



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Fabio de Souza Melo

**UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DE GELO TRANSPARENTE EM
CONDIÇÕES TÍPICAS DE REFRIGERAÇÃO DOMÉSTICA**

Florianópolis

2023

Fabio de Souza Melo

Um estudo teórico e experimental da produção de gelo transparente em condições típicas de refrigeração doméstica

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Christian Johann Losso Hermes, Dr.Eng.

Coorientador: Prof. Rodrigo Perito Cardoso, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Melo, Fabio

Um estudo teórico-experimental da produção de gelo transparente em condições típicas de refrigeração doméstica.

Fabio Melo; orientador, Christian Johann Losso Hermes, 2023.
86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Gelo transparente. 3. Qualidade do gelo. 4. Produção de gelo. 5. Tratamento de imagem. I. Hermes, Christian Johann Losso. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

FABIO DE SOUZA MELO

UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DE GELO TRANSPARENTE EM CONDIÇÕES TÍPICAS DE REFRIGERAÇÃO DOMÉSTICA

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Christian Johann Losso Hermes (Presidente), Dr.Eng., UFSC

Prof. Cristiano Binder, Dr.Eng., UFSC

Professor Enio P. Bandarra Filho, D.Sc., UFU

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica, especialidade Engenharia Mecânica, área de concentração Engenharia e Ciências Térmicas.

Orientador

Prof. Christian Johann Losso Hermes, Dr. Eng.

Coorientador

Prof. Rodrigo Perito Cardoso, Dr.

Coordenador do Curso

Prof. Henrique Simas, Dr.Eng.

Florianópolis, 2023

Dedico este trabalho à minha namorada, Taiane
aos meus pais Ligia e Gilberto, ao meu irmão Gilberto,
a Deus e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ligia e Gilberto, um agradecimento especial por todo o apoio durante todos esses anos. Sem a ajuda, o amor e a compreensão de vocês, este trabalho não seria possível. Fica aqui registrada minha eterna gratidão a vocês.

Ao meu irmão, Gilberto, que dividiu a mesma morada durante todo o meu período em Florianópolis, pelo apoio em diversas situações do cotidiano e do mestrado. Também agradeço pelos momentos de descontração, obrigado por todo o companheirismo e amizade.

Um agradecimento especial à minha namorada, Taiane, pela compreensão durante os momentos difíceis e por todo o amor e carinho nessa jornada. Sua companhia foi essencial durante os momentos mais importantes do mestrado, um agradecimento de coração para você.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao POSMEC e em especial, ao laboratório POLO por toda a infraestrutura necessária para a execução deste trabalho de mestrado.

À Whirlpool S.A., à Embrapii, ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro durante todo o período.

Ao professor Christian Hermes, cuja orientação foi fundamental para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional. Agradeço por todos os ensinamentos que irei levar adiante na minha carreira.

Ao professor Cláudio Melo (*in memoriam*) por toda a orientação durante o meu período de estágio, mesmo com as dificuldades enfrentadas por conta da saúde. Agradeço e deixo meu tributo ao professor responsável pelo início da minha carreira profissional.

Ao engenheiro pesquisador Joel Boeng, por toda a orientação e convivência dos últimos anos de trabalho. Seu apoio foi de suma importância no decorrer do projeto.

Ao professor Rodrigo Perito pela coorientação no projeto de mestrado.

Aos engenheiros pesquisadores Rodolfo Espíndola e Fernando Knabben pelas orientações e contribuições durante toda a minha trajetória no laboratório.

Aos técnicos Jean Backer, Diego Rios e Jorge Lubas por toda a ajuda em todos os projetos dos quais fiz parte no laboratório. Um agradecimento especial ao técnico João Siqueira por toda a parceria dentro e fora do laboratório.

À minha psicóloga Fernanda, por todo o trabalho árduo e contínuo nos últimos anos para me tornar uma pessoa melhor e mais preparada para os desafios da vida.

Aos meus amigos de infância, Leonardo, Bruno, Diogo, Arthur, Marcelo Nunes, Yuri, Guilherme, Mateus, Marcelo Araújo e Marcos por todos esses mais de 10 anos de amizade.

Aos meus amigos da UDESC, Germano, Sherelym, Larissa, Karina, Fernanda Caroline, Camila, Polidoro, Stefano, Julia, Carol, Fernanda Ochner e André por todos esses anos de amizade e por toda a ajuda e companhia.

Aos meus amigos da UFSC, Luiz Felipe, Matheus De Luca, Bruno Folle, Bernardo, Maccari, César, Alison, Vitor Liston, Pierri, Gianluca e Matheus Cé pela amizade, pelos anos de convivência no laboratório e por toda ajuda nos trabalhos desenvolvidos no POLO.

Aos meus companheiros e amigos do mestrado, Leonardo Caron, Diego Marchi, Gabriel, Pedro, Vitor Alves, Gustavo Ardigó, Raúl, Jairo, Guilherme Senger, Luiz Braun, Bhertrand, Eduardo Hülse e Márcio e Alex por toda ajuda e amizade de vocês. A ajuda de vocês, principalmente durante o mestrado, foi essencial.

Agradeço ao meu bolsista de iniciação científica, Vitor Massochin, pela grande ajuda no desenvolvimento do mestrado. Sua contribuição, não só me possibilitou trabalhar em outras frentes do projeto em paralelo, mas também agregou muito para a entrega final e para trabalhos futuros.

Ao meu sensei Marcos Tavares por todos os anos de ensinamentos do Aikido que me fizeram quem sou hoje e que levo para a vida em todos os seus âmbitos.

A todos, meus sinceros agradecimentos. Sou muito grato por tudo e por todos que estiveram presentes na minha vida nesses anos.

“Você não tem responsabilidade de viver de acordo com o que os outros pensam que você deve realizar. Eu não tenho responsabilidade de ser como eles esperam que eu seja”
(Richard Feynman)

“Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida”
(Sócrates)

RESUMO

A produção de gelo, tanto para aplicações domésticas como comerciais, tem presença no mercado desde os primórdios da indústria de refrigeração. Nesse sentido, o aumento da produtividade diária tem sido perseguido por parte das empresas. No entanto, a demanda por produtos cada vez mais sofisticados faz com que a qualidade do gelo produzido também seja alvo de interesse. Dessa maneira, pesquisas têm sido realizadas para entregar aos consumidores gelos mais transparentes, visivelmente mais atrativos, além de atender às crescentes demandas de consumo. Neste cenário, o objetivo deste trabalho é compreender e quantificar, tanto de forma individual como combinada, os fatores que afetam a qualidade (grau de transparência) do gelo produzido em condições típicas de aplicação dos refrigeradores domésticos. Para tanto, uma revisão da literatura com foco na identificação de tais parâmetros foi realizada, destacando-se a velocidade de congelamento, a concentração de ar na água, o grau de super-resfriamento e a agitação da água durante a solidificação. Desta forma, uma bancada experimental capaz de produzir gelo a partir de diferentes concentrações iniciais de ar na água e diferentes condições de contorno foi projetada e construída. Dentre as condições de contorno estão o grau de agitação da água e a temperatura (-12°C , -8°C e -4°C) ou fluxo de calor ($1700\text{W}/\text{m}^2$, $1300\text{W}/\text{m}^2$ e $650\text{W}/\text{m}^2$) prescritos na base. Adicionalmente, uma metodologia experimental para avaliar de forma quantitativa o grau de transparência do gelo produzido foi desenvolvida através de técnicas de tratamento de imagem com a finalidade de encontrar a melhor relação de compromisso entre a taxa de produção e a qualidade do gelo. Os resultados obtidos confirmaram que o nível de agitação da água, baixas concentrações de ar dissolvido, lentos avanços da frente de congelamento e menores graus de super-resfriamento são fatores favoráveis para produzir gelo com grau de transparência equivalente a 75% da área superficial, ou 7,5 na escala normalizada (de 0 a 10) proposta. A correlação dos dados experimentais mostrou que as condições de operação com as melhores relações de compromisso entre produção diária e qualidade (ou grau de transparência) necessariamente deve fazer uso da agitação da água. Além disso, algumas estratégias para melhorar a qualidade foram propostas, sendo uma amostra de gelo com grau de transparência de 8,8 o melhor resultado.

Palavras-chave: Gelo transparente, Qualidade do gelo, Produção de gelo, Tratamento de imagem.

ABSTRACT

The production of ice, both for domestic and commercial applications, has been present in the market since the early days of the refrigeration industry. In this regard, increasing daily productivity has been pursued by companies. However, the demand for increasingly sophisticated products has made the quality of the produced ice a target of interest as well. Thus, research has been conducted to deliver to consumers ice that is more transparent, visually more attractive, and capable of meeting growing consumption demands. In this scenario, the objective of this study is to understand and quantify, both individually and collectively, the factors that affect the quality (degree of transparency) of ice produced under typical conditions of domestic refrigerators' applications. To this end, a literature review focusing on identifying such parameters was conducted, with emphasis on freezing speed, air concentration in the water, degree of supercooling, and water agitation during solidification. Therefore, an experimental setup capable of producing ice from different initial concentrations of air in the water and different boundary conditions was designed and built. Among the boundary conditions are the degree of water agitation and the prescribed temperature (-12°C , -8°C , and -4°C) or heat flux ($1700\text{W}/\text{m}^2$, $1300\text{W}/\text{m}^2$, and $650\text{W}/\text{m}^2$) at the base. Additionally, an experimental methodology for quantitatively evaluating the degree of transparency of the produced ice was developed using image processing techniques to find the best compromise between production rate and ice quality. The results confirmed that the level of water agitation, low concentrations of dissolved air, slow progress of the freezing front, and lower degrees of supercooling are favorable factors for producing ice with a transparency degree equivalent to 75% of the surface area or 7.5 on the proposed normalized scale (ranging from 0 to 10). The correlation of the experimental data showed that operating conditions with the best trade-off between daily production and quality (or degree of transparency) necessarily need to utilize water agitation. Furthermore, some strategies for improving quality were proposed, with a sample of ice achieving a transparency degree of 8.8 being the best result.

Key-words Clear ice, Ice quality, Ice production, Image processing

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação do processo de solidificação da água em diagrama p-v.....	3
Figura 1.2 – Temperaturas de solidificação da água	4
Figura 1.3 – Curva de resfriamento com metaestabilidade	5
Figura 1.4 – Morfologias comumente encontradas: (a) planar; (b) colunar; (c) dendrítica e (d) amorfa	5
Figura 1.5 – Aspecto do gelo em função da velocidade de congelamento e da presença de impurezas.....	6
Figura 2.1 – Representação esquemática do problema de Stefan-Neumann.....	9
Figura 2.2 – Distribuição de temperatura no sólido com temperatura prescrita na base para dois instantes de tempo ($t_1 \leq t_2$).....	10
Figura 2.3 – Distribuição de temperatura no sólido com fluxo prescrito na base para dois instantes de tempo (t_1 e t_2)	11
Figura 2.4 – Aspecto dos gelos com o envelope de operação	13
Figura 2.5 – Aspecto de um único cubo de gelo no envelope de operação.....	13
Figura 2.6 – Região sólida dos testes com água saturada (a), água desgaseificada (b) e água supersaturada (c).....	19
Figura 2.7 – Cristal de gelo de raio r e ângulo de contato θ sendo congelada em um substrato	25
Figura 2.8 – Diagrama com as diferentes geometrias dos cristais de gelo em função da supersaturação e da temperatura.....	26
Figura 3.1 – Esquema do aparato de produção de gelo transparente	29
Figura 3.2 – Sistema de agitação da água.....	30
Figura 3.3 – Equipamento utilizado para medição de oxigênio dissolvido em água	31
Figura 3.4 – Teste preliminar com (a) e sem (b) termopar instrumentado.....	32
Figura 3.5 – Teste preliminar com água fervida (a) e com potência reduzida (b)	33
Figura 3.6 – Teste preliminar com temperatura prescrita de -15°C e agitação (a), e a vista lateral da amostra produzida (b)	33
Figura 3.7 – Teste preliminar com temperatura prescrita de -7°C e agitação (a) e com água previamente fervida e agitação (b)	34
Figura 3.8 – Teste com base de cobre na forma de gelo com 5 horas (a) e 7 horas (b) de solidificação.....	35
Figura 3.9 – Nova forma de gelo construída para a frente experimental	36

