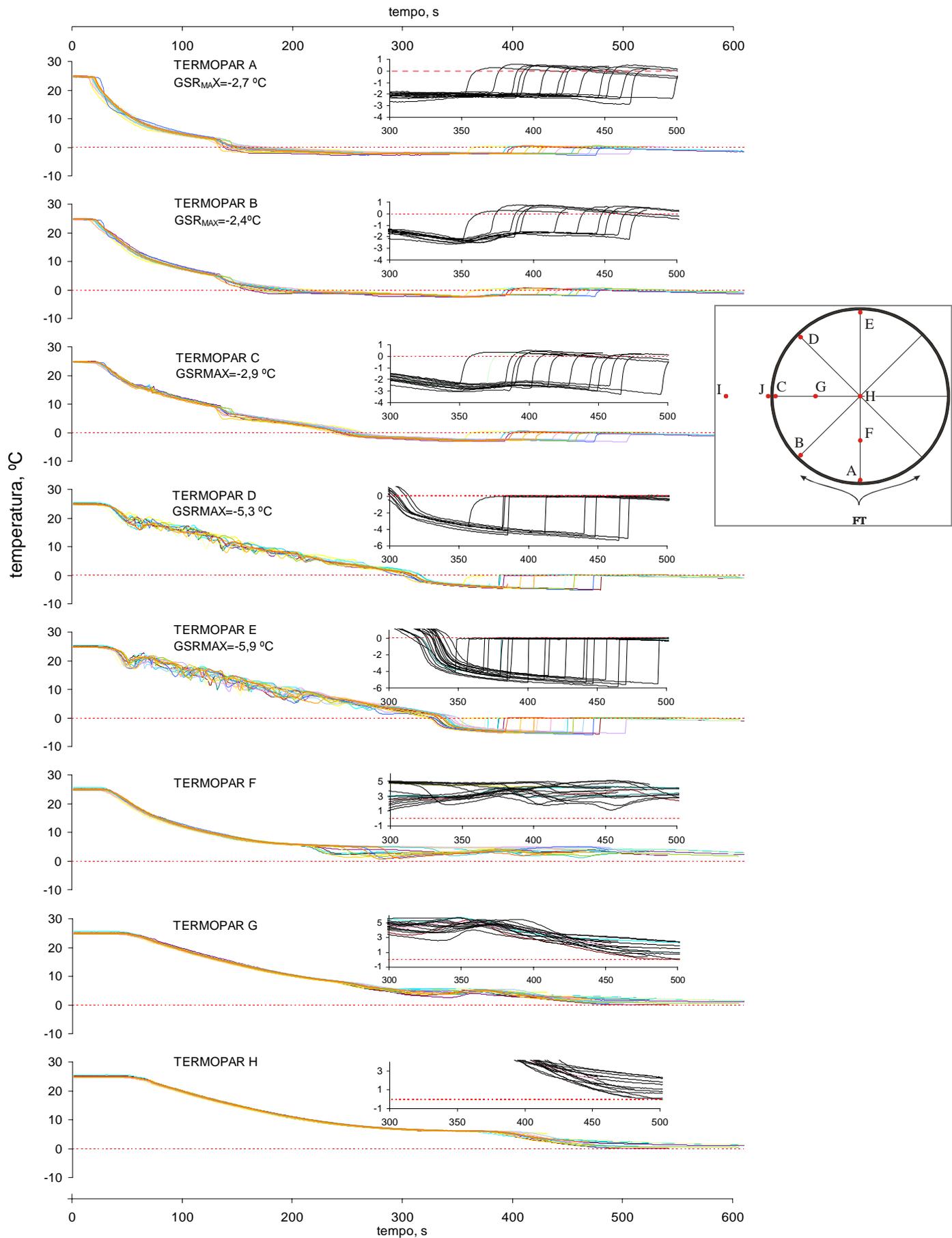


Figura 75. Temperatura da parede interna em diferentes posições radiais  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$

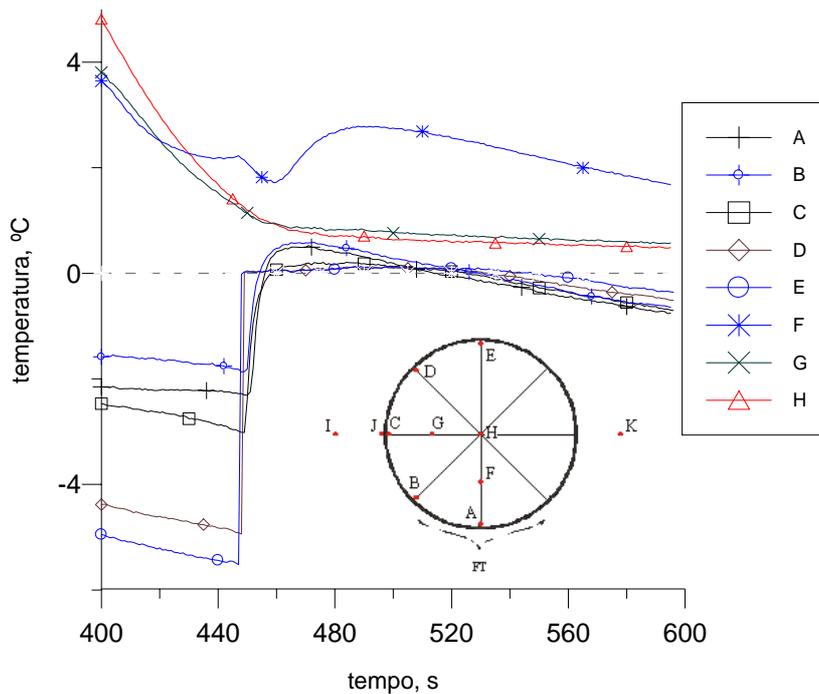


Figura 76. Detalhe da evolução das temperaturas para um período de tempo envolvendo a nucleação. Cápsula de alumínio TFT=-10°C.

### 3.3.2. Taxa de resfriamento

Como pode ser visto nas figuras 77, 78 e 79, as temperaturas no interior das cápsulas são fortemente dependentes da posição. Face ao exposto, apresenta-se a seguir a variação da taxa de resfriamento segundo a posição angular dos termopares na parede interna da cápsula.

Nos caso com temperatura do FT -6, -8, e -10°C respectivamente. Para diferentes posições dos termopares, é observado um espalhamento nos valores calculados para a taxa de resfriamento. Os pontos em preto representam a média dos valores para cada caso. A barra representa o desvio padrão envolvido.

Para os três casos apresentados, pode-se observar que a menor incerteza envolvida por espalhamento de valores é dada na posição A. Esta incerteza vai aumentando à medida que a posição do termopar se desloca para a parte superior da cápsula.

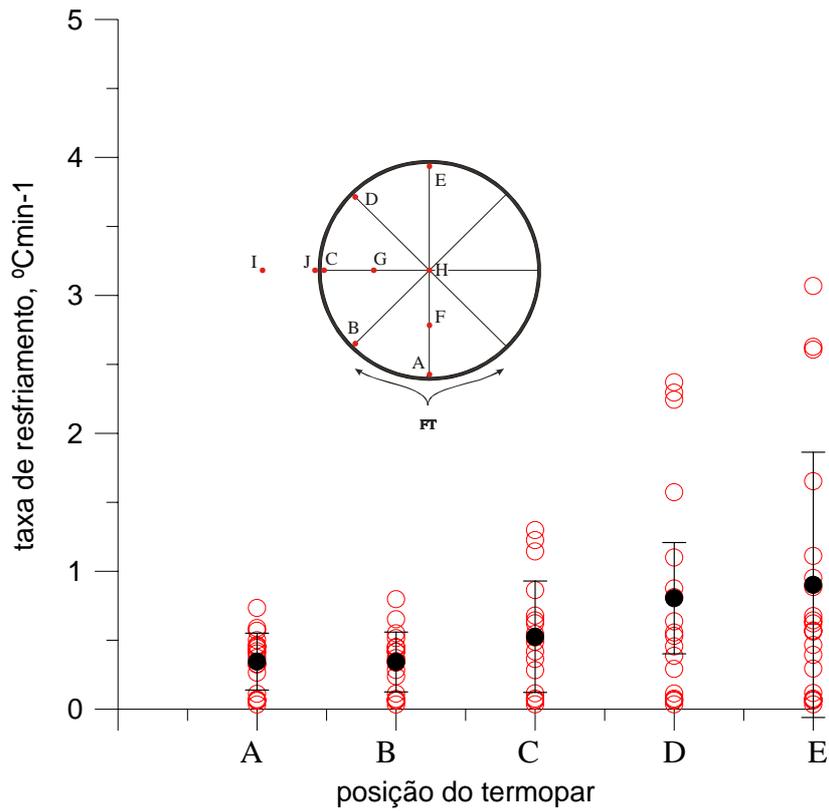


Figura 77. Variação da taxa de resfriamento com a posição do termopar, alumínio com  $T_{FT} = -6^{\circ}C$ .

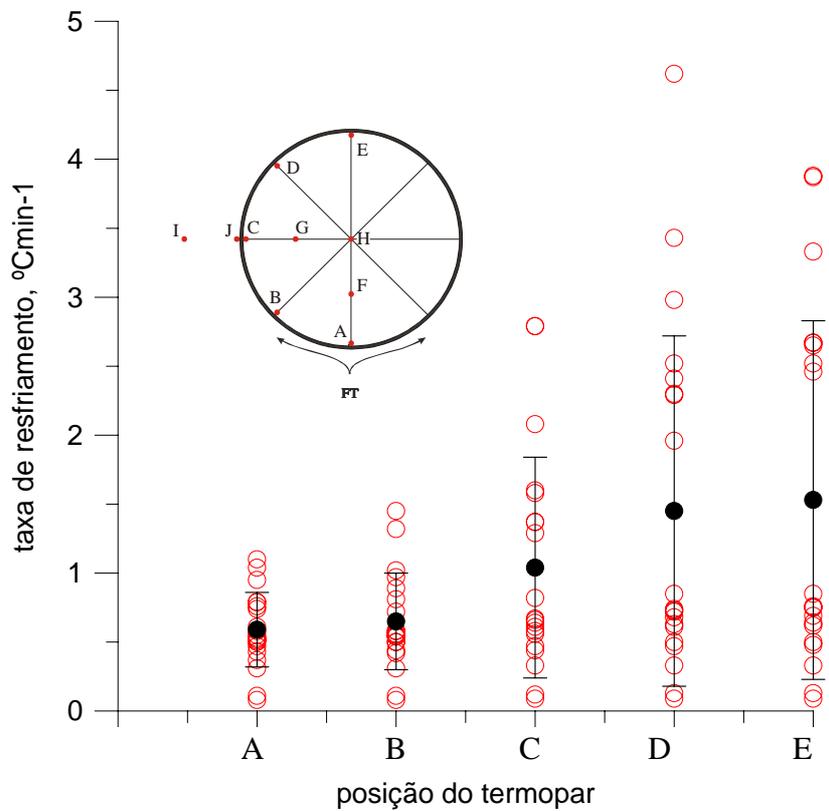


Figura 78. Variação da taxa de resfriamento com a posição do termopar, Alumínio com  $T_{FT} = -8^{\circ}C$ .

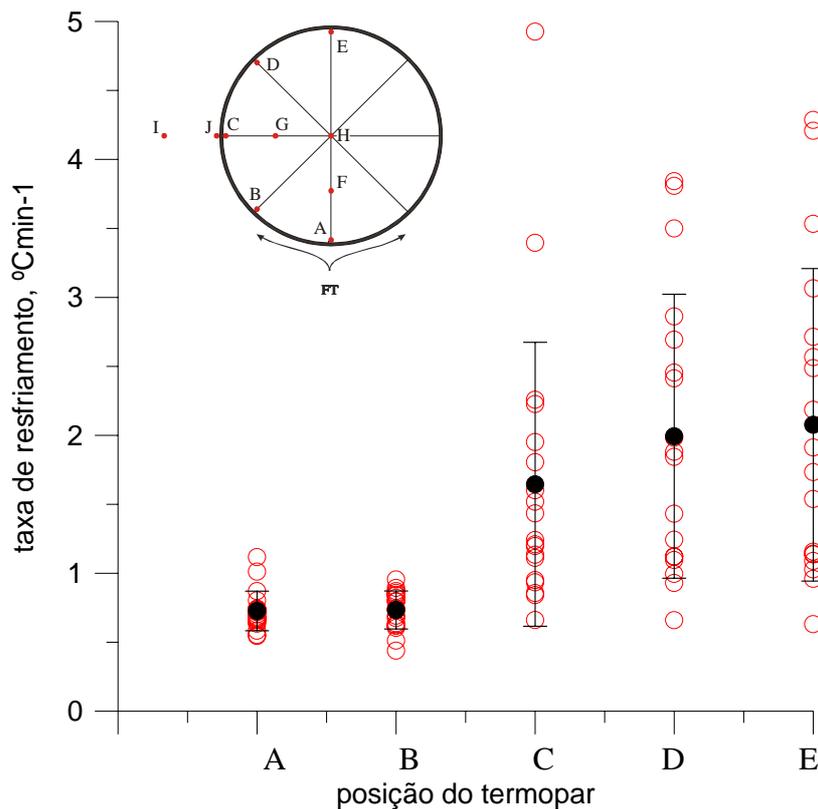


Figura 79. Variação da taxa de resfriamento com a posição do termopar, alumínio com  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$ .

Finalmente, destas observações conclui-se que a posição mais “recomendável” para definir o conceito de *taxa de resfriamento* deve ser o ponto posicionado sobre a parede interna inferior da cápsula (Fig. 80).

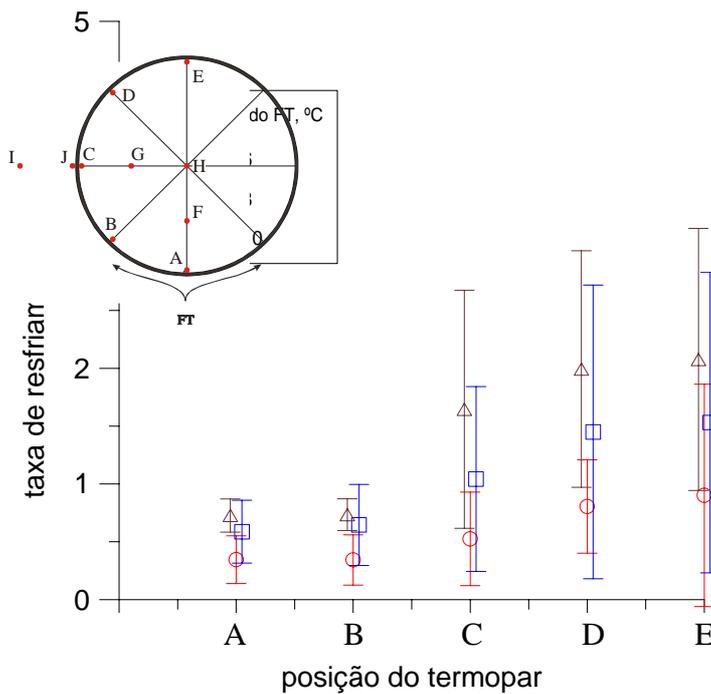


Figura 80. Comparação da taxa de resfriamento para diferentes  $T_{FT}$

Com esta definição para o conceito de taxa de resfriamento, apresenta-se na Fig. 81, a variação da taxa de resfriamento para diferentes temperaturas do FT para a cápsula de alumínio. Pode-se observar que quanto maior é a temperatura do FT menor é a TR.

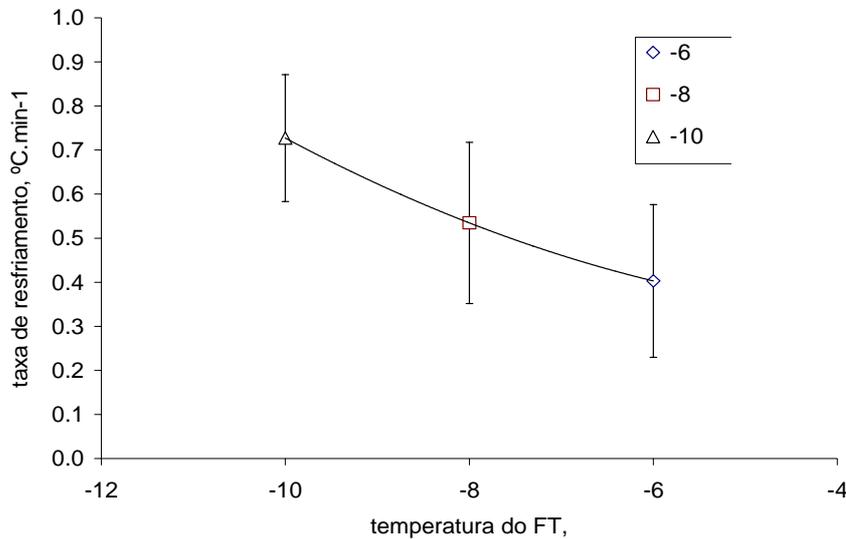


Figura 81. Variação da taxa de resfriamento para diferentes temperaturas do FT, cápsula de alumínio 45mm.

### 3.4. Influência da rugosidade no super-resfriamento e nucleação

Para este caso não serão apresentadas curvas características, semelhantes às observadas na análise estatística.

Tabela 7. Características dos testes, rugosidade.

Característica	Valor/ Descrição
Diâmetro interno, mm	45
Diâmetro externo, mm	48
Espessura da parede, mm	1,5
Comprimento, mm	188,6
Volume, dm <sup>3</sup>	0,3
Materiais	Alumínio.
Rugosidade, µm	0,16 0,6 1,30 3,28
Temperatura do fluido de transferência, °C	-10, -8, -6, -4, -2
Repetição de cada teste, vezes	20
Total de testes	400

Implementou-se a distribuição dos termopares como é visto na Fig. 79. Assim como já foi detalhado no item 2.2.4, três diferentes rugosidades para o mesmo material da cápsula (alumínio) foram investigadas.

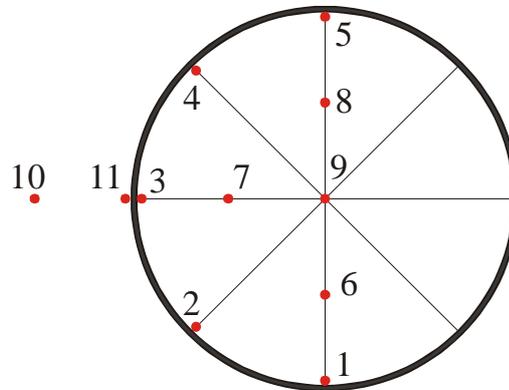


Figura 82. Disposição dos termopares para o estudo da rugosidade.

Pode-se observar na Fig. 83 que, para um mesmo material, quanto menor for rugosidade da parede interna da cápsula, maior a probabilidade de super-resfriamento do MMF.

Aparentemente a influência deste parâmetro atinge um limite. Isto pode ser observado na variação considerável da probabilidade de super-resfriamento entre as rugosidades de 1,3 e 0,6  $\mu\text{m}$ . A variação todavia não é muito grande quando se compara as rugosidades de 3,28 e 1,3 .

Provavelmente o aumento da área da superfície interna (com o aumento da rugosidade), determine um aumento na Taxa de resfriamento e em conseqüência aumenta a probabilidade de super-resfriamento.

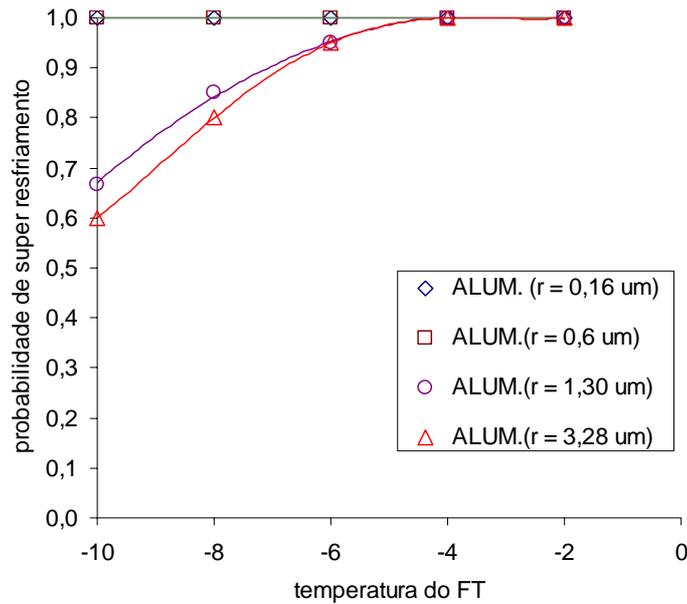


Figura 83. Probabilidade de super-resfriamento para diferentes rugosidades.

Na Fig. 84, pode-se observar a influência da rugosidade na probabilidade de nucleação. É evidente também aqui, principalmente ao redor da temperatura do FT igual a  $-4^{\circ}\text{C}$ , que a rugosidade afeta o fenômeno da nucleação. Enquanto a probabilidade não chega a 10% para a cápsula mais lisa, salta cerca de 70% para os casos mais rugosos. É importante notar que, como na probabilidade de nucleação varia muito nas baixas rugosidades e pouco nas altas

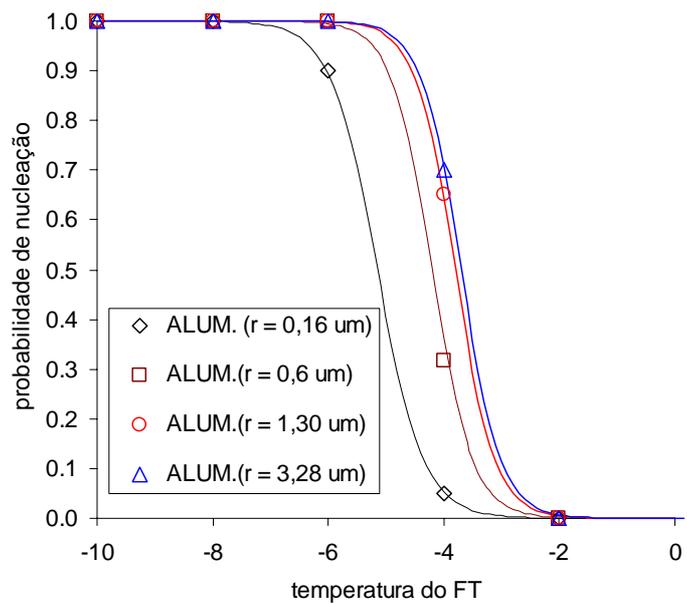


Figura 84. Probabilidade de nucleação para diferentes rugosidades.

Nas Figs. 85 e 86, são comparados os casos do alumínio com diferentes rugosidades com o resto de materiais. No caso da probabilidade de nucleação, praticamente as curvas para bronze e alumínio (3,28 e 1,3  $\mu\text{m}$ ) se sobrepõem.

Fica bastante evidente que rugosidade e condutividade têm forte influência tanto na probabilidade de super-resfriamento quanto na probabilidade de nucleação. Maiores valores destas propriedades implicam em menores probabilidades de super-resfriamento e maiores probabilidades de nucleação.

Observando a Fig. 86 destacam-se à direita os materiais rugosos bom condutores, por isto com maiores probabilidades de nucleação em altas temperaturas. Em oposição, à esquerda, surge isolada a cápsula de acrílico, de baixas rugosidade e condutividade térmica, por isso mesmo, baixa probabilidade de nucleação.