Figura 3.10 – Esquema da bancada para captura de imagens do gelo (a) e o aparato experimental construído para avaliação da qualidade (b)	37
Figura 3.11 – Etapa 5 (a), Etapa 7 (b) e Etapa 12 (c)	39
Figura 3.12 – Etapa 15 (a), Etapa 16 (b) e Etapa 17 (c)	40
Figura 3.13 – Esboço do ponto ótimo entre produção x qualidade do gelo	41
Figura 4.1 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para uma temperatura prescrita de -9°C	43
Figura 4.2 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para um tempo de congelamento de 8h e temperatura prescrita.....	44
Figura 4.3 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para um fluxo prescrita de 750 W/m^2	44
Figura 4.4 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para um tempo de congelamento de 9h e fluxo prescrita	45
Figura 4.5 – Faces binarizadas do teste NRT-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-12 (b).....	46
Figura 4.6 – Faces binarizadas do teste NRT-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-8,0 (b).....	46
Figura 4.7 – Faces binarizadas do teste NRT-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-4,0 (b).....	47
Figura 4.8 – Faces binarizadas do teste NRB-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB-12 (b).....	47
Figura 4.9 – Faces binarizadas do teste NRB-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB-8,0 (b).....	48
Figura 4.10 – Faces binarizadas do teste NRB-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB-4,0 (b).....	48
Figura 4.11 – Faces binarizadas do teste WRT-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT-12 (b)	49
Figura 4.12 – Faces binarizadas do teste WRT-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT-8,0 (b)	49
Figura 4.13 – Faces binarizadas do teste WRT-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT-4,0 (b)	50
Figura 4.14 – Faces binarizadas do teste WRB-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB-12 (b).....	50
Figura 4.15 – Faces binarizadas do teste WRB-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB-8,0 (b).....	51

Figura 4.16 – Faces binarizadas do teste WRB-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB-4,0 (b).....	51
Figura 4.17 – Faces binarizadas do teste NRT1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT1700 (b)	53
Figura 4.18 – Faces binarizadas do teste NRT1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT1300 (b)	53
Figura 4.19 – Faces binarizadas do teste NRT650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT650 (b)	53
Figura 4.20 – Faces binarizadas do teste NRB1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB1700 (b).....	54
Figura 4.21 – Faces binarizadas do teste NRB1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB1300 (b).....	54
Figura 4.22 – Faces binarizadas do teste NRB650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB650 (b).....	55
Figura 4.23 – Faces binarizadas do teste WRT1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT1700 (b).....	55
Figura 4.24 – Faces binarizadas do teste WRT1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT1300 (b).....	56
Figura 4.25 – Faces binarizadas do teste WRT650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT650 (b)	56
Figura 4.26 – Faces binarizadas do teste WRB1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB1700 (b).....	57
Figura 4.27 – Faces binarizadas do teste WRB1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB1300 (b).....	57
Figura 4.28 – Faces binarizadas do teste WRB650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB650 (b)	57
Figura 4.29 – Efeito dos parâmetros no grau de transparência e na produção diária nos testes com temperatura prescrita	60
Figura 4.30 – Efeito dos parâmetros no grau de transparência e na produção diária nos testes com fluxo prescrito.....	62
Figura 4.31 – Superfície de resposta nas condições de temperatura prescrita	63
Figura 4.32 – Superfície de resposta nas condições de fluxo prescrito.....	64
Figura 4.33 – Faces binarizadas do teste NRT-2.5/WRT-6.5 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-2.5/WRT-6.5 (b).....	65

Figura 4.34 – Faces binarizadas do teste NRT-3.5/NRT-5.5 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-3.5/NRT-5.5 (b).....	66
Figura 4.35 – Faces binarizadas do 2º teste NRB-4.0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do 2º teste NRB-4.0 (b).....	66
Figura 7.1 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-12	77
Figura 7.2 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-8,0	77
Figura 7.3 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-4,0	78
Figura 7.4 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB-12	78
Figura 7.5 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB-8,0	78
Figura 7.6 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB-4,0	79
Figura 7.7 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT-12.....	79
Figura 7.8 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT-8,0.....	79
Figura 7.9 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT-4,0.....	80
Figura 7.10 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB-12	80
Figura 7.11 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB-8,0	80
Figura 7.12 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB-4,0	81
Figura 7.13 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT1700.....	81
Figura 7.14 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT1300.....	81
Figura 7.15 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT650.....	82

Figura 7.16 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB1700.....	82
Figura 7.17 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB1300.....	82
Figura 7.18 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB650.....	83
Figura 7.19 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT1700.....	83
Figura 7.20 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT1300.....	83
Figura 7.21 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT650.....	84
Figura 7.22 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB1700.....	84
Figura 7.23 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB1300.....	84
Figura 7.24 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB650.....	85
Figura 7.25 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-2.5 / WRT-6.5.....	85
Figura 7.26 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-3.5 / NRT-5.5.....	85
Figura 7.27 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do 2º teste NRB-4.0.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores-chave que afetam na transparência do gelo	8
Tabela 2 – Matriz de Teste	41
Tabela 3 – Resultados do grau de transparência médio para os testes com temperatura prescrita	51
Tabela 4 – Resultados do grau de transparência médio para os testes com fluxo prescrito	58
Tabela 5 – Projeto Fatorial dos experimentos com temperatura prescrita	59
Tabela 6 – Projeto Fatorial dos experimentos com fluxo prescrito	59

NOMENCLATURA

Símbolos romanos

Símbolo	Descrição	Unidade
A_{bolha}	Área superficial da bolha	[m ²]
a_n	Coefficiente do projeto fatorial de n° “n”	[adimensional]
b_n	Coefficiente do projeto fatorial de n° “n”	[adimensional]
c_s	Calor específico do sólido	[J/kgK]
C	Concentração de ar	[kg/m ³]
C_L	Concentração de soluto no líquido	[kg/m ³]
C_R	Concentração de gás na interface da bolha	[kg/m ³]
C_S	Concentração de soluto no sólido	[kg/m ³]
C_0	Concentração inicial	[kg/m ³]
C_L^*	Concentração de soluto no instante da nucleação	[kg/m ³]
d	Diâmetro da bolha	[m]
D	Difusividade de soluto em um solvente	[m ² /s]
g	Aceleração da gravidade	[m/s ²]
G	Energia livre de Gibbs	[J/kg]
G_L	Energia livre de Gibbs do estado líquido	[J/kg]
G_S	Energia livre de Gibbs do estado sólido	[J/kg]
G_{net}	Energia de Gibbs para nucleação heterogênea	[J/kg]
G_{hom}	Energia de Gibbs para nucleação homogênea	[J/kg]
\overline{GT}	Grau de transparência normalizado	[adimensional]
h	Entalpia específica	[J/kg]
h_L	Entalpia específica do líquido	[J/kg]
h_S	Entalpia específica do sólido	[J/kg]
h_{SL}	Calor latente de solidificação	[J/kg]
\overline{HF}	Fluxo de calor normalizado	[adimensional]
k_S	Condutividade térmica do sólido	[W/mK]
K	Coefficiente de distribuição	[adimensional]
L	Comprimento da aresta da base da forma de gelo	[m]
L^*	Comprimento da periodicidade de nucleação	[m]
m_b	Massa da bolha	[kg]
m_G	Massa de gás dissolvido	[kg]
m_{gelo}	Massa de gelo	[kg]
m_L	Massa de líquido	[kg]
m''	Fluxo de massa de ar	[kg/m ² s]
\overline{OD}	Concentração de oxigênio dissolvido normalizado	[adimensional]
\overline{PD}	Produção diária normalizada	[adimensional]
Ph_S	Número de mudança de fase	[adimensional]
q''	Fluxo de calor	[W/m ²]
r	Coordenada radial	[m]
r_c	Raio da calota esférica	[m]
R	Raio da bolha	[m]
\tilde{R}	Nível de agitação normalizado	[adimensional]
s	Entropia específica	[J/kgK]
Ste	Número de Stefan	[adimensional]
t	Tempo	[s]
t_{cong}	Tempo de congelamento	[s]

t_{degas}	Tempo de desgaseificação	[s]
t_{reg}	Tempo de regaseificação	[s]
T	Temperatura	[°C]
T_c	Temperatura prescrita na base	[°C]
T_f	Temperatura de solidificação	[°C]
T_i	Temperatura do líquido longe da interface	[°C]
\tilde{T}	Temperatura normalizada	[adimensional]
V	Velocidade	[m/s]
V_b	Volume da bolha	[m ³]
\tilde{X}	Variável de resposta normalizada	[adimensional]
y	Solubilidade do gás	[adimensional]
z_{SL}	Posição da frente de gelo	[m]

Símbolos gregos

Símbolo	Descrição	Unidade
α_S	Difusividade térmica	[m ² /s]
γ_{SL}	Energia específica livre de superfície	[J/m ² kg]
δ_d	Espessura da camada limite difusiva	[m]
Δ	Diferencial	[adimensional]
ε	Razão adimensional	[adimensional]
θ	Ângulo de contato	[rad]
μ	Viscosidade	[N/m ² s]
ρ_{atm}	Densidade do gás a pressão atmosférica	[kg/m ³]
ρ_G	Densidade do gás	[kg/m ³]
ρ_L	Densidade do líquido	[kg/m ³]
ρ_S	Densidade do sólido	[kg/m ³]
σ_a	Tensão superficial da água	[N/m]
Ω	Volume molar médio	[m ³ /mol]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO	1
1.2 MOTIVAÇÃO	2
1.3 OBJETIVOS E METODOLOGIA	6
1.4 ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	7
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1 VELOCIDADE DE CONGELAMENTO	9
2.1.1 O problema de Stefan-Neumann	9
2.1.2 Estrutura do gelo	12
2.2 CONCENTRAÇÃO DE AR NA ÁGUA	14
2.2.1 Supersaturação de gás no líquido	14
2.2.2 Crescimento e equilíbrio da bolha.....	17
2.2.3 Escalas de tempo	20
2.3 GRAU DE SUPER-RESFRIAMENTO	23
2.3.1 Nucleação homogênea e heterogênea	23
2.3.2 Solidificação dendrítica.....	25
2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO	27
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
3.1 BANDACA DE PRODUÇÃO DE GELO	29
3.1.1 Aparato experimental	29
3.1.2 Seção de teste	32
3.2 BANCADA DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO GELO.....	36
3.2.1 Aparato experimental	36
3.2.2 Metodologia de avaliação da qualidade do gelo	37
3.3 PLANO DE TESTES.....	40
3.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

4.1	EFEITO DA CONDIÇÃO DE CONTORNO	43
4.1.1	Experimento versus modelo teórico.....	43
4.1.2	Testes com temperatura prescrita.....	45
4.1.3	Testes com fluxo prescrito	52
4.2	EFEITOS COMBINADOS.....	58
4.2.1	Análise fatorial	58
4.2.2	Compromisso entre qualidade e quantidade.....	63
4.3	ESTRATÉGIAS PARA PRODUZIR GELO TRANSPARENTE	64
4.4	SÍNTESE DO CAPÍTULO	66
5.	CONCLUSÕES.....	69
5.1.1	Síntese da dissertação.....	69
5.1.2	Sugestões para trabalhos futuros	70
6.	REFERÊNCIAS	72
7.	APÊNDICE I – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	77

1.1 CONTEXTO

O comércio de gelo tem relevância desde o início do século XIX, quando Frederic Tudor retirava o produto em blocos das águas congeladas do rio Hudson, em Massachussetts, e o comercializava em diferentes regiões dos Estados Unidos (GOSNEY, 1982). Na época, o gelo obtido durante os meses de inverno era armazenado em construções próximas aos rios e lagos e então transportados por carroças, trens e navios. O gelo natural se tornou, na segunda metade do século, o segundo *commodity* de exportação mais importante dos Estados Unidos, atrás apenas do algodão (REIF-ACHERMAN, 2014).

O aumento no consumo de gelo fez com que o fornecimento anual de aproximadamente dois milhões de toneladas não fosse suficiente para abastecer grandes cidades norte-americanas, como Nova Iorque. Problema similar era visto em Paris, cuja demanda de 10 milhões de toneladas não era suprida com o produto advindo dos alpes escandinavos. Nesse contexto, a refrigeração artificial para produção de gelo chegou ao mercado para satisfazer a tais demandas independentemente das condições climáticas (REIF-ACHERMAN, 2012). O gelo comercializado deixou de ser vendido em blocos e transportado por grandes distâncias para ser produzido de forma mais rápida nas residências ou estabelecimentos comerciais.

Durante o século XX houve uma grande popularização das máquinas de refrigeração por compressão mecânica de vapor, capazes de produzir ambientes refrigerados com controle de temperatura. Não obstante, as máquinas para produzir gelo também experimentaram avanços tecnológicos. Cita-se, por exemplo, o equipamento projetado e construído em 1929 pelo Prof. Jürgen Hans, do RWTH Aachen, como o primeiro a produzir gelo potável, o que levou à fundação da empresa Külinda, ativa no mercado até hoje.

Atualmente, os dispositivos para fabricação de gelo, chamados de *icemakers*, diversificaram-se em modelos capazes de satisfazer às variadas necessidades dos clientes. Para o uso doméstico, os *icemakers* podem ser encontrados dentro dos compartimentos congelados ou nas portas dos refrigeradores, nestes casos utilizando o sistema de refrigeração do próprio refrigerador também para a produção de gelo. Os *icemakers* portáteis (*stand alone*) são aqueles capazes de produzir gelos de menores dimensões e em menor

tempo, atendendo assim às aplicações domésticas e comerciais. As *ice machines*, por sua vez, fornecem gelo de maiores dimensões para atender o uso comercial e industrial.