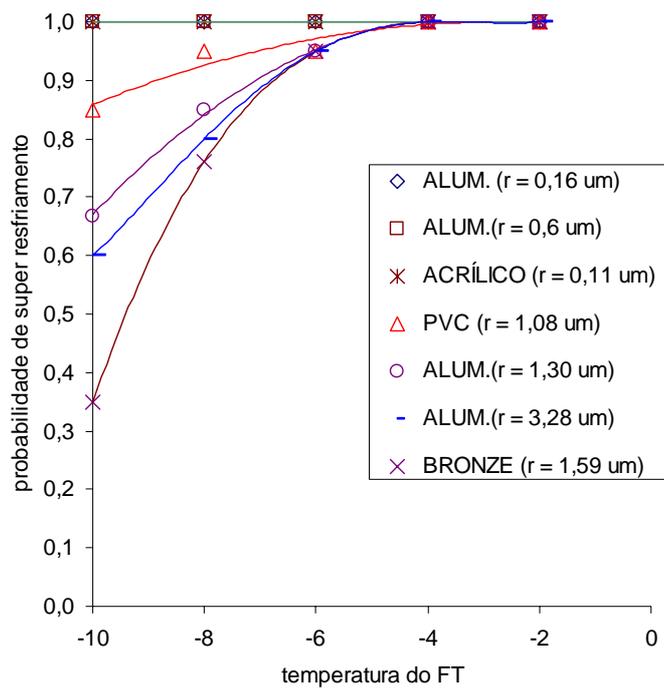


Figura 85. Comparação da probabilidade de super-resfriamento para diferentes materiais

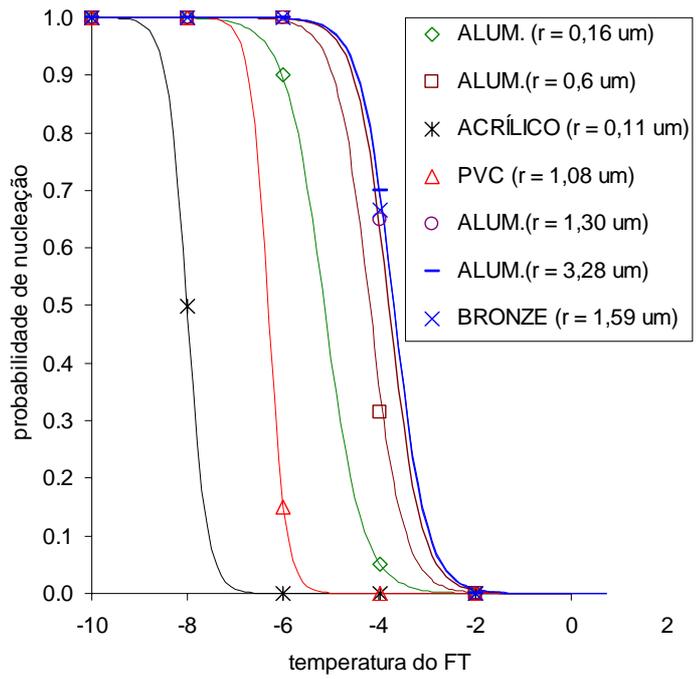


Figura 86. Comparação da probabilidade de nucleação para diferentes materiais

### 3.5. Visualização do super-resfriamento e solidificação

Neste item são apresentados os resultados mais representativos das experiências realizadas com a presença do fenômeno de super-resfriamento. Na primeira parte são mostrados os casos de visualização com a cápsula de acrílico para diferentes temperaturas do FT. Diferentes processos de nucleação, com a presença ou não de gelo dendrítico, podem ser verificados. Na segunda parte são apresentados diferentes casos com processos de nucleação e solidificação. Lembrando alguns conceitos:

Tempo de nucleação tempo desde o início da nucleação (aparição da primeira dendrita) até que o processo volta a ser estável (temperaturas iguais à  $T_m$ ). É chamado também de **Tempo de relaxação** ou **tempo de bloqueio por formação de gelo dendrítico**.

Tempo efetivo de solidificação tempo desde o início do resfriamento do MMF até o final da mudança de fase.

Tabela 8. Testes realizados para visualização da nucleação

Característica	Valor/ Descrição
Diâmetro interno, mm	45
Diâmetro externo, mm	48
Espessura da parede, mm	1,5
Comprimento, mm	188,6
Volume, dm <sup>3</sup>	0,3
Materiais	Acrílico, PVC, Bronze, Alumínio.
Rugosidade, $\mu\text{m}$	Acrílico 0,11 PVC 1,08 Bronze 1,59 Alumínio 0,6
Total de testes	40

**Nota:** Para esta etapa de análise, foram realizados testes com intervalo de tempo de 0,5 s, por este motivo a aquisição de dados foi feita muito depois do início da experiência, isto para não saturar a memória com muitos dados. Para evitar confusões, foi optada como referencia (zero na escala do tempo) ao tempo do início da nucleação.

**a.**  
**Acrílico**

Na Fig. 84, é apresentado o caso da cápsula de acrílico com  $T_{FT} = -18^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar que o mesmo não apresenta super-resfriamento significativo. Apenas na região superior (termopar 5), observa-se um discreto super-resfriamento. Temperaturas inferiores a esta também não apresentavam super-resfriamento.

Na Fig. 85, pode-se observar a visualização deste processo de nucleação. Para cada instante é mostrada a fotografia e as temperaturas dos termopares verticais (1, 6, 9, 8, 5). Também se ressalta que nas imagens não se constata a formação de gelo dendrítico. O processo de resfriamento continua com a formação de gelo com regimes estáveis. Uma outra observação é que as temperaturas (Fig. 85), ficam sempre acima da  $T_m$  até solidificar. A taxa de resfriamento não é determinada para este caso já que o super-resfriamento não aconteceu. O eixo do tempo está referenciado com o início da nucleação, é dizer que se considera zero nesse instante.

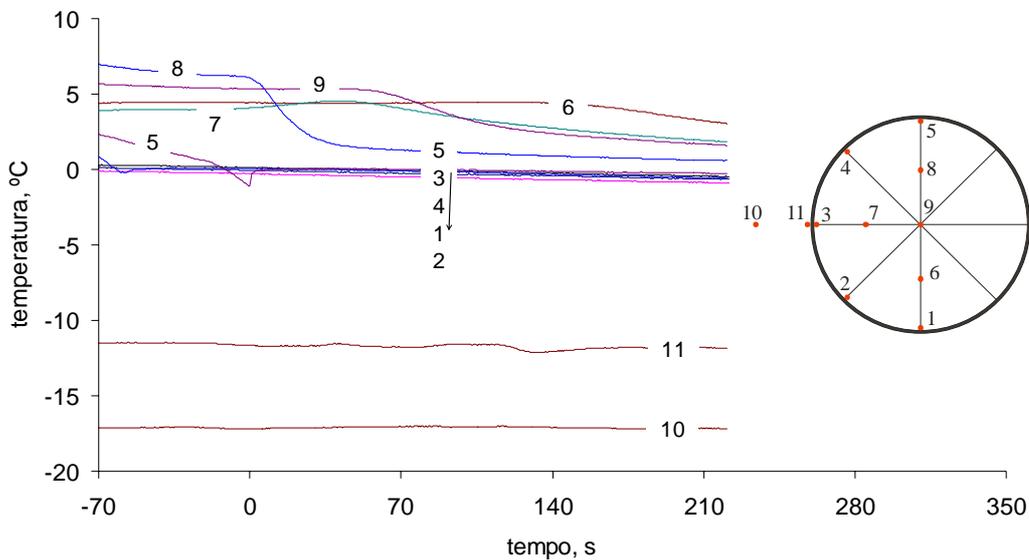


Figura 87. Processo de nucleação, diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -18^{\circ}\text{C}$ . Tempo referencial igual ao início da nucleação

Neste caso foi observado que o processo de nucleação foi observado sem a formação do gelo dendrítico, é dizer com o caso de estado estável de mudança de fase.

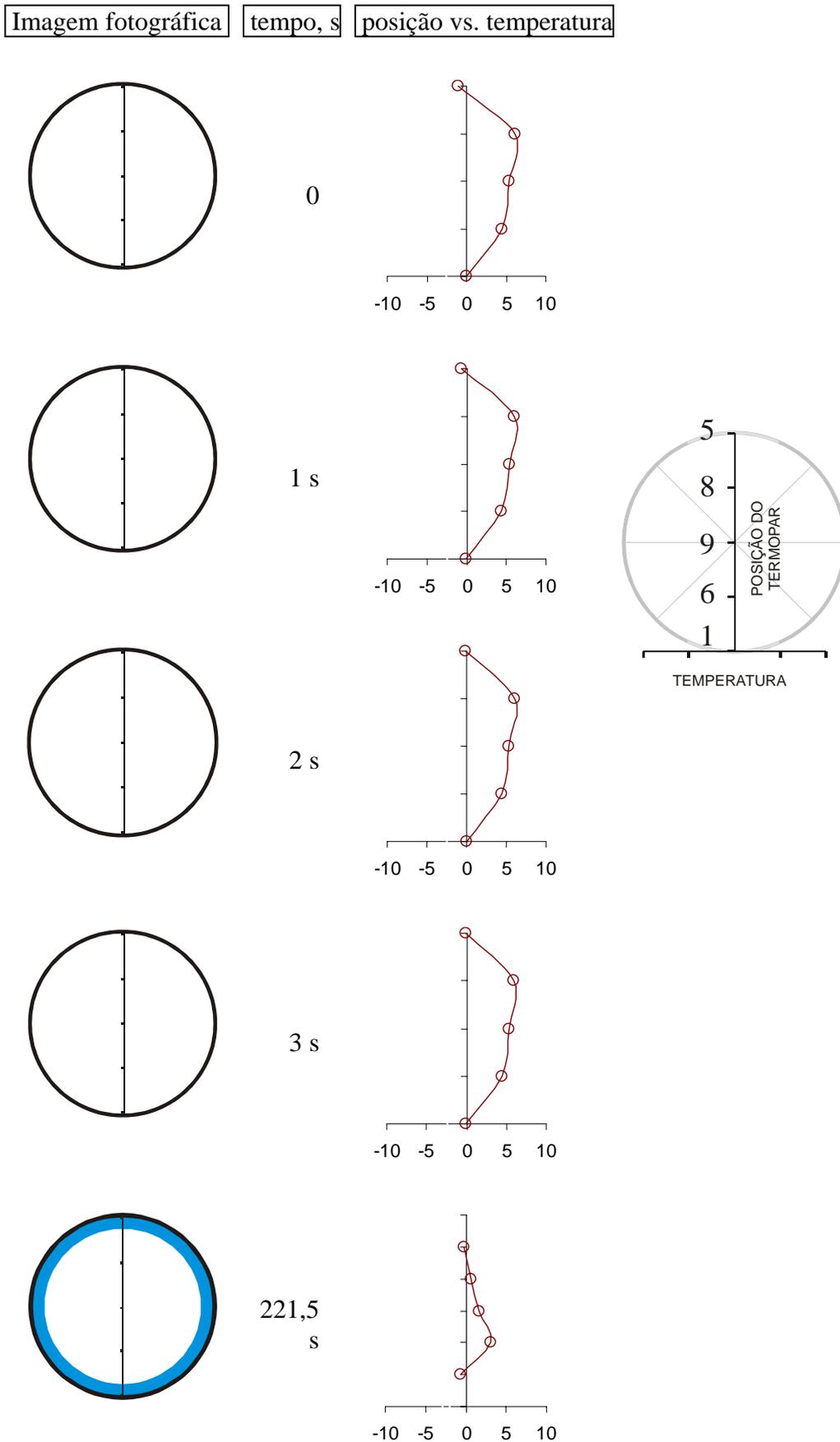


Figura 88. Processo de nucleação, imagens processadas para diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -18^{\circ}\text{C}$ . Sem formação do gelo dendrítico. A cor azul é o gelo

Na Fig 89, se observa o caso para a cápsula de acrílico com  $T_{FT} = -16^{\circ}\text{C}$ . Neste caso, quando acontece à nucleação, uma parte do MMF se encontra super resfriada e uma outra ainda acima da  $T_m$ . Isto faz que em uma determinada posição (por exemplo em 2), que estava super-resfriada, depois da nucleação fique acima da temperatura de mudança de fase, isto provavelmente por mistura ou movimentação do MMF.