Nessa conjuntura de crescente uso de *icemakers*, é esperado que eles representem uma fatia significativa da energia consumida pelos setores comercial, industrial e doméstico. Westphalen *et al.* (1996) mostrou que, em aplicações comerciais nos Estados Unidos (supermercados, hospitais, hotéis, restaurantes, escolas, escritórios, entre outros), as *ice machines* não só eram responsáveis por 10% da energia consumida por equipamentos de refrigeração, mas também apresentavam um grande potencial de redução de consumo de energia. Em 2015, o Departamento de Energia (DoE) norte-americano traçou uma meta de redução da energia utilizada por aplicações comerciais de *icemakers* de 10 a 15% para 2018. No Brasil, apesar de não haver uma cultura de consumo de gelo como há nos Estados Unidos, tem-se evidências de que se trata de um mercado em crescimento. Por exemplo, o SEBRAE apontou em 2014 oportunidades para produção comercial de gelo em cubos, escama (*shaved*) ou barras face ao cenário de grande procura do setor hoteleiro durante a copa do mundo daquele ano.

1.2 MOTIVAÇÃO

O processo de formação de gelo pode acontecer de maneira controlada ou não. O processo não controlado normalmente apresenta impactos negativos sobre um sistema de engenharia. Por exemplo, a transformação do vapor d'água em uma camada de geada (dessublimação com formação um meio poroso composto por cristais e ar úmido) ou gelo (condensação e posterior solidificação da água) nos tubos e aletas de um evaporador degrada a eficiência térmica do sistema de refrigeração por exigir que o compressor atue por mais tempo para fornecer o mesmo efeito frigorífico, conforme destacam Hermes *et al.* (2014). Por outro lado, há um enorme interesse nos processos controlados de solidificação da água que ocorre nos *icemakers* de refrigeradores domésticos.

O processo de mudança de fase da água em gelo está ilustrado no diagrama da Figura 1.1, a qual apresenta uma isoterma cúbica em um diagrama p-v delimitando a região de transição entre uma fase mais densa (água) e uma fase menos densa (gelo). De maneira geral, o equilíbrio estável só é encontrado em uma pequena faixa entre as duas fases, como ilustrado.

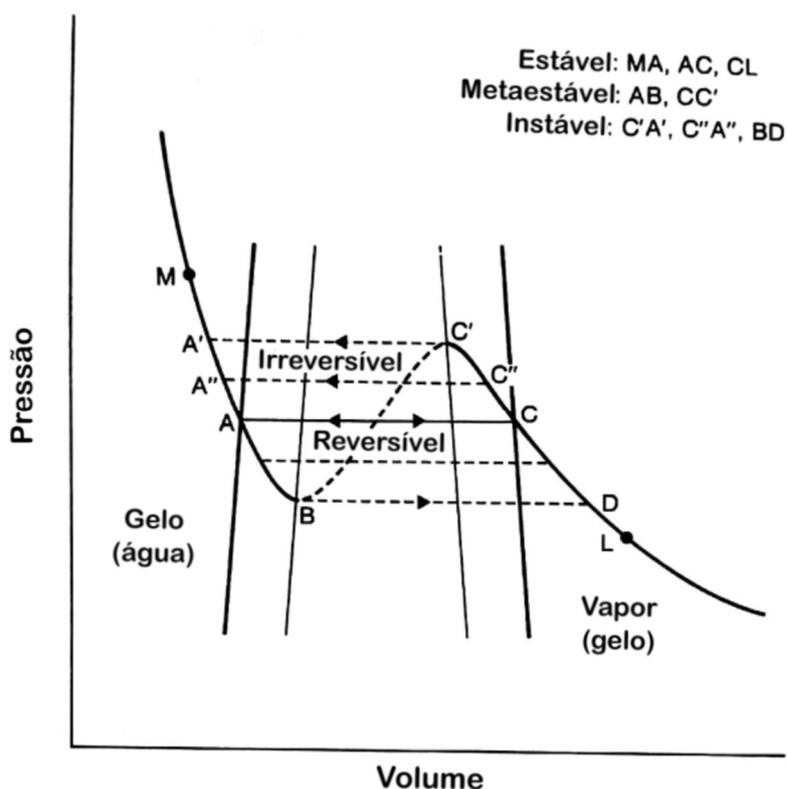


Figura 1.1 – Representação do processo de solidificação da água em diagrama p-v
 Fonte: Adaptado de (Lock, 1990)

Pequenas perturbações dentro das zonas metaestáveis (AB) exibem um comportamento estável. A mudança de fase pode ser produzida por uma mudança isotérmica de pressão (denominada de supersaturação) ou por uma mudança isobárica de temperatura (chamada de super-resfriamento), ou por uma combinação de ambas (LOCK, 1990). Normalmente, considera-se ponto de gelo como o ponto triplo da água ($\sim 0^{\circ}\text{C}$), porém esse valor pode variar de acordo com a condição da água (e.g., solutos), de modo que não existirá gelo acima de tal temperatura. Quando há remoção de calor sensível abaixo desse ponto, obtém-se água super-resfriada (metaestável), o que leva ao início da solidificação (MERSMANN e BARTOSCH, 1998), como mostra a Figura 1.2. A presença de água super-resfriada reduz a taxa de produção de gelo, já que parte da capacidade de refrigeração é empregada para super-resfriar a água enquanto poderia ser usada para promover a transição de fase.

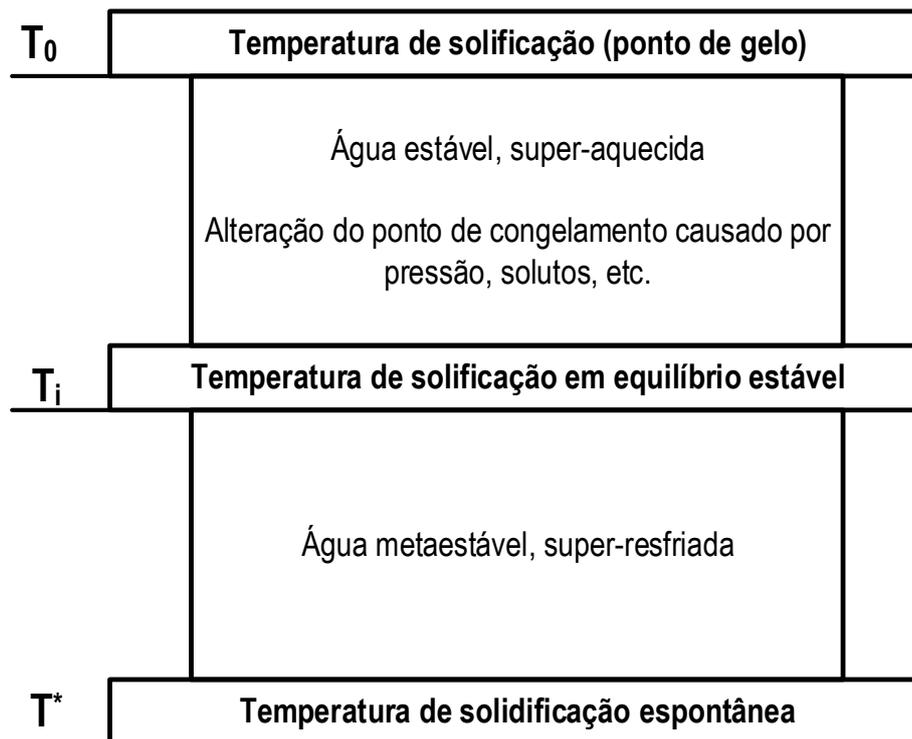


Figura 1.2 – Temperaturas de solidificação da água
Fonte: Adaptado de (Lock, 1990)

Uma típica curva de resfriamento com água metaestável é mostrada na Figura 1.3 para um processo de solidificação a 0°C . Verifica-se, porém, que a partir de um determinado instante, a água é resfriada abaixo do ponto de solidificação, onde se observa a condição de equilíbrio metaestável. A partir de um determinado grau de super-resfriamento associado à barreira de energia livre necessária para deflagrar o processo de mudança de fase (HOBBS, 1974), observa-se um súbito aquecimento da água até o ponto de gelo devido ao calor latente liberado no processo (ALEXIADES e SOLOMON, 1993).

Em adição, algumas moléculas de água irão nuclear antes que as adjacentes, criando regiões bifásicas com a presença de gelo e água, conhecidas como *mushy-region* (EGOLF e MANZ, 1994). A Figura 1.4 ilustra as morfologias mais conhecidas dos processos de nucleação e crescimento dos cristais de gelo: plana, colunar, dendrítica e amorfa, onde se verifica a não-homogeneidade do processo de solidificação.

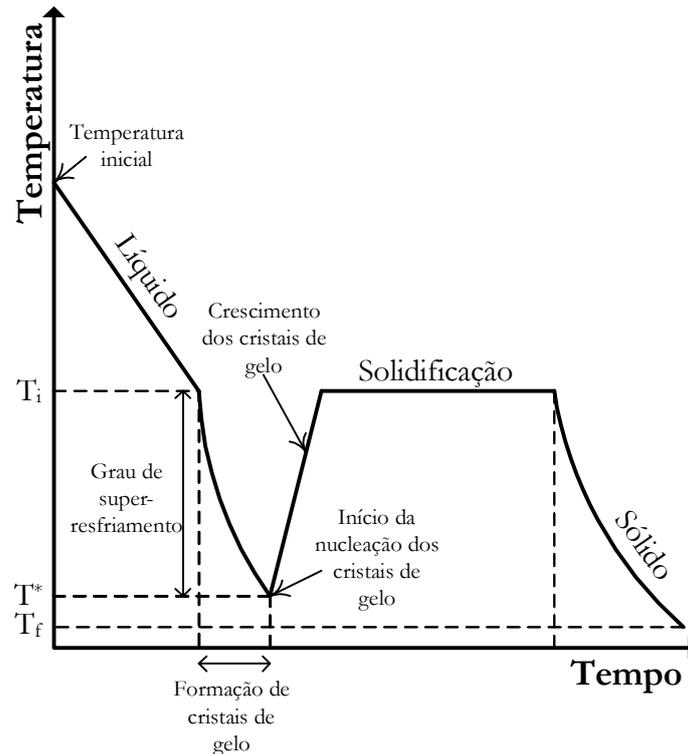


Figura 1.3 – Curva de resfriamento com metaestabilidade

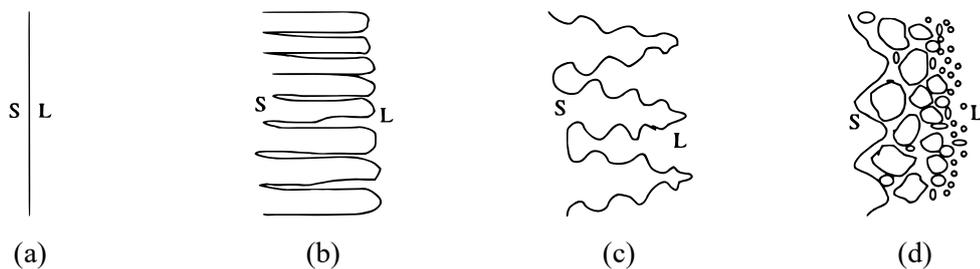


Figura 1.4 – Morfologias comumente encontradas: (a) planar; (b) colunar; (c) dendrítica e (d) amorfa

O gelo produzido para consumo pode apresentar diferentes atributos físicos dependendo da presença de impurezas e da velocidade de solidificação da água. Por exemplo, um resfriamento rápido e/ou a presença de impurezas ou ar dissolvido na água resulta em um sólido com aspecto fosco, pouco apreciado pelo consumidor. A Figura 1.5 ilustra o aspecto do gelo em função da velocidade de congelamento e da presença de impurezas dissolvidas. Verifica-se que o controle das variáveis do processo, tais como a velocidade de congelamento, a qualidade da água de alimentação, bem como o formato da superfície resfriada são fatores a serem considerados para se produzir gelo de qualidade nas quantidades desejadas. Além disso, qualquer esforço visando a melhoria do processo não

deve deixar de levar em conta a necessidade de economia de energia por parte do sistema de refrigeração (KOLHE *et al.*, 2013).