Para esta temperatura do FT, o “bloqueio” por formação de gelo dendrítico é parcial. Este conceito de bloqueio foi introduzido por Gilpin (1981), mais ainda está determinado pela probabilidade de super-resfriamento e nucleação estudado no item 3.1.

Na Fig. 90, são mostradas as fotografias processadas com as temperaturas para diferentes posições dos termopares e diferentes tempos. O processo de bloqueio parcial por formação de gelo dendrítico dura aproximadamente 22 segundos.

Ao longo do processo de solidificação, o gelo dendrítico desaparece, isto se observa sempre que alguma posição dos termopares fica acima da  $T_m$ . Para este caso a taxa de resfriamento aparentemente é instável, pois na posição “1” não apresenta grau de super-resfriamento.

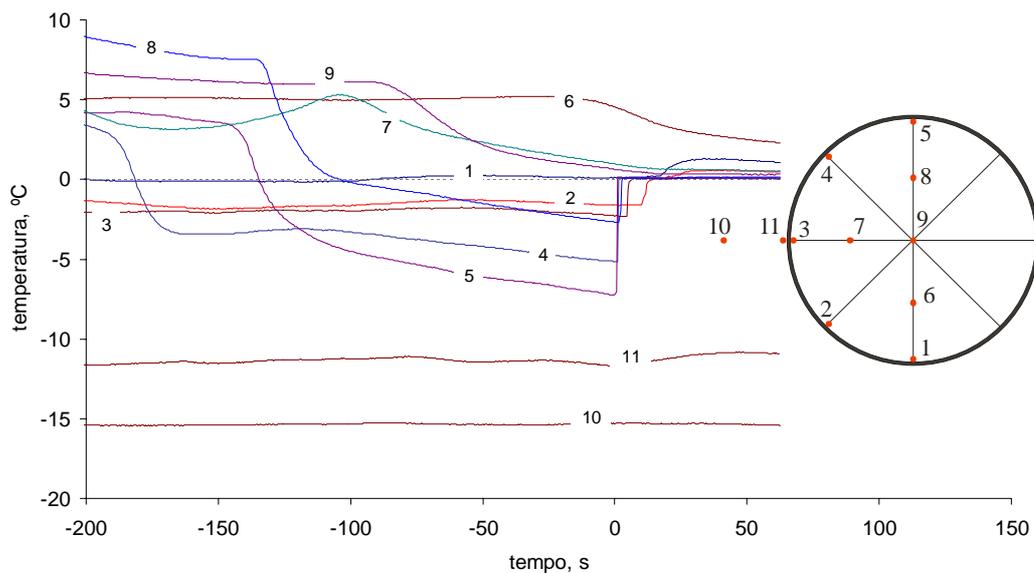


Figura 89. Processo de nucleação, diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -16^{\circ}\text{C}$ . Tempo referencial igual ao início da nucleação.

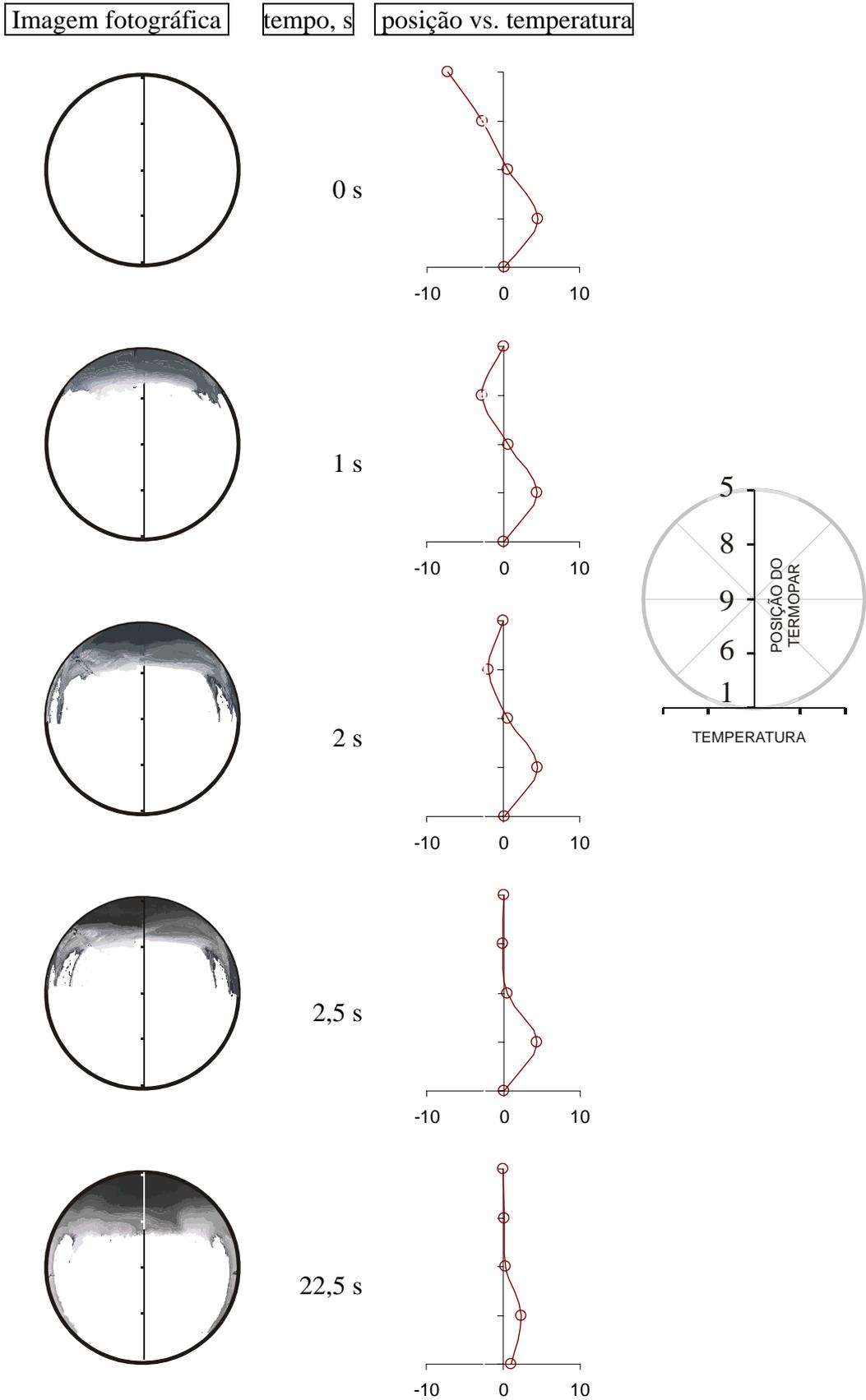


Figura 90. Processo de nucleação, imagens processadas para diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -16^{\circ}\text{C}$

O caso para a cápsula de acrílico com  $T_{FT} = -14^{\circ}\text{C}$ , é mostrado na Fig. 88, pare este caso, quando acontece à nucleação a região do termopar “6” fica acima de  $T_m$ . O resto de regiões, que estavam super-resfriadas, volta a  $T_m$  para o processo de mudança de fase. A taxa de resfriamento na posição “1” também não pode ser definida como o caso anterior.

Na Fig. 91, pode-se observar a visualização do processo de nucleação para o caso descrito anteriormente. Quando acontece a nucleação, a distribuição de temperaturas dentro da cápsula faz que o bloqueio por formação de gelo dendrítico seja parcial (aproximadamente a metade do volume total).

No final da nucleação, todo o MMF volta para a temperatura de mudança de fase, exceto a região “6” que fica um pouco acima de  $T_m$ , isto concorda com a Fig. 92. O tempo de bloqueio parcial por formação de gelo dendrítico foi de 20 segundos

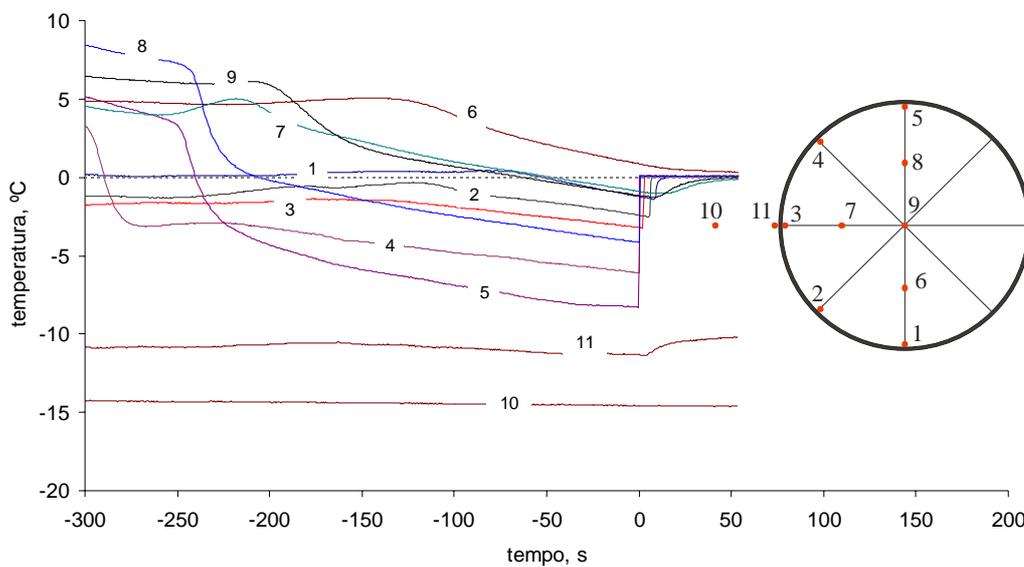


Figura 91. Processo de nucleação, diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -14^{\circ}\text{C}$ . Tempo referencial igual ao início da nucleação