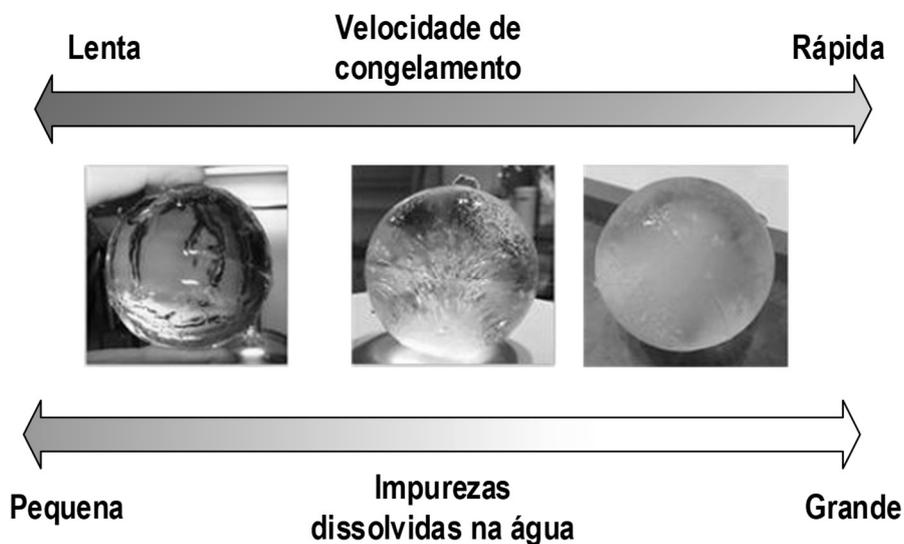


Figura 1.5 – Aspecto do gelo em função da velocidade de congelamento e da presença de impurezas

1.3 OBJETIVOS E METODOLOGIA

O objetivo geral do presente trabalho consiste em propor os fatores que afetam a qualidade do gelo produzido em condições típicas de aplicação dos refrigeradores domésticos. Para tanto, os seguintes objetivos específicos, que definem a metodologia de trabalho, serão perseguidos:

- Identificar os fatores que levam à produção de gelo transparente por meio de uma revisão da literatura;
- Projetar e construir uma bancada experimental capaz de produzir gelo variando-se os parâmetros operacionais de interesse em níveis controlados;
- Desenvolver uma metodologia experimental para avaliar, de forma quantitativa a qualidade, ou grau de transparência, das amostras produzidas na bancada;
- Correlacionar os resultados obtidos para encontrar a melhor relação custo-benefício entre a taxa de produção e a qualidade do gelo produzido.

1.4 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

O presente documento foi dividido em cinco capítulos. Além desta introdução, o capítulo 2 apresenta uma fundamentação teórica baseada na literatura em que os aspectos físicos associados à cada um dos fatores avaliados neste trabalho (i.e. velocidade de congelamento, concentração de ar na água e grau de super-resfriamento) são aprofundados. No capítulo 3, a concepção e o desenvolvimento do aparato experimental são apresentados juntamente com a metodologia experimental para quantificar a transparência do gelo. Já no capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais com foco nos efeitos individuais e combinados dos fatores estudados, especialmente no que tange à relação de compromisso entre a taxa de produção e a qualidade do gelo. Por fim, no capítulo 5 são sumarizadas as conclusões e apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tendo em vista que o aspecto do gelo é influenciado pela maneira na qual é produzido, mapear os fatores que afetam a sua qualidade é de suma importância para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. A literatura científica neste tópico é relativamente vasta, de modo que os parâmetros-chave estão bem identificados, como sumariza a Tabela 1. Assim, no presente capítulo são explorados os fatores chave que afetam o grau de transparência do gelo, tais como a velocidade de congelamento, a concentração de ar na água e o grau de super-resfriamento. Uma vez que o nível de agitação da água afeta não só a concentração de ar dissolvido como o grau de super-resfriamento necessário ao limiar da solidificação, seus efeitos foram discutidos juntamente com os fatores mencionados. Outros parâmetros de possível relevância, como os íons presentes na água, material orgânico e particulados inorgânicos dissolvidos na água não foram investigados.

Tabela 1 – Fatores-chave que afetam na transparência do gelo

	Velocidade de congelamento	Concentração de ar na água	Grau de super-resfriamento	Agitação da água
(Carte, 1961)	X	X	X	X
(Maeno, 1967)	X	X		
(Jaccard, 1967)	X	X		X
(Wilcox e Kuo, 1973)	X			X
(Bari e Hallett, 1974)	X	X		
(Geguzin e Dzuba, 1981)	X	X		
(Lipp <i>et al.</i> , 1987)	X	X		X
(Akio <i>et al.</i> , 1990)	X		X	
(Knight, 1996)	X			X
(Bianchi e Viskanta, 1997)	X	X		
(Yoon <i>et al.</i> , 2001)	X		X	
(Yoshimura <i>et al.</i> , 2008)	X			X
(Azuma <i>et al.</i> , 2012)	X			
(Braga e Milón, 2012)			X	

(Hamada <i>et al.</i> , 2014)	X			
(Hu <i>et al.</i> , 2022)			X	
(Melo, 2023)	X	X	X	X

2.1 VELOCIDADE DE CONGELAMENTO

2.1.1 O problema de Stefan-Neumann

Josef Stefan, em seu trabalho pioneiro sobre o crescimento de calotas polares (CARSLAW e JAEGER, 1959), modelou o processo de solidificação unidirecional em um tubo infinitamente longo, com paredes adiabáticas e uma temperatura prescrita na base (T_c), como ilustra a Figura 2.1. No entanto, foi Franz Neumann quem obteve mais respaldo ao elaborar uma solução exata, e mais abrangente, para a evolução da fronteira de congelamento durante a mudança de fase em que a temperatura de solidificação (T_f) é maior que a temperatura prescrita na base do recipiente (T_c) e menor do que a temperatura do líquido (T_i) a uma distância significativa da interface sólido-líquido (z_{SL}), como mostra a Figura 2.1 o (ÖZISIK, 1993).

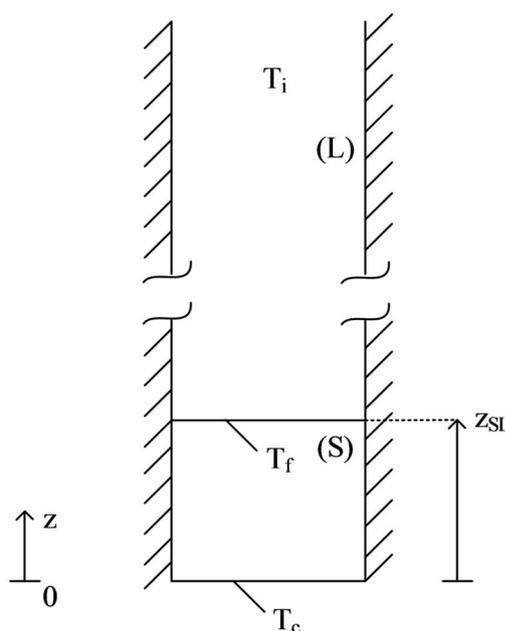


Figura 2.1 – Representação esquemática do problema de Stefan-Neumann

Ao desprezar o acúmulo de energia no sólido em função da baixa capacidade térmica, a distribuição de temperatura no meio assume um perfil linear, como mostra a Figura 2.2.

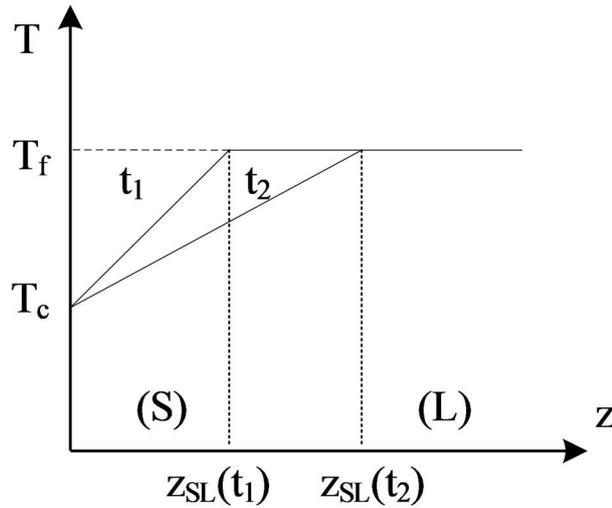


Figura 2.2 – Distribuição de temperatura no sólido com temperatura prescrita na base para dois instantes de tempo ($t_1 \leq t_2$)
 Fonte: Adaptado de Berno (2022)

Fazendo-se um balanço de energia na interface, é possível notar que o calor latente removido durante a mudança de fase é inteiramente transportado por condução através da fase sólida, tal que:

$$\rho_S h_{SL} \frac{dz_{SL}}{dt} = k_S \frac{\Delta T}{z_{SL}} \quad (2.1)$$

onde ρ_S é a densidade do sólido, k_S é a condutividade térmica do gelo, h_{SL} é o calor latente de solidificação, z_{SL} é a posição da interface em relação à origem do sistema de coordenadas e ΔT é a diferença de temperatura entre a interface e a base. Uma vez que as áreas das seções são iguais e o gradiente de temperatura no gelo é linear, a equação (2.1) pode ser resolvida analiticamente, obtendo-se:

$$z_{SL}(t) = \sqrt{\frac{2\alpha_S t}{Ph_S}} \quad (2.2)$$

onde α_S é a difusividade térmica do material e Ph_S é o Número de Mudança de Fase, cujo inverso é conhecido na literatura como Número de Stefan (*Ste*), o qual representa a relação entre o calor sensível, $c_S(T_f - T_c)$ que atravessa a fase sólida e o calor latente de solidificação, h_{SL} .

Alternativamente, considerando-se um fluxo de calor removido por condução, q'' , a expressão (2.1) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\rho_s h_{SL} \frac{dz_{SL}}{dt} = q'' \quad (2.3)$$

Cuja solução, para fluxo de calor constante, fornece:

$$z_{SL}(t) = \frac{q''}{\rho_s h_{SL}} t \quad (2.4)$$

Nota-se que, para o fluxo permanecer constante durante todo o processo, a inclinação do perfil de temperatura no sólido deve também permanecer constante. Caso contrário, o fluxo de calor, descrito pela lei de Fourier, reduzirá com o decorrer do tempo. Dessa forma, para dois instantes de tempo diferentes, uma redução na temperatura na base deve ocorrer para compensar o aumento da espessura de gelo, como ilustrado na Figura 2.3.

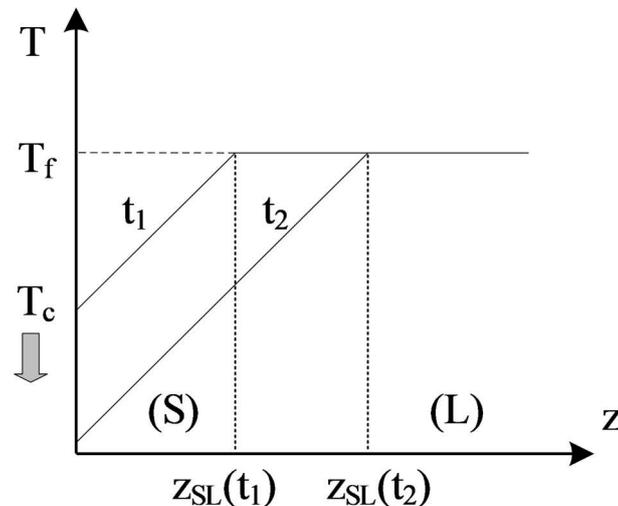


Figura 2.3 – Distribuição de temperatura no sólido com fluxo prescrito na base para dois instantes de tempo (t_1 e t_2)

Ao comparar as equações (2.2) e (2.4), é possível notar que as velocidades da frente de gelo possuem comportamentos diferentes para as condições de temperatura e fluxo prescrito. Para temperatura prescrita, tem-se que:

$$V = \sqrt{\frac{\alpha_s}{2Ph_s t}} \quad (2.5)$$

Por outro lado, para um fluxo prescrito, obtém-se:

$$V = \frac{q''}{\rho_s h_{SL}} \quad (2.6)$$

Para a primeira condição, a velocidade varia com o inverso da raiz do tempo, ou seja, há uma redução ao longo do tempo da velocidade de congelamento. No entanto, para a segunda condição, o congelamento progride com velocidade constante.

2.1.2 Estrutura do gelo

Uma vez que a velocidade da fronteira de congelamento depende da condição de contorno de transferência de calor, a morfologia do gelo produzido também é afetada. Segundo Carte (1961), por exemplo, a transparência do gelo formado a partir de uma massa de água com ar dissolvido é alterada pela presença de bolhas. Estas, por sua vez, podem ter diferentes geometrias dependendo da magnitude da taxa de congelamento. Tal comportamento foi observado por Bari e Hallett (1974), que reportaram diferentes formatos de bolha para determinadas faixas de velocidade. Para valores maiores que $25 \pm 1 \mu\text{m/s}$, por exemplo, diversas bolhas pequenas de formato oval são observadas. Abaixo desse valor, bolhas cilíndricas gradualmente substituem as bolhas ovais até a velocidade da frente atingir algo em torno de $5 \pm 1 \mu\text{m/s}$, quando então apenas bolhas cilíndricas estão presentes na estrutura. Não são reportados na literatura casos de bolhas presas no gelo para velocidades de interface inferiores a $3 \pm 1 \mu\text{m/s}$.