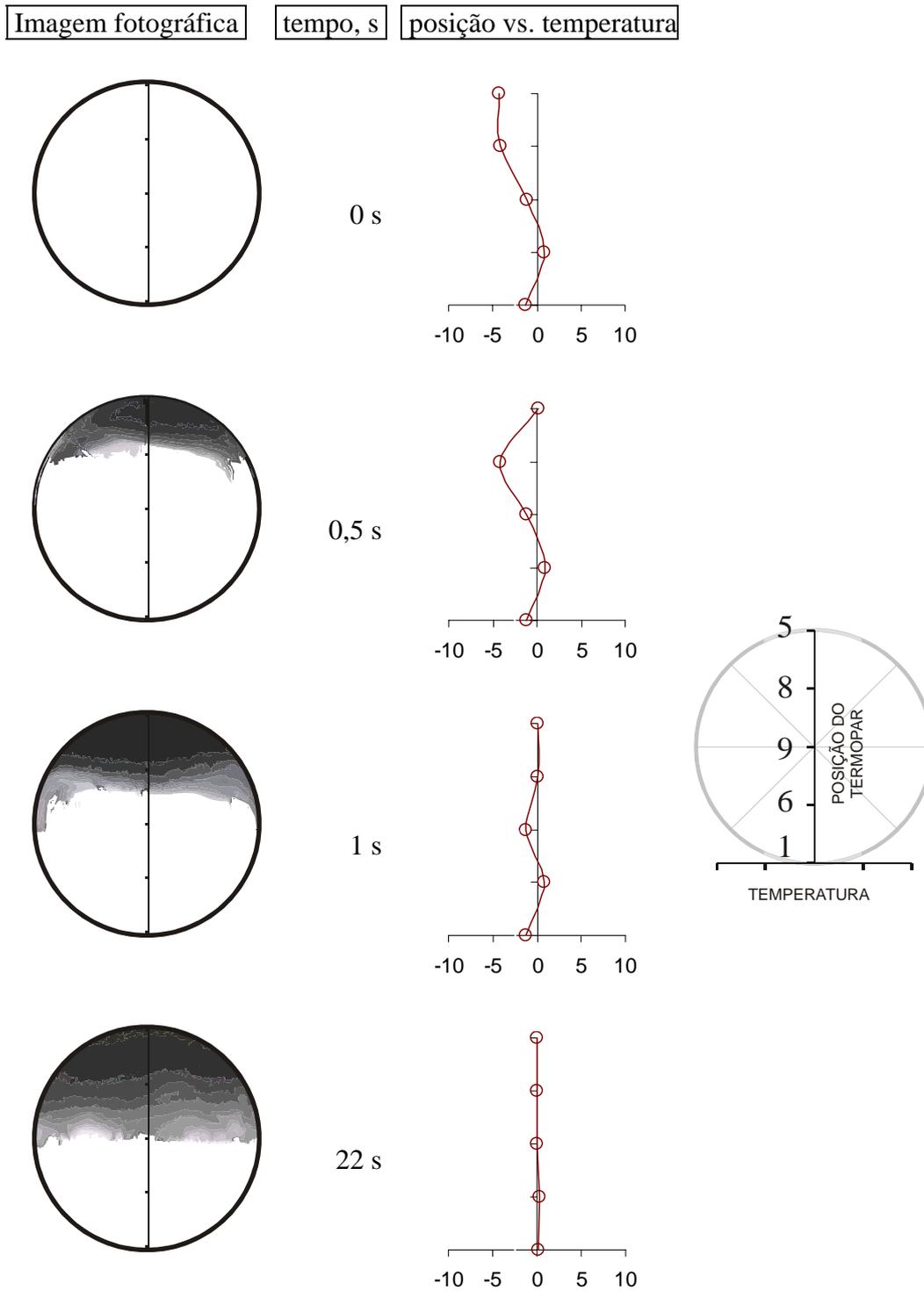


Figura 92. Processo de nucleação, imagens processadas para diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -14^{\circ}\text{C}$ . Tempo referencial igual ao início da nucleação.

O caso para a cápsula de acrílico com  $T_{FT} = -12^{\circ}\text{C}$ , é mostrado na Fig. 93. A taxa de resfriamento na região “1”, é de  $0,34^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . Para este caso, todo o volume do MMF está super-resfriado quando acontece à nucleação, isto faz que o bloqueio por formação de gelo dendrítico seja total (Fig. 94).

Aproximadamente o tempo de bloqueio total por formação de gelo dendrítico foi de 6 segundos.

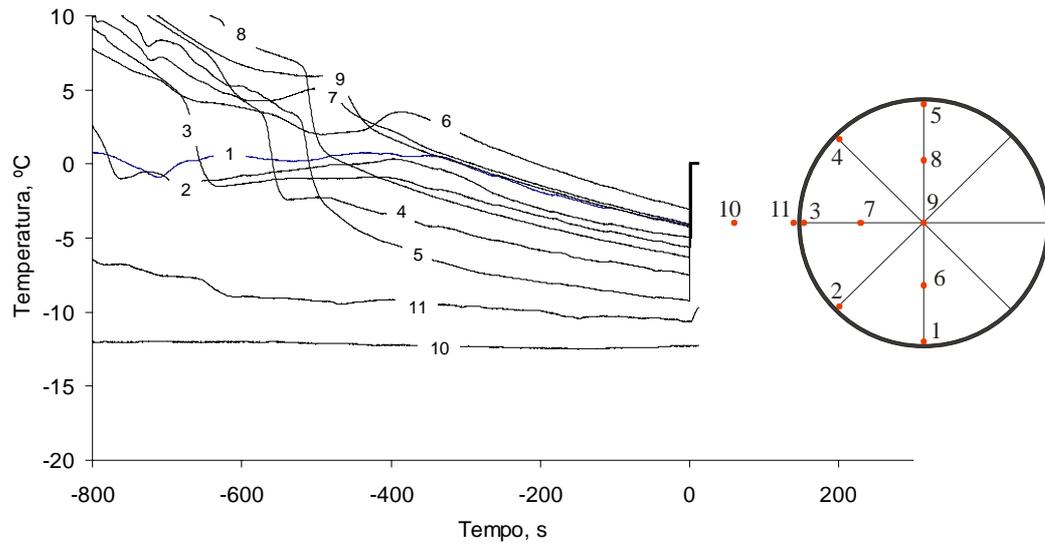


Figura 93. Processo de nucleação, diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -12^{\circ}\text{C}$ . Tempo referencial igual ao início da nucleação.

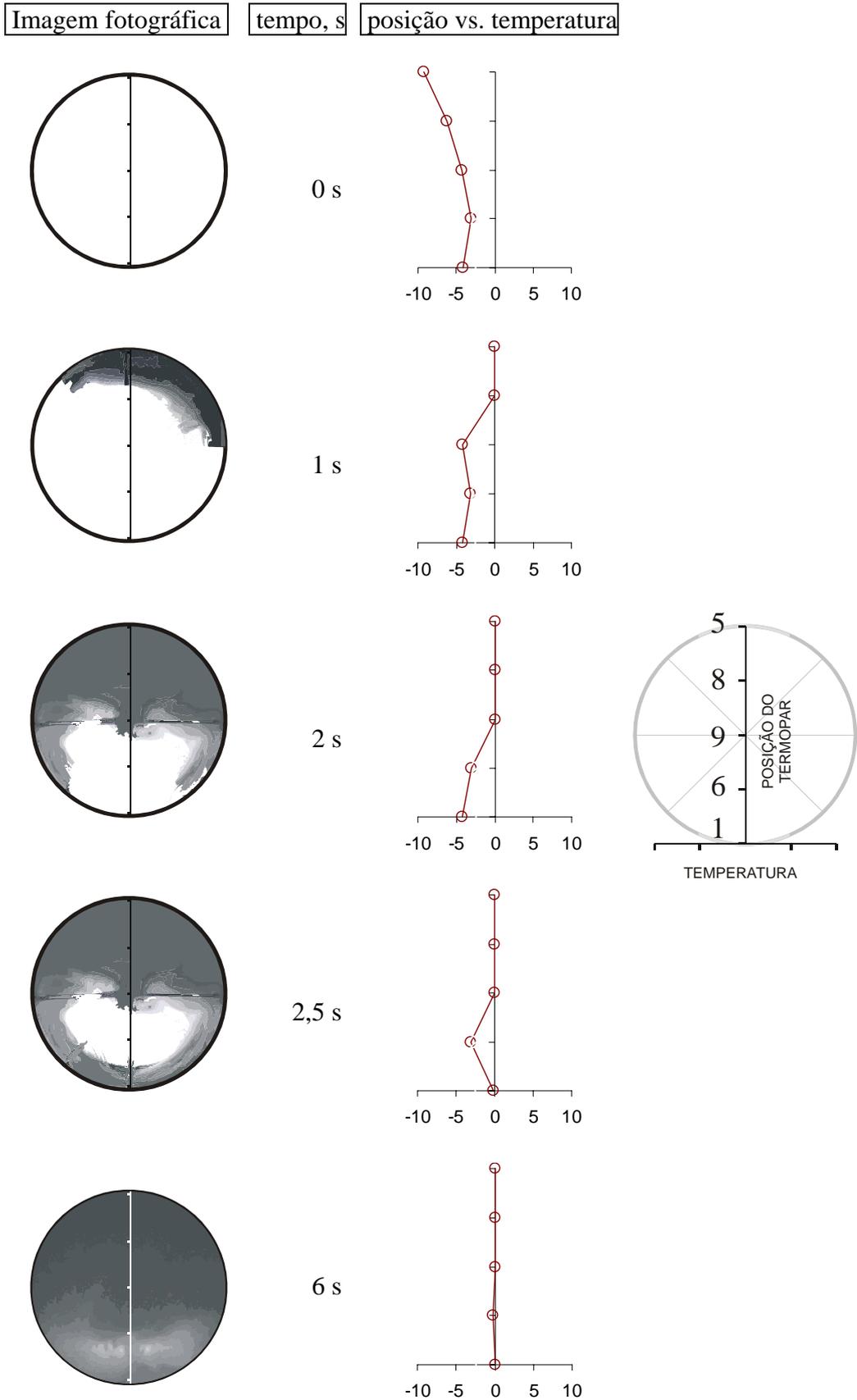


Figura 94. Processo de nucleação, imagens processadas para diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -12^{\circ}\text{C}$

Na Fig. 95, pode-se observar o caso da cápsula de acrílico com  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$ , todas as posições dos termopares estão super-resfriadas quando acontece a nucleação.

A taxa de resfriamento foi de  $0,6^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . O tempo de bloqueio total por formação de gelo dendrítico foi de 5 segundos. Complementando a informação, pode-se observar na Fig. 96, a seqüência de formação do gelo dendrítico.

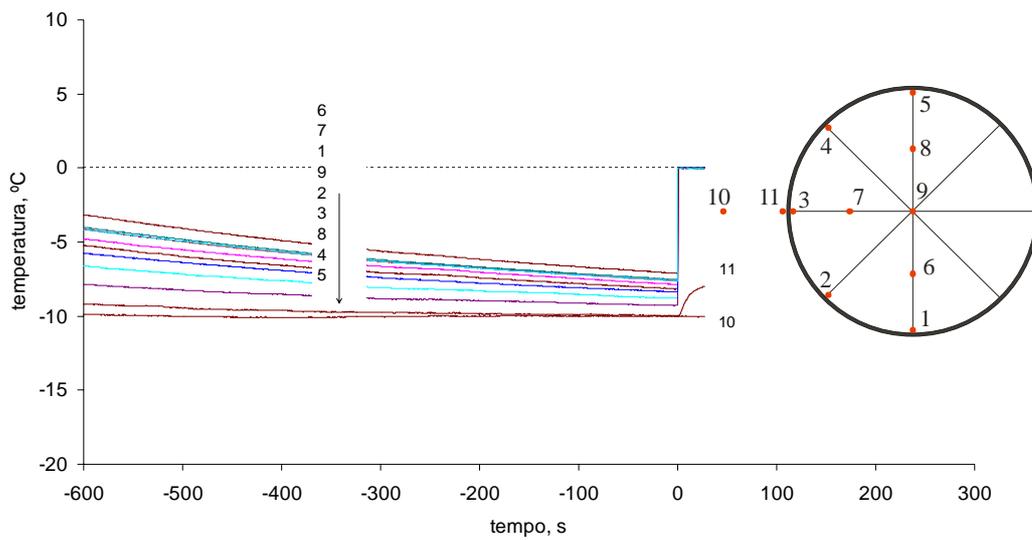


Figura 95. Processo de nucleação, diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$