Yoshimura *et al.* (2008) obteve resultado similar em seu estudo com relação à geometria das bolhas aprisionadas durante a solidificação. O aumento da velocidade da frente de gelo e da pressão ambiente favoreceu uma redução do diâmetro médio das bolhas e do intervalo em que a nucleação ocorria. O padrão das bolhas, contudo, apresentou uma diferença: o aumento da velocidade para uma mesma pressão fez com que as bolhas cilíndricas se tornassem ovais. Já o aumento da pressão para uma mesma velocidade apresentou o comportamento contrário, onde bolhas de formato oval passaram a ter formato cilíndrico.

Essa diferença na estrutura do gelo em função da velocidade de congelamento também foi observada no trabalho de Berno (2022). Nesse estudo, variou-se a temperatura de um compartimento refrigerado e a vazão volumétrica de ar na qual a forma de gelo estava submetida. As temperaturas utilizadas foram de -5 , -10 e -15°C , enquanto as vazões de ar utilizadas foram de 5 , 15 e $25\text{ m}^3/\text{h}$. A Figura 2.4 ilustra o aspecto geral de todos os cubos de gelo produzidos enquanto a Figura 2.5 mostra o aspecto de apenas um cubo de gelo nas mesmas condições de operação.

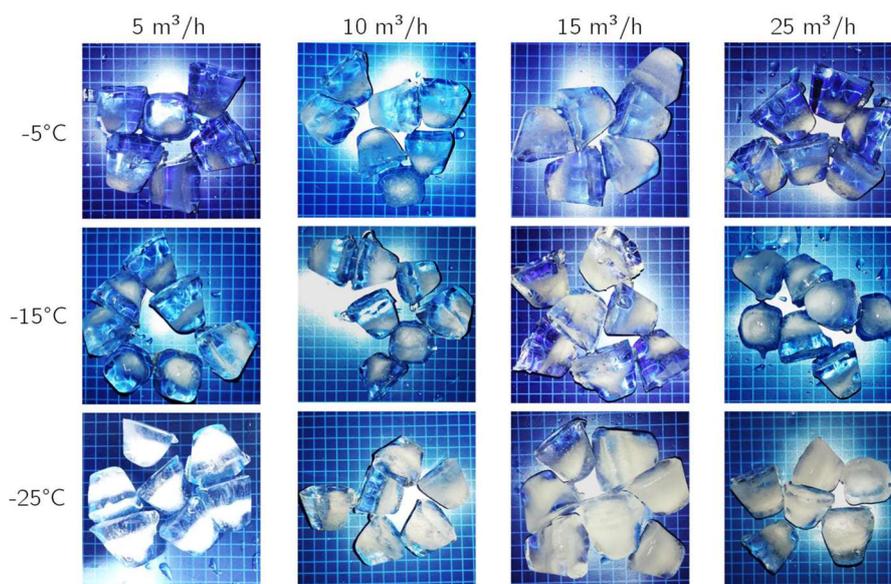


Figura 2.4 – Aspecto dos gelos com o envelope de operação
Fonte: Berno (2020)

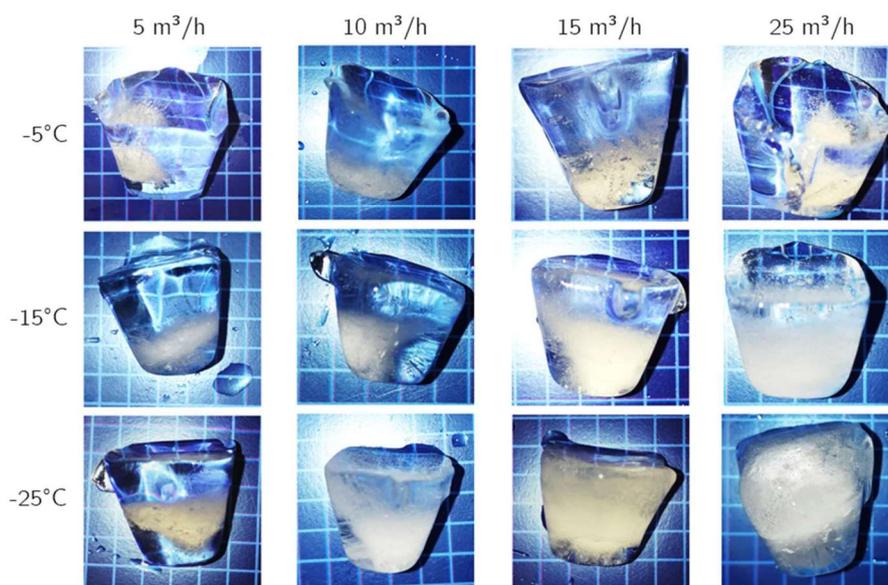


Figura 2.5 – Aspecto de um único cubo de gelo no envelope de operação
Fonte: Berno (2020)

Nessa comparação qualitativa feita por Berno (2020), é possível notar que as condições de maior temperatura e menor vazão de ar produziram gelos com qualidade superior. Todavia, uma região opaca, com aspecto leitoso, apareceu na maioria dos resultados do envelope de operação.

Mishchuk (2021) explica que a parte fosca do gelo se deve pela presença de inclusões gasosas pequenas em formato de esferas ou de pequenos tubos. Nesse mesmo estudo, o autor também identificou diferentes estruturas do gelo ao longo do processo, com partes translúcidas nas camadas mais externas, bolhas em forma de tubos nas camadas intermediárias e partes foscas nas camadas mais internas.

A principal razão pela qual as bolhas desenvolvem um formato cilíndrico consiste na diferença da velocidade da frente de gelo e da taxa de crescimento da bolha. Geguzin e Dzuba (1981) reportaram que, se o aumento do diâmetro da bolha for inferior à taxa de solidificação, ela é inteiramente presa à estrutura do gelo. Por outro lado, quando a bolha cresce de maneira mais rápida que a frente de gelo, a parte capturada pelo gelo é muito menor que a parte presente no líquido, de modo que a bolha, que não está inteiramente presa no gelo, pode escapar por efeito de empuxo. Já quando ambas as taxas são similares, a bolha parcialmente presa à interface cresce na mesma proporção que o avanço da frente móvel, o que produz uma inclusão gasosa alongada, de forma cilíndrica, na direção do avanço da fronteira de solidificação.

Com relação à nucleação das bolhas durante a cristalização, Wilcox e Kuo (1973) reportaram uma maior tendência na formação de bolhas conforme o aumento da velocidade de congelamento. Segundo os autores, a redução na agitação, a redução da coluna de líquido acima da interface e o aumento da pressão ambiente também levaram à mesma tendência.

2.2 CONCENTRAÇÃO DE AR NA ÁGUA

2.2.1 Supersaturação de gás no líquido

Ao considerar um problema de interface móvel com 2 fases distintas (i.e., sólido e líquido no caso do congelamento), pode-se estabelecer um sistema de coordenadas atrelado ao avanço da frente de congelamento. Para avaliar como o perfil de concentração de gás dissolvido no líquido se desenvolve ao longo do processo, é necessário resolver a equação da conservação da massa dos solutos, descrita pela seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + V \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.7)$$

onde C é a concentração de gás no líquido, D é a difusividade do gás no líquido e V é a velocidade da interface, calculada através das equações (2.5) ou (2.6). Tiller *et al.* (1953) resolveu a equação (2.7) no domínio do líquido desconsiderando os efeitos transientes com base em 3 hipóteses: (i) a difusão no sólido é desprezível; (ii) o coeficiente de distribuição (K) definido pela razão entre as concentrações de soluto nas fases sólida e líquida é constante; e (iii) a convecção no líquido é negligenciável. Com base nessas hipóteses, os autores obtiveram a seguinte expressão:

$$\frac{C_L}{C_0} = 1 + \frac{(1-K)}{K} \left[\exp\left(-\frac{V}{D}z\right) \right] \quad (2.8)$$

onde C_0 é a concentração de gás no líquido longe da interface ($z \gg 0$), considerada saturada na temperatura de mudança de fase, enquanto C_L é a concentração de soluto no líquido, tal que $C_L = C_0/K$ na interface ($z = 0$). Para avaliar o perfil no domínio do sólido, a concentração no sólido longe da interface ($z \ll 0$) é $K C_0$ enquanto a concentração no sólido perto da interface deve crescer de forma assintótica até o valor de equilíbrio, ou seja, C_0 . Sendo assim, o perfil no sólido assume a seguinte forma:

$$\frac{C_S}{C_0} = (1-K) \left[1 - \exp\left(-K \frac{V}{D}(z + z_{SL})\right) \right] + K \quad (2.9)$$

onde C_S é a concentração de soluto no sólido e z_{SL} é a distância entre a fronteira e a interface.

A hipótese de considerar o processo em regime permanente implica em um perfil de concentrações em ambas as fases invariável com o tempo. Um gradiente de concentração de ar se desenvolve conforme o avanço da frente de solidificação (efeitos advectivos) e conforme a passagem de soluto do sólido para o líquido (efeitos difusivos). Essa rejeição constante de soluto por difusão, em regime permanente, mantém a concentração de soluto na interface constante durante todo o processo.

Pohl (1954), por sua vez, considerou a situação em que todos os termos da equação (2.7) são significantes e chegou na seguinte equação para o perfil de concentração de ar dissolvido no líquido:

$$\frac{C_L}{C_0} = 1 + \frac{(1-K)}{K} \left[\exp\left\{-\frac{Vz}{D}\right\} - \exp\left\{-\frac{V}{D}(1-K)(z + Kvt)\right\} \right] \quad (2.10)$$

Tanto Tiller *et al.* (1953) quanto Pohl (1954) investigaram esses efeitos no processo de solidificação de metais líquidos. Apesar disso, as equações continuam válidas ao se tratar do congelamento de água, as diferenças se devem à difusividade (D) do gás no solvente e também ao coeficiente de distribuição (K). A equação (2.10) descreve um perfil de concentração que varia no espaço e no tempo ao longo do domínio da água durante a solidificação. Uma vez que o termo da esquerda é maior que a unidade, esse perfil pode ser entendido também como uma supersaturação de ar no líquido, já que se trata de uma condição em que a água possui mais ar dissolvido do que a condição inicial de saturação. Essa condição supersaturada representa um equilíbrio metaestável que pode ser rompido através de agitação da água ou por ondas sonoras (BOWERS *et al.*, 1995).

No entanto, após a nucleação da bolha, a concentração de soluto no líquido diminui de forma drástica. O desenvolvimento do perfil de supersaturação é retomado em seguida em função do avanço da frente de gelo até atingir novamente o valor crítico para nucleação de nova bolha (CARTE, 1961). Esse processo foi descrito por Lipp *et al.* (1987) como um fenômeno periódico durante a solidificação, uma vez que a nucleação da bolha age como um sumidouro do gás dissolvido na água. Resultado semelhante foi reportado por Murakami e Nakajima (2002) em um estudo sobre porosidade na solidificação unidirecional de água com gás carbônico dissolvido. Nesse trabalho, duas regiões de nucleação periódica foram encontradas: a primeira com alta velocidade de congelamento e baixo grau de saturação de gás carbônico, e a segunda com alta saturação e baixa velocidade. Uma terceira região com ambos os parâmetros em níveis elevados foi descrita pelos autores como uma zona de nucleação aperiódica, onde não se percebeu de forma clara uma repetição no surgimento das bolhas.

Embora existam muitos trabalhos na literatura a respeito do perfil de supersaturação de ar na água e da consequente nucleação das bolhas, todos utilizam uma abordagem com uma velocidade constante. Dado que o congelamento unidirecional pode ser modelado a partir do problema de Stefan-Neumann, mencionado no capítulo anterior, nota-se que a velocidade nesse tipo de fenômeno é proporcional ao inverso da raiz quadrada do tempo. Bianchi e Viskanta (1997) levaram isso em consideração em seus estudos de segregação de

gás durante o processo de solidificação. Os autores obtiveram soluções polinomiais pelo método integral para o perfil de supersaturação com velocidade variável. Além disso, os autores perceberam que o valor da concentração máxima tem uma mudança abrupta no primeiro instante de tempo. Após esse salto, nota-se que a concentração de soluto na interface se mantém praticamente constante durante o processo. Essa conclusão difere do que foi visto para velocidade constante, onde a concentração máxima cresce ao longo do tempo. Isso pode ser explicado pela predominância do efeito advectivo do fenômeno. Uma vez que os efeitos difusivos e os transientes são da mesma ordem de grandeza, a rápida redução da velocidade de congelamento faz com que a concentração de soluto na interface se estabilize já nos instantes iniciais após o início do processo de mudança de fase. Os autores também avaliaram a importância relativa da advecção em relação aos termos transiente e difusivo através do parâmetro adimensional, ε :

$$\varepsilon = \frac{\delta_d^2}{Dt} \quad (2.11)$$

onde δ_d é o comprimento de penetração difusiva no líquido, ou seja, a distância em relação à frente móvel onde a concentração de soluto no líquido não possui mais influência da interface (BIANCHI e VISKANTA, 1997). Ao avaliar a equação (2.11) um valor de $\varepsilon \ll 1$ significa que a difusão é responsável por balancear a advecção de soluto por parte da fronteira móvel, sendo possível desprezar o efeito transiente e considerar o modelo quase-estático. Já quando $\varepsilon \gg 1$, a difusão torna-se irrelevante no processo e o efeito transiente é o responsável por balancear a advecção.