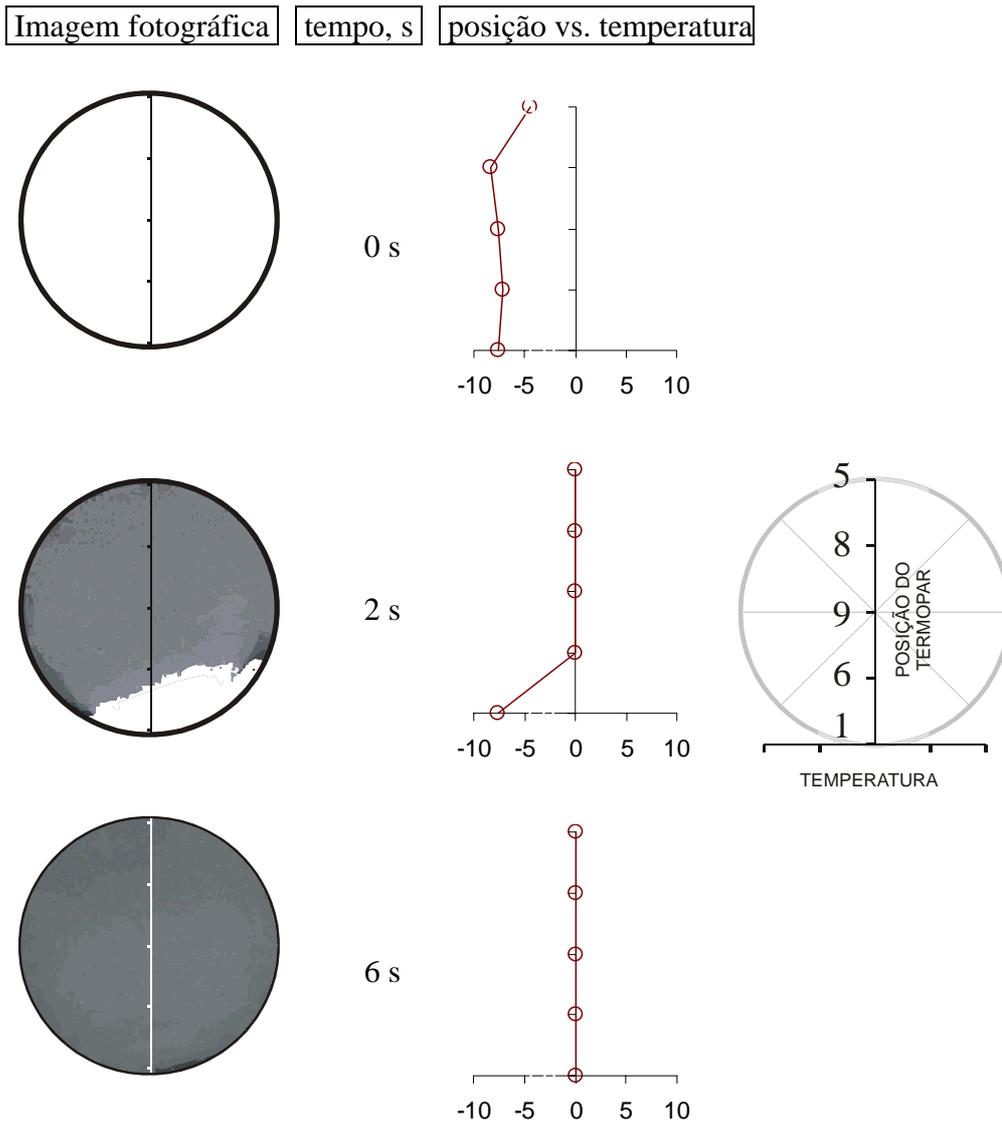


Figura 96. Processo de nucleação, imagens processadas para diferentes posições dos termopares. Acrílico com  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$

O tempo de bloqueio por formação de gelo dendrítico é mostrado na Fig. 97. Menores temperaturas implicam em maiores tempos de crescimento. Isto se explica pelo tempo menor até a nucleação, com uma conseqüente menor retida de calor.

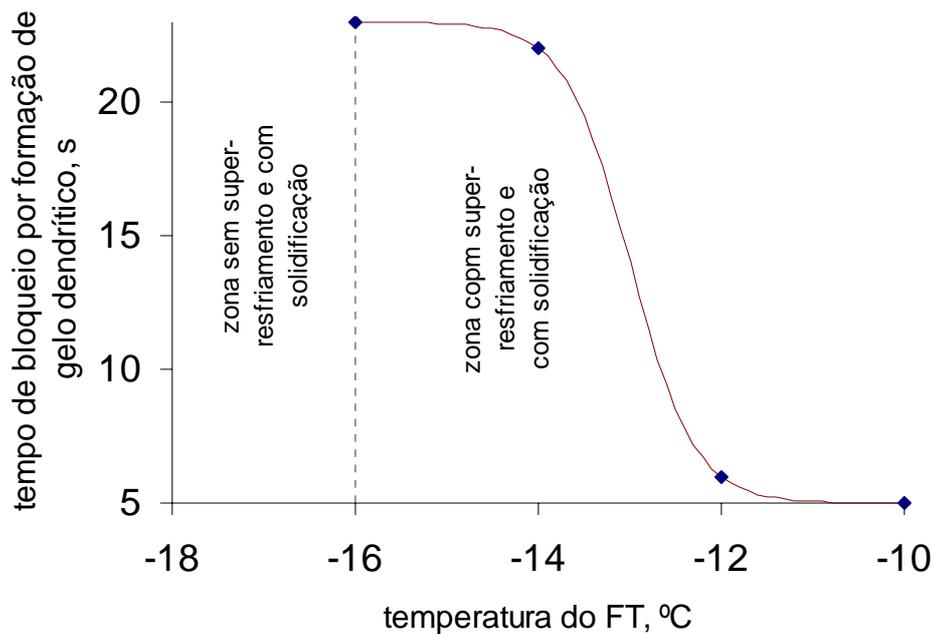


Figura 97. Tempo de bloqueio por formação de gelo dendrítico para diferentes temperaturas do FT, cápsula de acrílico 45 mm.

Na Fig. 95 é mostrado um resumo do bloqueio por formação de gelo dendrítico, para diferentes materiais da cápsula e diferentes temperaturas do FT. Pode-se observar claramente, que existe uma zona onde o processo de mudança de fase se realiza sem a formação de gelo dendrítico, classificada como zona de processos estáveis. A região de bloqueio varia segundo o material. À direita se apresenta uma região de líquido metaestável. Nesta região o líquido permanece abaixo de  $T_m$ , sem acontecer à nucleação.

Como o super-resfriamento é um fenômeno estatístico, o gráfico apresentado na Fig. 98, indica os casos com probabilidade superior a 60% de apresentar-se.

Para o caso do PVC, a maioria dos testes não apresentou super-resfriamento mas, o processo de mudança de fase varia bruscamente na faixa da temperatura do FT de -8 até -6°C (do processo estável para o líquido metaestável sem mudança de fase).

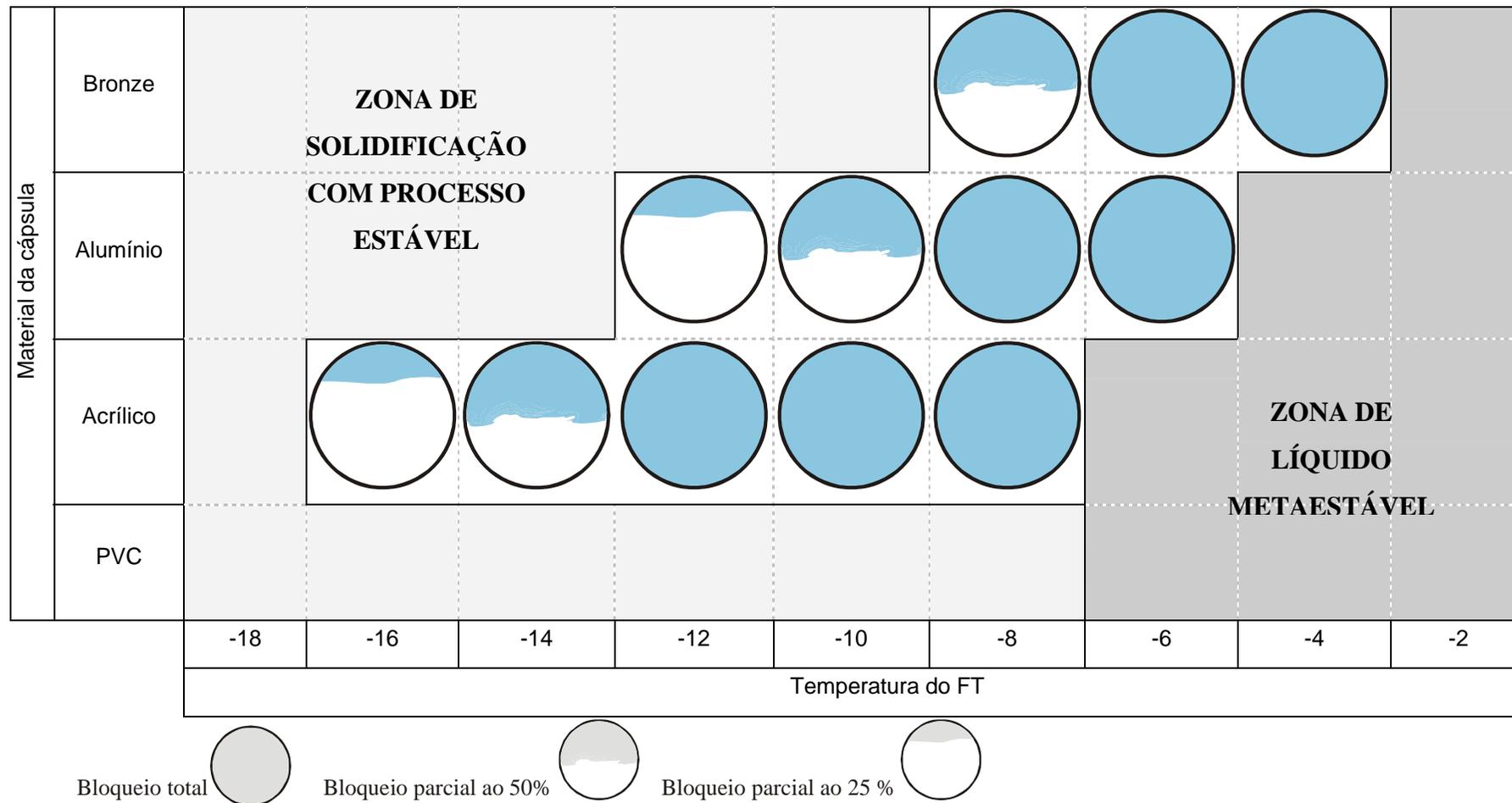


Figura 98. Bloqueio por formação de gelo dendrítico para diferentes temperaturas do FT e materiais da cápsula

A seguir, da Fig. 99 até a Fig. 104, são apresentadas visualizações de diferentes cápsulas e temperaturas do FT. A diferença com relação ao item anterior, é que aqui se apresenta um pó-processamento de imagens, chamado de “rastreamento” com o qual se identifica exatamente a formação do gelo dendrítico e da frente de solidificação.

Na Fig 99, ilustra-se o caso de nucleação para a cápsula de acrílico com  $T_{FT} = -8^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar o início da nucleação na parte superior esquerda, até ocorrer um bloqueio total. Após formação do gelo dendrítico, se observa na Fig. 97 o processo de solidificação, o tempo indicado é contado a partir do final da formação do gelo dendrítico. Pode-se observar que devido à formação de dendritas, à frente de solidificação vai avançando com uma estrutura que foi chamada de gelo em estrutura dendrítica. Esta formação é muito diferente da obtida na formação do gelo sem a presença do super-resfriamento.