2.2.2 Crescimento e equilíbrio da bolha

Os modelos apresentados são válidos apenas enquanto não há nucleação de bolhas. No momento em que isso acontece, as equações não são mais válidas devido à variação abrupta da concentração que ocorre localmente. Mesmo com essa redução do gás dissolvido na região próxima à interface, a supersaturação do soluto remanescente no líquido ainda exerce um papel no crescimento das bolhas, o que não foi modelado nos trabalhos supra-citados.

Para endereçar este problema, Epstein e Plesset (1950) resolveram a equação (2.7) no domínio da bolha de gás, em coordenadas esféricas, a fim de modelar a sua taxa de crescimento. Considerando a hipótese de fenômeno puramente difusivo, o gradiente de concentração de soluto na direção radial assume a seguinte forma:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R = (C_0 - C_R) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \right\} \quad (2.12)$$

onde R é o raio da bolha, r é a coordenada radial e C_R é a concentração de gás na interface da bolha. Sendo esse gradiente conhecido, a vazão mássica de soluto que atravessa o volume de controle pode ser modelada como:

$$\frac{dm_b}{dt} = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R \quad (2.13)$$

onde m_b é a massa da bolha. Tal equação, no entanto, é válida somente para uma bolha estacionária. Uma aproximação válida para uma bolha cujo crescimento é dominado pela difusão pode ser escrita como:

$$\frac{dm_b}{dt} = 4\pi R^2 \rho_G \left(\frac{dR}{dt} \right) \quad (2.14)$$

onde ρ_G é a densidade do gás. Logo, igualando as expressões anteriores, obtém-se a seguinte expressão para a taxa de crescimento da bolha:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D(C_0 - C_R)}{\rho_G} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \right\} \quad (2.15)$$

Para as situações em que a região de nucleação se encontra supersaturada de gás, como nos casos de solidificação da água, $C_0 - C_R$ é positivo tal que $dR/dt > 0$ por difusão de gás para o interior da bolha.

Segundo Maeno (1967), a condição de equilíbrio na qual o aumento do raio da bolha é suficiente para que ela escape da força de interface por ação de empuxo é dada por:

$$\frac{4\pi R^3}{3} (\rho_L - \rho_G) g > 2\pi r_c \sigma_a \sin \theta \quad (2.16)$$

onde ρ_L é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade, $2\pi r_c$ é o perímetro da seção da bolha em contato com a interface sólida, onde r_c é o raio da calota esférica, σ_a é a tensão superficial da água e θ é o ângulo de contato observado. Quando a desigualdade da equação

é respeitada, a bolha não é aprisionada na estrutura do gelo, situação que ocorre para baixas velocidades de congelamento. Caso contrário, a bolha é capturada e pode ter sua geometria alterada dependendo da velocidade.

Nota-se a importância da concentração inicial de soluto no domínio do líquido, uma vez que um maior gradiente na direção radial, maior a vazão mássica para o interior da bolha e, portanto, maior a taxa de crescimento. Carte (1961) percebeu que, para taxas de crescimento do gelo maiores do que 2 mm/min, a máxima supersaturação de ar antes de nuclear a primeira bolha é de aproximadamente 30 vezes o valor da concentração inicial. Ou seja, quanto maior for a velocidade de crescimento e, conseqüentemente, maior a supersaturação de ar na frente de solidificação, mais provável será a nucleação de bolhas próximas à interface.

Isso significa também que concentrações iniciais maiores são condições favoráveis para mais bolhas ficarem presas na estrutura do gelo em função da maior probabilidade de nucleação em domínios supersaturados de ar. Esse comportamento foi identificado experimentalmente por Bianchi e Viskanta (1999), no qual foram testadas 3 amostras de água, a primeira na condição saturada, a segunda na condição desgaseificada e a terceira, supersaturada. A temperatura inicial dos testes era de 3,5°C para evitar efeitos de convecção em função do comportamento anômalo da densidade da água e todos os congelamentos foram feitos com uma fonte fria a -27°C. A Figura 2.6 mostra o resultado do experimento realizado por Bianchi e Viskanta (1999).

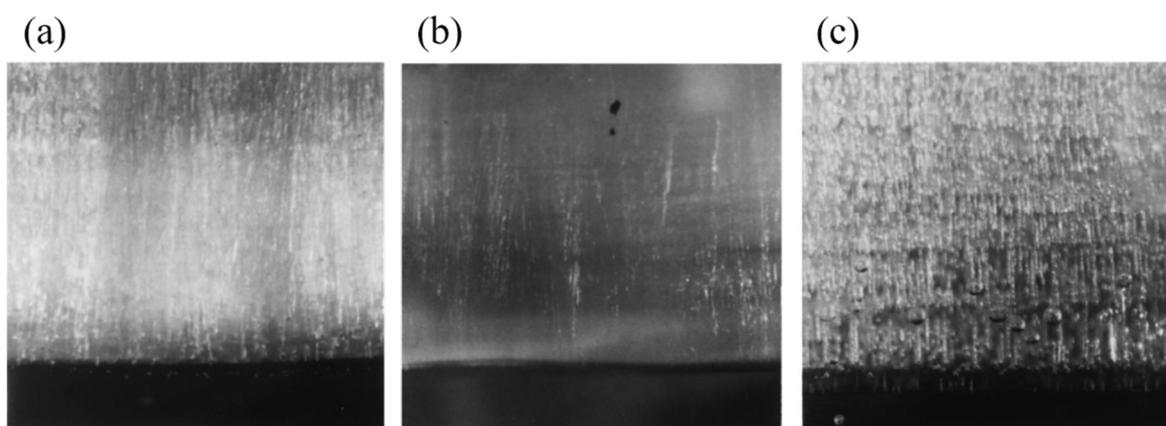


Figura 2.6 – Região sólida dos testes com água saturada (a), água desgaseificada (b) e água supersaturada (c)

Fonte: Adaptado de Bianchi e Viskanta (1999)

Nota-se a diferença na transparência do gelo no teste com água desgaseificada quando comparada com os outros testes. Em um domínio com menos gás dissolvido, o aumento da supersaturação em função do avanço da frente de gelo não favorece a nucleação de bolhas. Isso acontece devido à menor probabilidade de ocorrer a nucleação, uma vez que a reação espontânea para a formação da bolha é prejudicada pela ausência de soluto.

2.2.3 Escalas de tempo

Uma outra maneira de avaliar a competição entre a captura da bolha pela frente de gelo e o escape por empuxo se baseia nas ordens de grandeza das escalas de tempo de congelamento e desgaseificação. Como visto no capítulo anterior, ao fazer um balanço de energia na base da forma de gelo, pode-se avaliar a escala de tempo do congelamento de tal forma que:

$$q''L^2 \sim \frac{mh_{SL}}{t_{cong}} \quad (2.17)$$

onde L é o comprimento da aresta da base da forma, m é a massa de gelo produzida e t é o tempo de congelamento. Ao escrever a massa em função do volume da forma, tem-se que:

$$t_{cong} \sim \frac{\rho_S L h_{SL}}{q''} \quad (2.18)$$

Para avaliar a escala de tempo de desgaseificação, é necessário um balanço entre as forças viscosas e as forças de empuxo que atuam na bolha, tal que:

$$\frac{\mu U}{d} A \sim g \Delta \rho V_b \quad (2.19)$$

onde μ é a viscosidade do gás, U a velocidade de avanço da interface de gelo, A é a área superficial da bolha, d é o diâmetro da bolha, $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre as fases líquida e gasosa e V_b é o volume da bolha. Uma vez que a densidade do gás é muito menor que a do líquido, é possível inferir que esse gradiente é aproximadamente igual à densidade da água. Uma outra simplificação que pode ser feita é com relação às ordens de grandeza da área e do volume da bolha, $A/V_b \sim 1/d$. Assim, é possível manipular a equação (2.19) para obter:

$$\frac{\mu U}{d^2} \sim g \rho_L \quad (2.20)$$

A velocidade de avanço da interface de gelo, por sua vez, tem uma ordem de grandeza da forma:

$$U \sim \frac{z_{SL}}{t_{degas}} \quad (2.21)$$

Substituindo a expressão (2.21) em (2.20), tem-se que:

$$t_{degas} \sim \frac{\mu z_{SL}}{g \rho_L d^2} \quad (2.22)$$

Para que a bolha tenha tempo para crescer e ser arrastada pela força de empuxo, o tempo de desgaseificação deve ser menor do que o tempo de congelamento. Em outras palavras, a taxa de crescimento da bolha deve ser maior que a velocidade da interface de gelo (Geguzin e Dzuba, 1981).

Ao se observar apenas os tempos de congelamento e de desgaseificação, nota-se que uma condição para melhorar a qualidade é um congelamento mais lento do que a desgaseificação, já que o escape da bolha evita a sua captura pela frente de gelo. No entanto, deve-se levar em conta o contato da água com a atmosfera e o processo de regaseificação, uma vez que o aumento da concentração de gás dissolvido na água degrada a qualidade do gelo (Bianchi e Viskanta, 1999).

O tempo de regaseificação pode ser obtido através de um balanço de massa no sistema, no qual a sua taxa de variação pode ser descrita como:

$$\frac{dm}{dt} = m'' L^2 \quad (2.23)$$

onde m'' é o fluxo de massa de ar para dentro da água. O sistema em questão é a água com gás dissolvido, cuja massa pode ser descrita da forma:

$$m = m_G + m_L \quad (2.24)$$

onde m_G é a massa de gás dissolvido e m_L é a massa de líquido. Ao derivar a equação (2.24), tem-se que:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_G}{dt} \quad (2.25)$$

Visto que não há injeção ou vazamento de água, a massa de líquido é uma constante, e a variação da massa do sistema se deve apenas pela difusão de gás. Uma outra forma de avaliar o balanço de massa é através da solubilidade do gás no líquido, o qual pode ser descrita por:

$$y = \frac{m_G}{m_L} \quad (2.26)$$

onde y é a solubilidade do gás. Substituindo a equação (2.26) em (2.25), é possível analisar a escala do problema em função de dois parâmetros de engenharia:

$$\frac{dm_G}{dt} \sim \frac{ym_L}{t} \quad (2.27)$$

Uma vez que a advecção pode ser desprezada nesse tipo de problema, o fluxo de massa da equação (2.23) pode ser considerado puramente difusivo, sendo descrito pela Lei de Fick, tal que:

$$m'' = D \frac{(\rho_{atm} - \rho_G)}{L} \quad (2.28)$$

onde ρ_{atm} é a densidade do ar atmosférico. Dessa maneira, com base nos termos das equações (2.27) e (2.28), é possível reescrever a equação (2.23) da seguinte forma:

$$\rho_L L^3 \frac{y}{t} \sim D \frac{(\rho_{atm} - \rho_G)}{L} L^2 \quad (2.29)$$

Por fim, nota-se que é possível determinar a escala de tempo de regaseificação ao isolar o tempo da expressão:

$$t_{regas} \sim \frac{\rho_L L^2}{D} \cdot \frac{y}{(\rho_{atm} - \rho_G)} \quad (2.30)$$

Em virtude da ordem de grandeza do termo de difusividade do ar no líquido (em torno de 10^{-6}), a escala de tempo de regaseificação é consideravelmente maior do que as escalas de tempo de congelamento e de desgaseificação. Logo, é possível inferir que o fluxo de gás que sai do domínio do líquido é maior do que o fluxo que entra durante o processo de congelamento.

Porém, essa comparação entre as escalas de tempo não leva em consideração os instantes anteriores à solidificação, antes da nucleação do primeiro embrião. Esse período, apesar de pequeno em relação às 3 escalas consideradas anteriormente, é de suma importância para a qualidade do gelo.

2.3 GRAU DE SUPER-RESFRIAMENTO

2.3.1 Nucleação homogênea e heterogênea

O processo de mudança de fase pode ser descrito através da energia livre de Gibbs, a qual pode ser definida como a barreira energética a ser ultrapassada para ativação da mudança de fase. Esse parâmetro termodinâmico pode ser expressado da seguinte forma:

$$g = h - Ts \quad (2.31)$$

onde g é a energia livre de Gibbs, h é a entalpia específica da substância, T é a temperatura e s é a entropia específica. No caso específico do congelamento, no qual é necessário liberar energia para mudança de fase, a energia livre de Gibbs da nova fase (sólida) é menor do que a energia livre da antiga fase (líquida). Somente quando essa condição existir haverá uma reação espontânea de solidificação. Hu *et al.* (2021) manipulou a equação (2.31),

$$\Delta g = g_S - g_L = (h_S - h_L) - T(s_S - s_L) \quad (2.32)$$

Assim, na situação em que $\Delta g = 0$, o valor da temperatura é o valor conhecido para a transição de fase, T_f . Uma vez que a diferença entre as entalpias da fase sólida e líquida ($h_S - h_L$) corresponde ao calor latente de solidificação h_{SL} , tem-se:

$$\Delta G = -\frac{h_{SL}}{T_f}(T_f - T) \quad (2.33)$$

O termo entre parênteses na equação (2.33) é conhecido como o grau de super-resfriamento, ou seja, é a diferença entre a temperatura de mudança de fase e a temperatura do líquido antes de iniciar a cristalização. É possível notar que é preciso que exista essa diferença para que o processo ocorra. Quanto maior for esse grau de super-resfriamento, maior será a variação da energia livre de Gibbs entre as fases e, por consequência, mais fácil será para iniciar a solidificação.