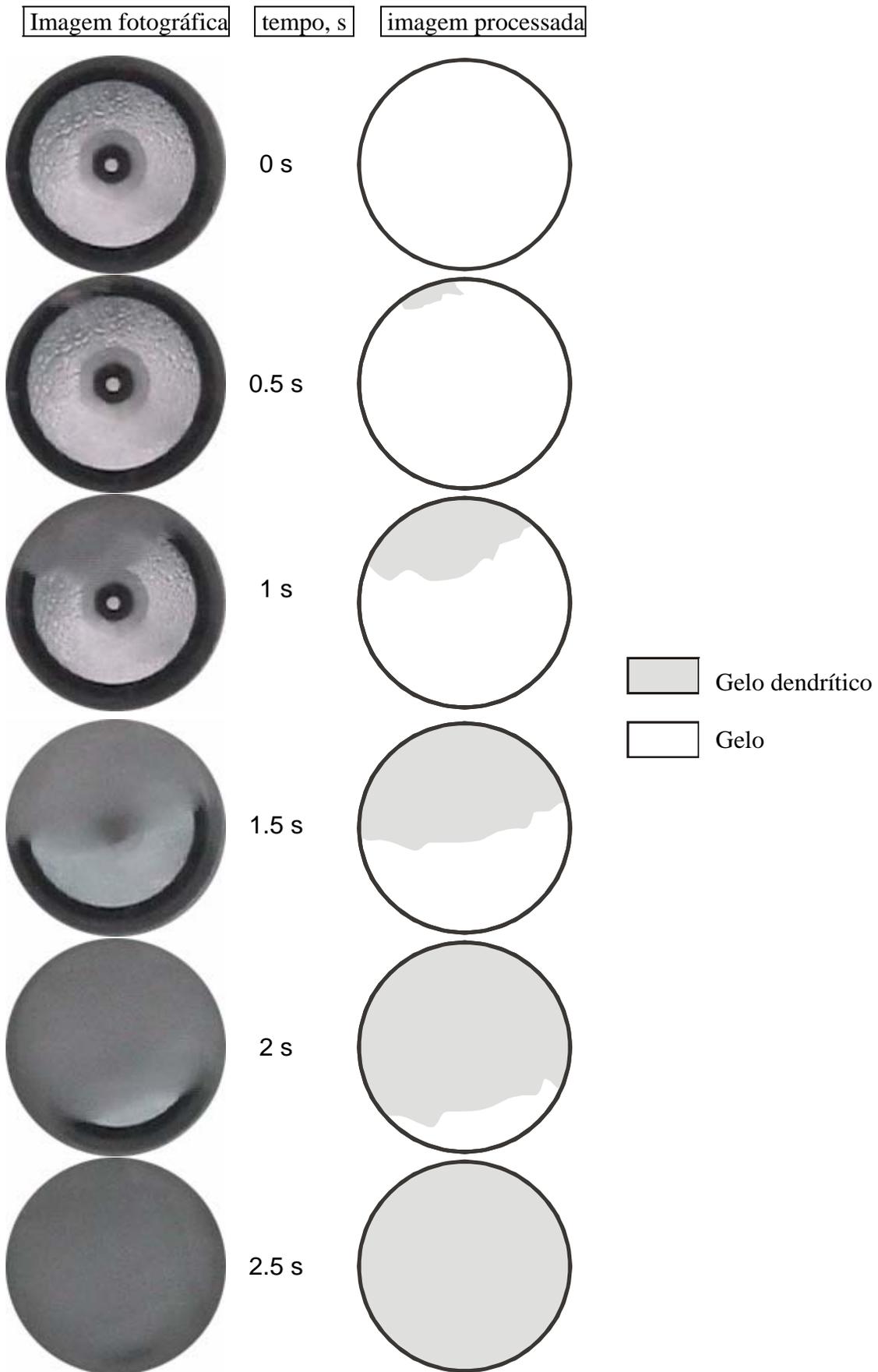


Figura 99. Processo de nucleação. Acrílico com  $T_{FT} = -8^{\circ}\text{C}$ .

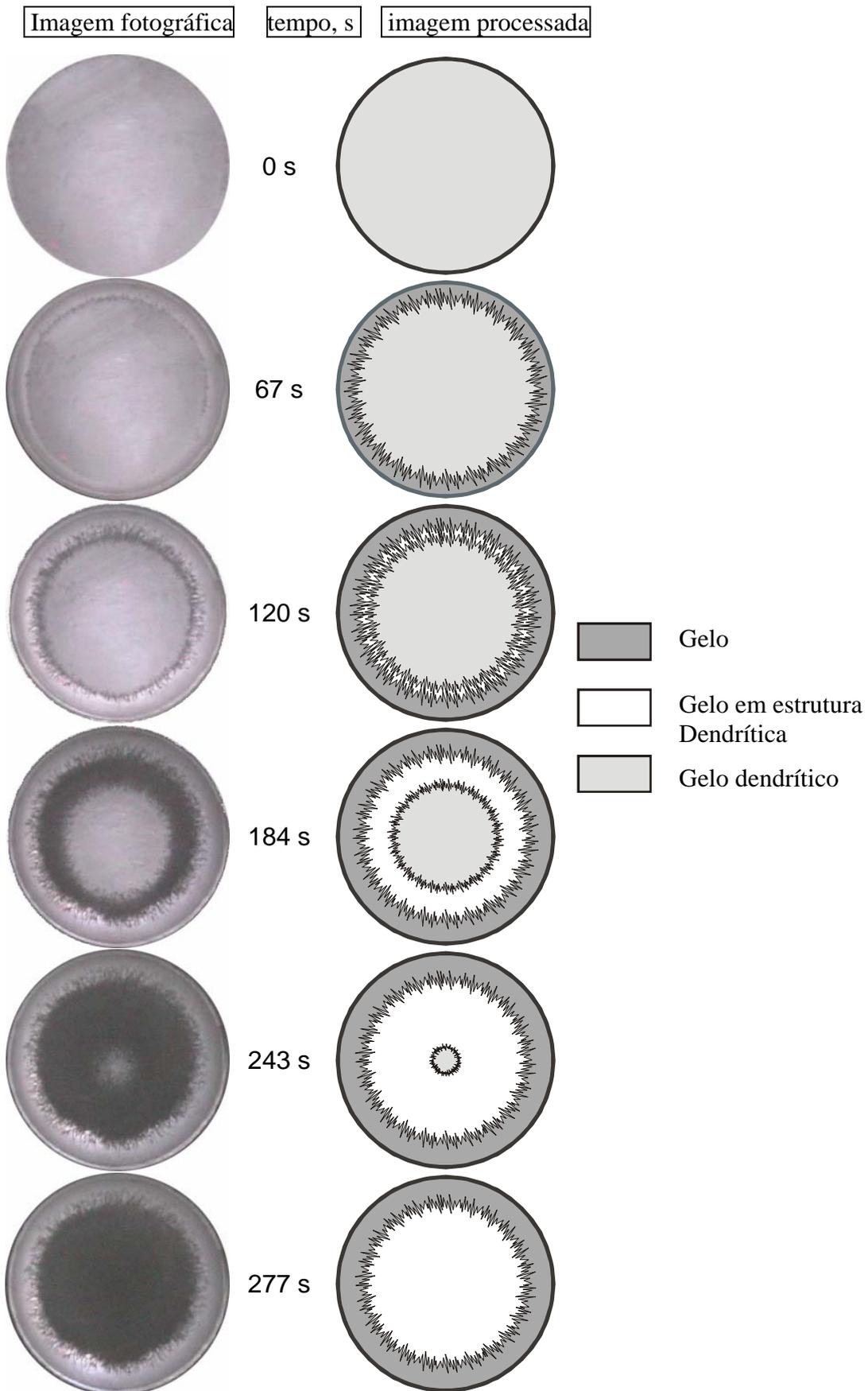


Figura 100. Processo de solidificação. Acrílico com  $T_{FT} = -8^{\circ}\text{C}$

Na Fig. 101, é apresentado o caso da cápsula de bronze de 45 mm e uma temperatura do FT de  $-6^{\circ}\text{C}$ . Para este caso o super-resfriamento não se apresentou, então à frente de solidificação foi bem definida e lisa.

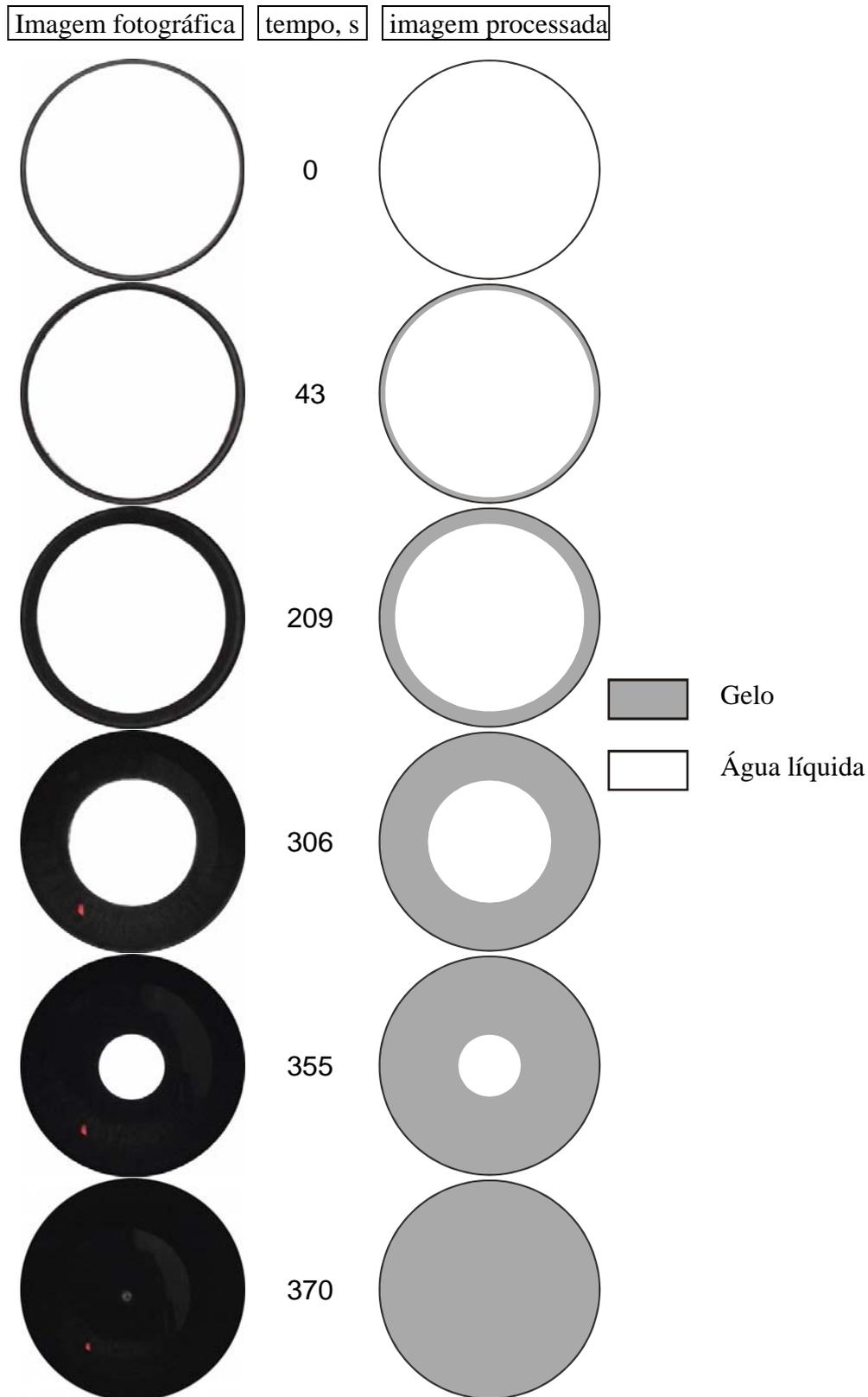


Figura 101. Processo de solidificação: Bronze de 45 mm de diâmetro,  $T_{FT} = -6^{\circ}\text{C}$ .

Nas Figs. 102 e 103 se apresentam o processo de nucleação e solidificação para a cápsula de alumínio com  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$ . Neste caso, já apresentado anteriormente, se acrescenta o processo de solidificação. Pode-se observar que a formação do gelo dendrítico apresenta um bloqueio total, ou seja, ocupa totalmente o volume do MMF. O gelo dendrítico permanece durante o restante da solidificação (Fig. 103) até finalizar o processo.

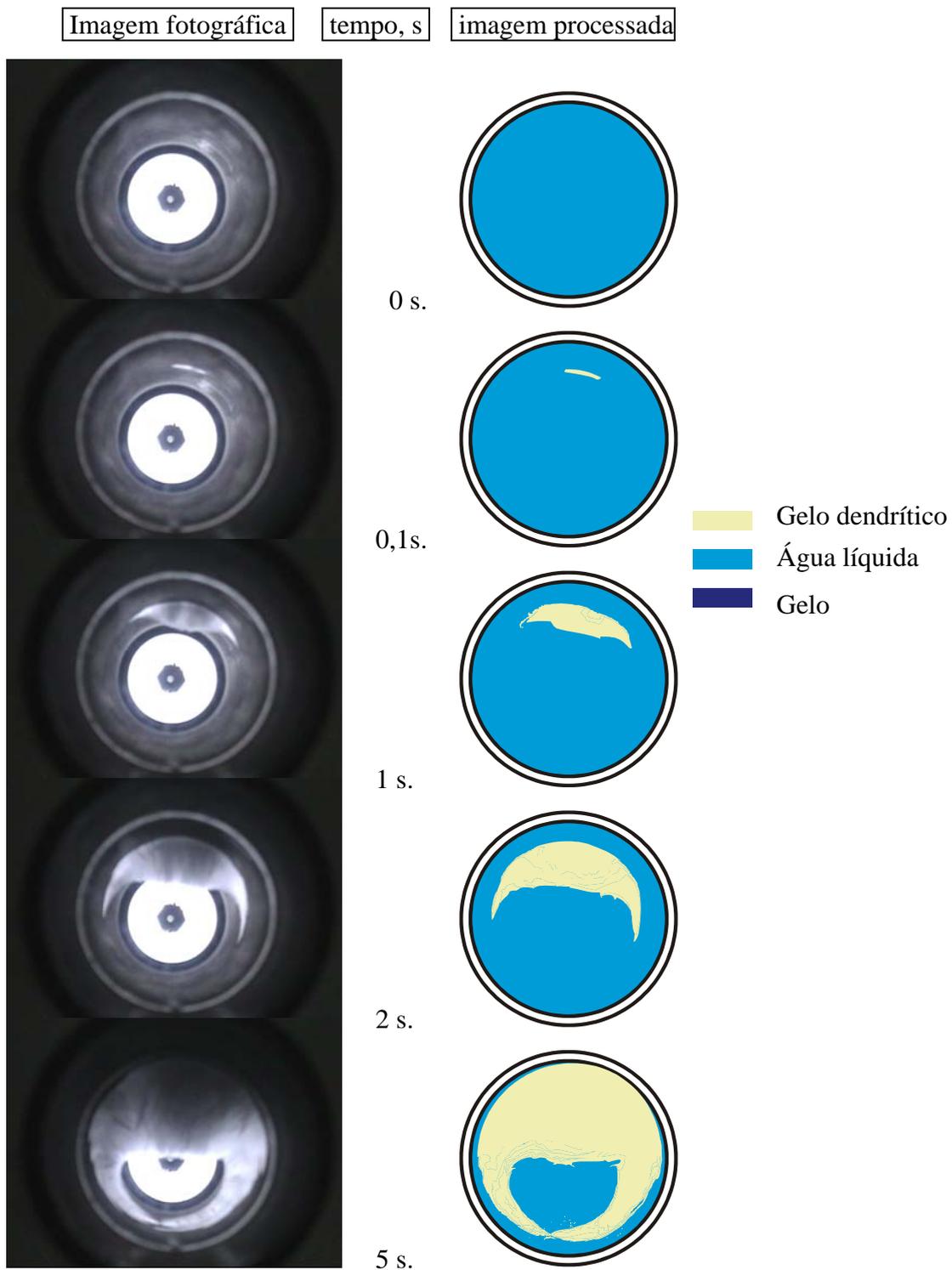


Figura 102. Nucleação, cápsula de alumínio de 45 mm.  $T_{FT} = -6^{\circ}\text{C}$ . Parte 1.

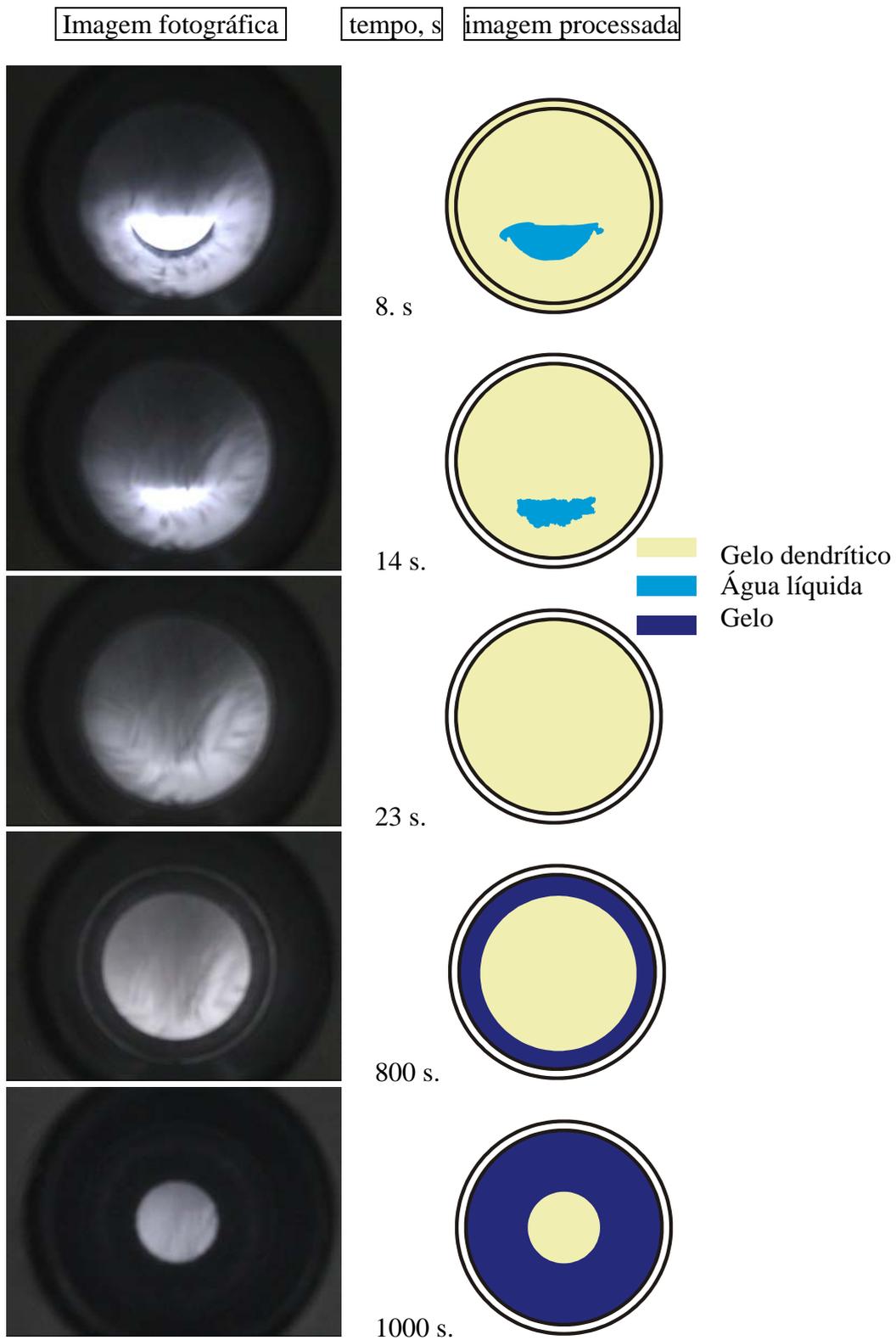


Figura 103. Nucleação e solidificação, cápsula de alumínio de 45 mm.  $T_{FT}=-10^{\circ}\text{C}$ . Part 2.

Nas Fig. 104, é apresentado o caso de formação de gelo dendrítico, com mudança de fase, para a cápsula de alumínio com  $T_{FT}=-10^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar que o bloqueio por formação de gelo dendrítico é parcial. Logo depois, dando seqüência à mudança de fase, o gelo dendrítico desaparece e, com isso, à frente de solidificação do gelo é bem definida.

Pode-se concluir que a visualização esclarece muitas dúvidas a respeito do processo de formação de gelo dendrítico e o processo final de solidificação. Foram observadas muitas variações nos processos de nucleação, o que determina diferentes tipos de mudança de fase, dependendo do material da cápsula, da temperatura do FT e da rugosidade.

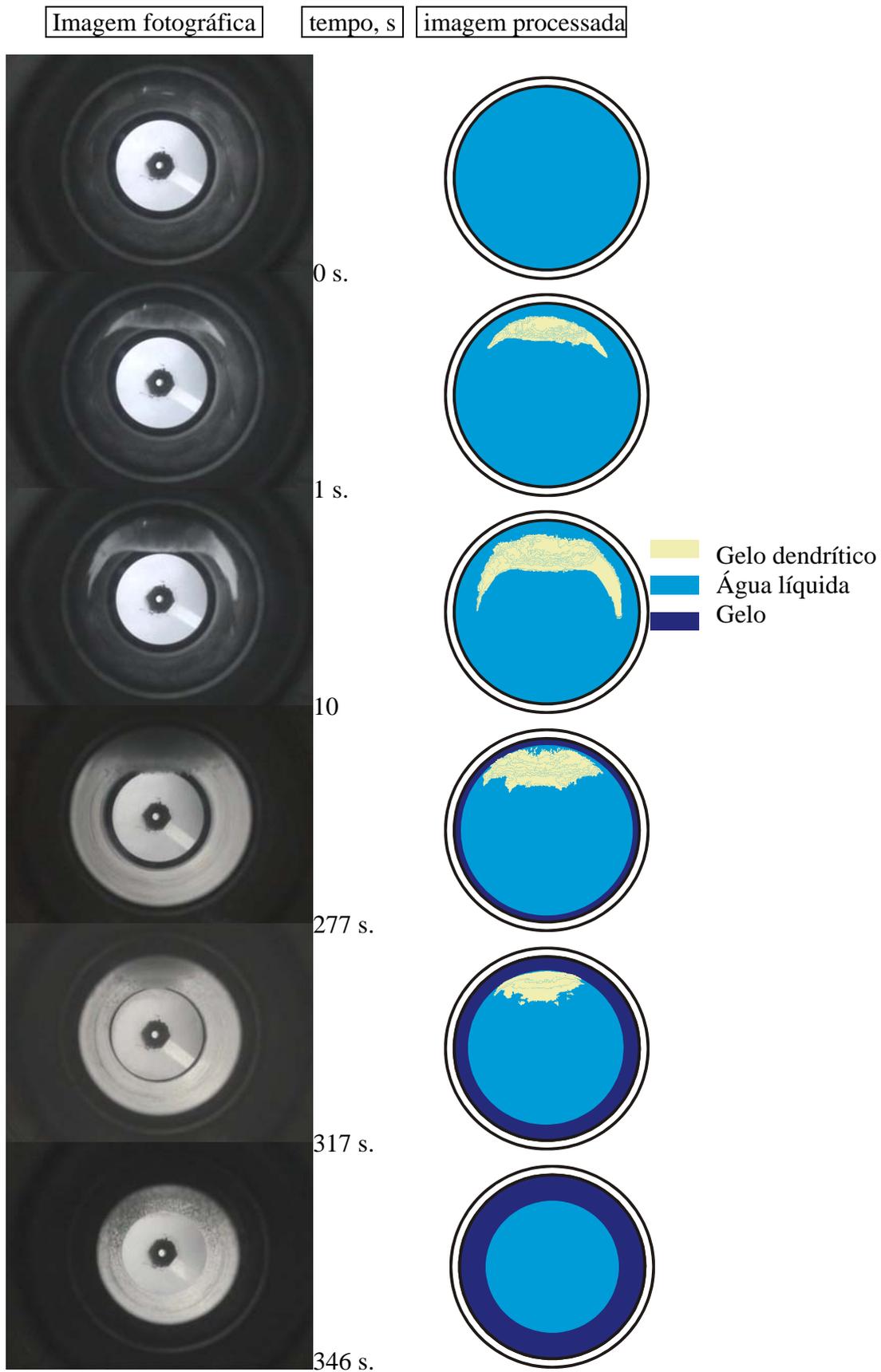


Figura 104. Formação do gelo dendrítico e solidificação, cápsula de alumínio de diâmetro 45 mm.  $T_{FT} = -10^{\circ}\text{C}$ .