Para formar o cristal de gelo, são necessárias duas parcelas de energia que somadas correspondem a energia livre total de Gibbs: uma parcela volumétrica correspondente ao calor latente de mudança de fase e outra correspondente à energia superficial da interface entre o líquido e o embrião (PIUCCO, 2008). A energia livre total é descrita como:

$$\Delta G_{tot} = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} \frac{h_{SL}}{T_f}(T_f - T) + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.34)$$

onde Ω é o volume molar médio e γ_{SL} é a energia específica livre de superfície.

No entanto, a facilidade com que a transição de fase pode ocorrer não está atrelada somente ao grau de super-resfriamento. No caso de uma nucleação do grão de gelo onde não há contato com uma superfície, é preciso mais energia para a formação tanto do volume do embrião quanto da sua interface com o meio. Esse fenômeno, por sua vez, é chamado de nucleação homogênea.

Quando há uma interação com um substrato, o processo é denominado de nucleação heterogênea, no qual a formação do embrião é acelerada em função da menor barreira energética para ocorrer (FLETCHER, 1970). Isso porque a presença de um substrato favorece a nucleação de um cristal em formato de uma calota esférica, cuja geometria depende do ângulo de contato com a superfície, como ilustrado na Figura 2.7.

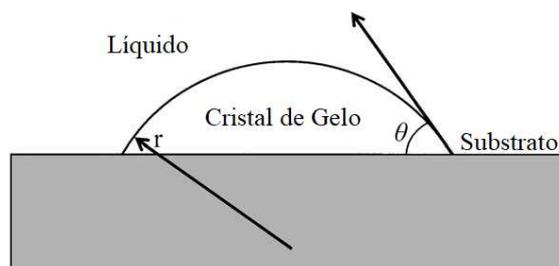


Figura 2.7 – Cristal de gelo de raio r e ângulo de contato θ sendo congelada em um substrato

Fonte: Adaptado de Fauchaux *et al.* (2006)

Uma vez que a área superficial da calota é uma função do ângulo de contato, quanto maior a hidrofobia do substrato, maior a área superficial do cristal e, por consequência, mais energia é necessário para formar a interface. A energia livre de Gibbs para uma reação heterogênea pode ser descrita, da seguinte forma:

$$\frac{\Delta G_{net}}{\Delta G_{hom}} = \frac{1}{4}(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta) \quad (2.35)$$

Para um ângulo de 180° , a calota torna-se uma esfera e temos uma situação análoga à nucleação homogênea e a barreira energética para ocorrer a reação espontânea é maximizada. Em contrapartida, para o ângulo de 0° a barreira deixa de existir, uma condição molhabilidade total (MURA, 2021). Tendo em vista que a nucleação heterogênea sempre requer menos energia para ocorrer do que a homogênea, a formação do cristal de gelo sempre será heterogênea em uma faixa de grau de super-resfriamento próxima da temperatura de nucleação, como descrita por Lock (1990).

Chen e Lee (1998) identificaram em seus experimentos que a nucleação do gelo ocorre em uma faixa de temperatura entre $-5,2^\circ\text{C}$ e $-8,8^\circ\text{C}$. Valores superiores de temperatura manteriam a água em um equilíbrio metaestável, enquanto valores abaixo iniciariam a reação espontânea de forma muito mais rápida. Essa temperatura é de extrema importância quando se trata da qualidade do gelo produzido, uma vez que a solidificação rápida promovida pelo alto grau de super-resfriamento pode afetar a transparência em função das dendritas que se formam durante o processo e a maior chance de aprisionamento de bolhas.

2.3.2 Solidificação dendrítica

Nakaya (1954) e Kobayashi (1958) foram pioneiros na identificação da morfologia dos cristais de gelo formado a partir da dessublimação do vapor d'água. Diferentes pares de

grau de supersaturação (umidade absoluta em excesso do que a condição saturada) e temperatura do ar foram estudadas, resultando em geometrias em forma de placas, agulhas, colunas ou dendritas. A Figura 2.8 mostra um diagrama com as diferentes geometrias dos cristais de gelo de acordo com as condições de supersaturação e temperatura segundo Libbrecht (2005).

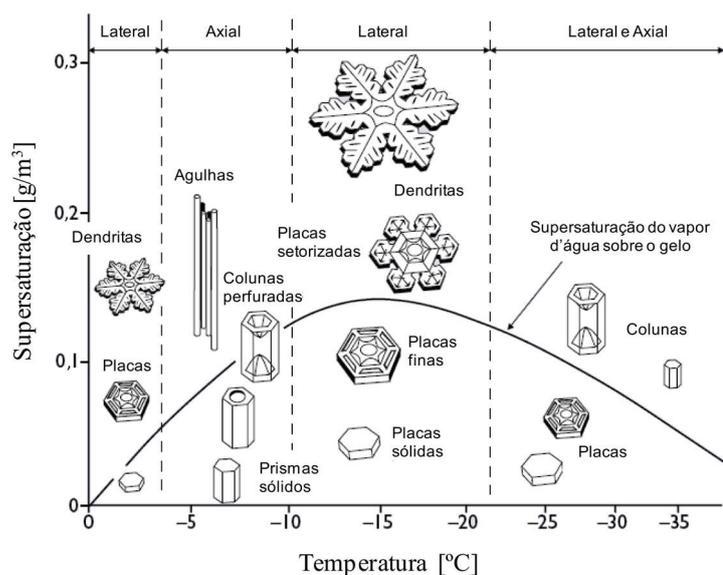


Figura 2.8 – Diagrama com as diferentes geometrias dos cristais de gelo em função da supersaturação e da temperatura
Fonte: Adaptado de Libbrecht (2005)

A formação de dendritas é um fenômeno comum em processos rápidos de congelamento. Em situações em que a água atinge temperaturas inferiores ao ponto de solidificação, cristais de gelo em formato de faca se formam abruptamente enquanto a temperatura da água é estabilizada em 0°C (BEJAN, 2006). Braga e Milón (2012) apresentam um estudo sobre as dendritas de gelo formadas obstruem a passagem da luz dependendo da temperatura de congelamento e do material utilizado pelo recipiente, afetando negativamente a qualidade do gelo.

Essa formação abrupta ocorre para eliminar de maneira rápida o super-resfriamento da água. As estruturas dendríticas deixam de se formar no momento em que não houverem mais regiões em condições metaestáveis. Nas regiões super-resfriadas, nos instantes iniciais do congelamento, é possível encontrar embriões distantes entre si o suficiente para ocorrer instabilidades energéticas em suas superfícies laterais, as quais se ramificam para os lados e formam as dendritas (LAUDISE *et al*, 1971).

2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Foi discutida nesse capítulo a fundamentação teórica do Problema de Stefan com temperatura prescrita e também uma abordagem do problema de solidificação unidirecional com fluxo prescrito na base. Discorreu-se sobre as diferenças de modelagem matemática entre as duas condições de contorno e notou-se que a frente de gelo possui comportamentos distintos: enquanto para temperatura prescrita a velocidade varia com o inverso da raiz do tempo, a condição de fluxo prescrito tem como característica uma velocidade constante.

Com foco em entender o efeito da velocidade de congelamento na estrutura do gelo, uma revisão da literatura foi conduzida e discutida neste capítulo. Percebeu-se que a velocidade, além de ter grande influência no aspecto do gelo, tem um papel importante na geometria das bolhas de gás nucleadas. Os principais pontos levantados foram com relação às faixas de velocidades, ou condições de congelamento, em que é possível produzir amostras de melhor qualidade e com relação às taxas de crescimento das bolhas. Caso as bolhas cresçam mais devagar ou na mesma proporção que o avanço da frente de gelo, elas podem ser aprisionadas em formatos ovais ou cilíndricos, respectivamente. Para que não haja o aprisionamento das bolhas de gás no sólido, é preciso que o aumento do raio seja maior que a velocidade de congelamento para propiciar o escape para a atmosfera por empuxo.

Adicionalmente, foi apresentado neste capítulo o conceito do perfil de supersaturação de ar no líquido durante um processo de solidificação. Esse fenômeno mostrou-se relevante para a nucleação de bolhas, uma vez que o aumento da concentração de soluto acima da concentração de saturação é uma condição favorável à formação de bolhas de gás. Tal supersaturação, por sua vez, é dependente da velocidade de congelamento, da difusividade do gás no líquido e do coeficiente de distribuição. Quando esse parâmetro atinge patamares críticos, há uma grande tendência em nuclear bolhas, que servirão como um sumidouro de gás dissolvido. Isso faz com que a supersaturação reduza de forma drástica e permite, por consequência, um novo aumento da concentração de ar em função do avanço da frente de gelo, o que caracteriza o fenômeno como periódico.

Em seguida, discorreu-se sobre crescimento e a estabilidade da bolha, uma vez que o comportamento da bolha é o que define o aprisionamento dessa pela frente de gelo ou o escape por empuxo. Para que a captura da bolha não ocorra na situação limite de contato com a frente de gelo, a força de empuxo, fortemente dependente do raio, deve ser maior que

a força adesiva provocada pela interface. Tendo em vista que a taxa de variação do raio é função da concentração de ar dissolvido, foi apresentado um estudo experimental no qual as condições iniciais da água apresentaram diferentes padrões de bolhas capturadas pelo gelo. O teste sem ar dissolvido mostrou uma qualidade maior do que os testes com condições saturadas e supersaturadas. Uma segunda abordagem com base nas escalas de tempo também foi apresentada. A partir das ordens de grandezas das variáveis, foi possível avaliar os tempos de congelamento, degaseificação e regaseificação. A condição para que o gelo tenha melhor qualidade é que o tempo de congelamento deve ser maior que o tempo de degaseificação para as bolhas terem tempo de crescer, e menor que o tempo de regaseificação para não permitir o aumento da concentração de ar dissolvido.

Por fim, o último fator de influência no processo de produção de gelo transparente foi discutido neste capítulo. O grau de super-resfriamento e a sua importância na variação da energia livre de Gibbs, parâmetro que governa a nucleação da fase sólida, foram apresentados onde se mostrou as diferenças entre a nucleação homogênea e heterogênea. Quando há a nucleação do gelo na água com alto grau de super-resfriamento, as dendritas de gelo são formadas de maneira abrupta. Viu-se na literatura que sempre haverá um grau de super-resfriamento mínimo necessário para formar a fase sólida, de modo que a morfologia dos cristais de gelo nem sempre é a mesma. Um estudo na literatura reportou como a solidificação dendrítica tem influência negativa na transparência do gelo, tendo um efeito de bloqueio da passagem de luz. Notou-se que as condições mais extremas de formação de gelo tinham como resultado uma amostra completamente opaca, enquanto condições mais amenas tinham apenas um bloqueio parcial da passagem luminosa.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 BANDACA DE PRODUÇÃO DE GELO

3.1.1 Aparato experimental

O estudo proposto para avaliar os fatores identificados na literatura requer a construção de um aparato experimental. Para dimensionar de forma adequada o sistema de refrigeração para o congelamento da água, foi realizada uma avaliação preliminar dos refrigeradores disponíveis no mercado que produzem gelo transparente. Tal busca mostrou que o gelo transparente é produzido em formas de silicone em períodos entre 12 e 36 horas, sendo essa variação dependente das condições de operação do congelador. Os cubos de gelo produzidos possuem dimensão típica de 5 cm de aresta, enquanto as esferas possuem tipicamente 6 cm de diâmetro.

Optou-se, no presente trabalho, por um sistema de refrigeração termoelétrico (módulo Peltier modelo Melcor MPA250-12, capacidade máxima de 74W, alimentação nominal 12VDC / 10,9A, alimentação máxima 15,4 VDC / 14,0A e massa de 2,7 kg) para fabricar as amostras de gelo, como ilustra a Figura 3.1. Nesse aparato, a forma de gelo utilizada foi construída em acrílico transparente para permitir a visualização durante o progresso da solidificação. Embaixo da forma, foi posicionado o módulo Peltier, responsável pela remoção de calor, o qual possibilita, através de um sistema de controle, prescrever a temperatura na base ou o fluxo de calor removido. Por fim, um ventilador axial (ebm-paspt modelo 4114 NH3, tensão nominal 24 VDC, potência de entrada 19,5W, tensão de operação 16-30 VDC, vazão volumétrica de 310 m³/h) foi usado para dissipar o calor gerado pelo lado quente do módulo Peltier.

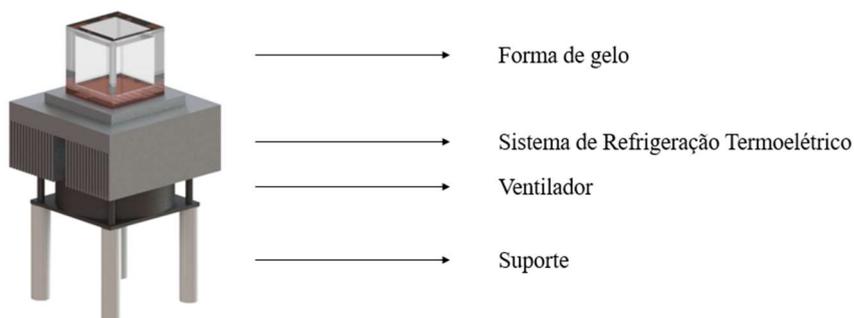


Figura 3.1 – Esquema do aparato de produção de gelo transparente

Adicionalmente, um revestimento isolante foi empregado ao redor da forma de gelo para garantir o avanço unidirecional da frente móvel na direção vertical. Uma fonte variável foi usada para controlar a potência fornecida ao sistema termoelétrico, o que regula a temperatura ou fluxo de calor na base, enquanto uma fonte auxiliar foi adotada para alimentar o ventilador. Por fim, um sistema de aquisição de dados foi adotado para registrar a temperatura ao longo do teste. O sistema de agitação da água utiliza um motor de passo para agitar todo o conjunto composto pelo sistema de refrigeração, juntamente com a forma de gelo isolada, como se pode observar na Figura 3.2.

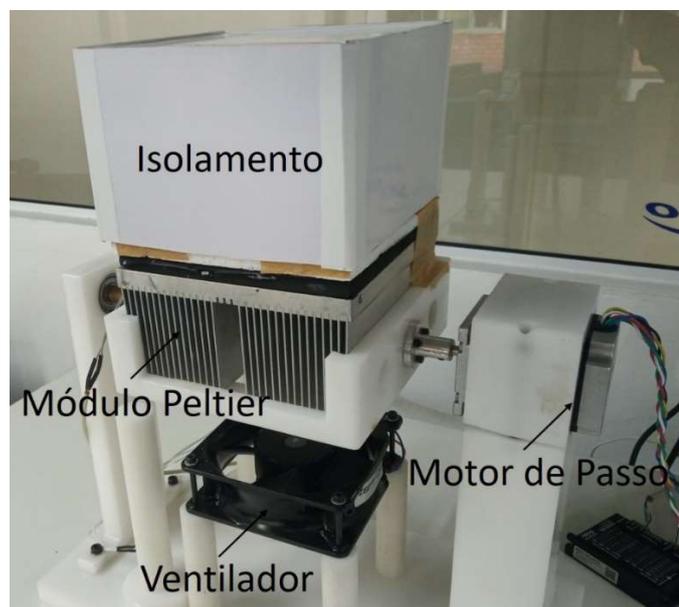


Figura 3.2 – Sistema de agitação da água

Com o sistema termoelétrico sendo capaz de controlar a velocidade de congelamento e o motor de passo, a agitação, também se fez necessária uma metodologia para controlar a concentração de ar dissolvido na água. Tendo em vista que a razão molar entre nitrogênio e oxigênio no ar em solução é menor que no ar atmosférico (1,5 comparado a 4), as bolhas de ar que são nucleadas possuem uma composição diferente do ar. Além disso, sendo a difusividade do oxigênio na água 20% maior que a difusividade do nitrogênio a 20°C, as bolhas de gás na água possuem uma alta concentração de oxigênio (BARI e HALLETT, 1974).

Dessa forma, a medição do oxigênio dissolvido através de métodos convencionais torna-se uma boa opção para compreender o efeito da concentração inicial de ar na qualidade do gelo. Essa medição, por sua vez, foi realizada através do método amperométrico, técnica

que consiste em utilizar dois eletrodos, uma membrana gás-permeável e uma solução eletrolítica para, através da difusão de gás pela membrana, medir a concentração da substância dissolvida no líquido. Uma vez que transferência de massa é lenta, os efeitos difusivos controlam a corrente induzida no eletrodo em vez dos efeitos cinéticos da reação química, o que garante uma dependência linear da corrente em função do nível de gás dissolvido. (KNAKE *et al.*, 2005).

O equipamento DO Eco da marca Akso foi escolhido para as medições de oxigênio dissolvido e sua faixa de medição é entre 0 e 20 mg/L, com resolução de 0,01 mg/L e exatidão de 2% do fundo de escala do instrumento. A medição de oxigênio foi feita de acordo com o manual de instruções do equipamento, que orientava a mergulhar a ponta do eletrodo na água e agitar com movimentos circulares e uniformes para medições com água parada. A frequência de agitação aproximada foi de 2 pequenas voltas por segundo e deve-se manter essa movimentação até estabilizar a concentração de oxigênio medida pelo instrumento. A Figura 3.3 mostra o equipamento utilizado para medição da concentração de oxigênio dissolvido na água.



Figura 3.3 – Equipamento utilizado para medição de oxigênio dissolvido em água

A redução da concentração de gás dissolvida na água foi feita através de um prévio aquecimento da água antes dos testes destinados a avaliar esse efeito. Após ferver a água, despejava-se o líquido em um recipiente de vidro de conserva para armazená-lo até atingir a

temperatura ambiente. Era necessário transbordar o recipiente antes de fechá-lo com a tampa para evitar a ressolubilização da água durante o resfriamento. Dessa maneira, foi possível realizar todos os experimentos na mesma temperatura inicial, mas com concentrações de gás dissolvido diferentes.

3.1.2 Seção de teste

Os primeiros resultados obtidos a partir da prova de conceito foram realizados na máxima capacidade do sistema termoelétrico (74 W) e com amostras de gelo de 5 cm, mesmo tamanho comumente produzido pelos produtos comerciais. O primeiro teste foi feito com apenas 1 termopar instrumentado na parte superior do cubo para evitar ao máximo a interferência do instrumento na qualidade da amostra. Já o segundo foi feito sem termopar instrumentado. A Figura 3.4 mostra os resultados do primeiro (a) e do segundo (b) teste.

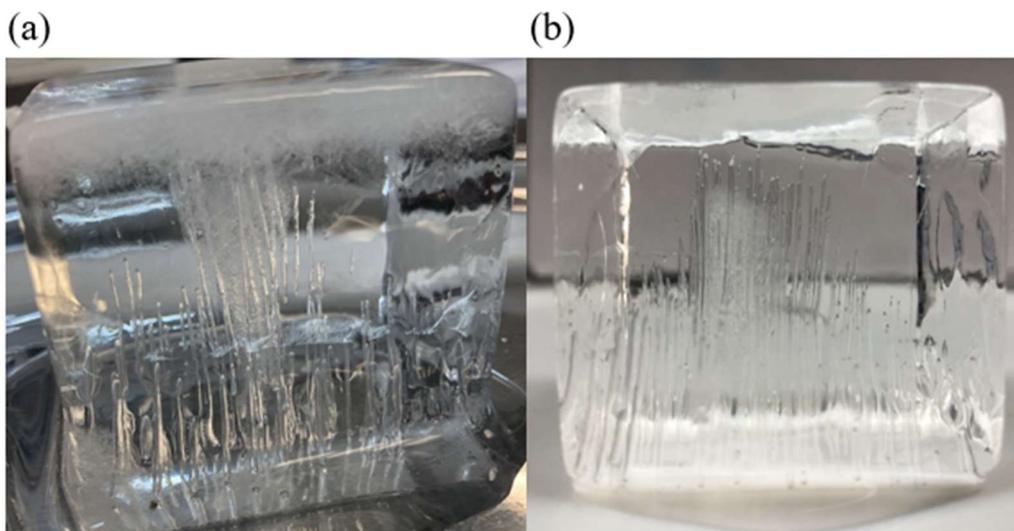


Figura 3.4 – Teste preliminar com (a) e sem (b) termopar instrumentado

Por conta da alta capacidade de refrigeração utilizada pelo sistema termoelétrico, era esperada a presença de muitas bolhas no interior da estrutura. Assim, para reduzir a quantidade de bolhas capturadas pela frente de gelo, fez-se um teste com água previamente fervida e outro com água sem prévio aquecimento e com aproximadamente um terço da capacidade máxima. A Figura 3.5 mostra os resultados obtidos com água fervida (a) e com capacidade reduzida (b).

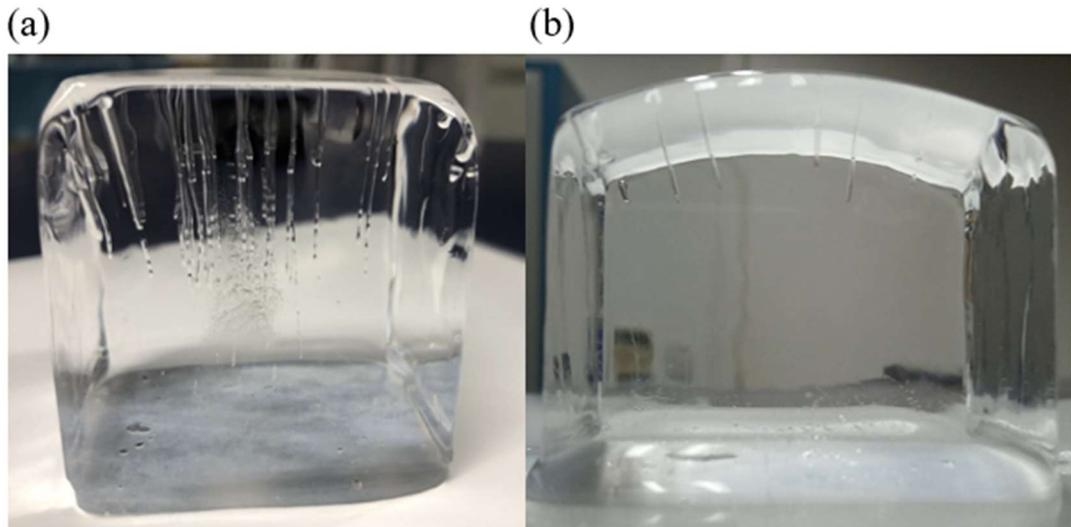


Figura 3.5 – Teste preliminar com água fervida (a) e com potência reduzida (b)

Com o primeiro experimento, reportado na Figura 3.5(a), foi possível observar que ferver a água antes da solidificação auxilia na transparência do gelo. Já com o segundo, foi possível constatar que uma retirada de calor mais lenta pela parte inferior também favorece a expulsão das bolhas durante o processo.

Feita essa análise inicial, partiu-se para os novos testes com o controle de temperatura obtido pelo controlador PID e com o sistema de agitação em operação. Um experimento foi conduzido com uma temperatura prescrita de -15°C na base e com o motor de passo acionado. A Figura 3.6 mostra o primeiro gelo produzido com agitação e temperatura prescrita de -15°C (a), bem como uma vista lateral da mesma amostra (b).

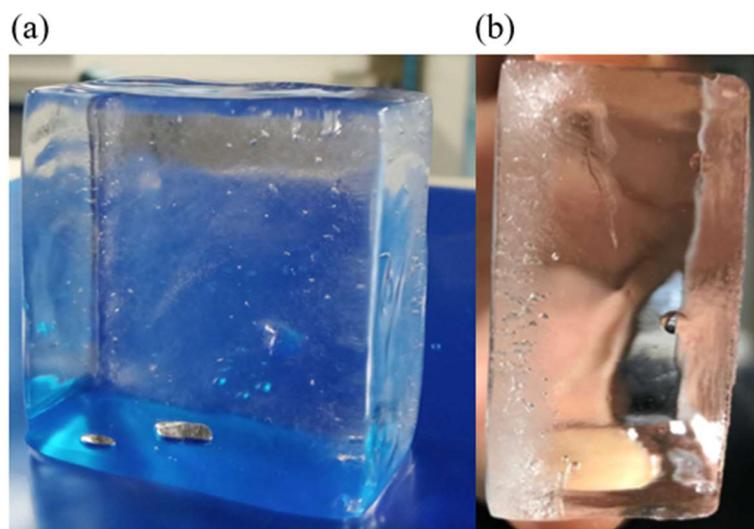


Figura 3.6 – Teste preliminar com temperatura prescrita de -15°C e agitação (a), e a vista lateral da amostra produzida (b)

Nota-se na Figura 5.7 que a agitação da água se mostrou um fator relevante no que tange a transparência do gelo, uma vez que a movimentação da água aumenta o transporte do oxigênio dissolvido que ficaria acumulado próximo a interface, o que dificulta a nucleação e o aprisionamento de bolhas pela frente de gelo.

Adicionalmente, testes foram realizados com agitação, porém a uma temperatura mais alta prescrita na base de -7°C (a), e com água previamente fervida e temperatura prescrita de -10°C (b), conforme ilustrado na Figura 3.7.

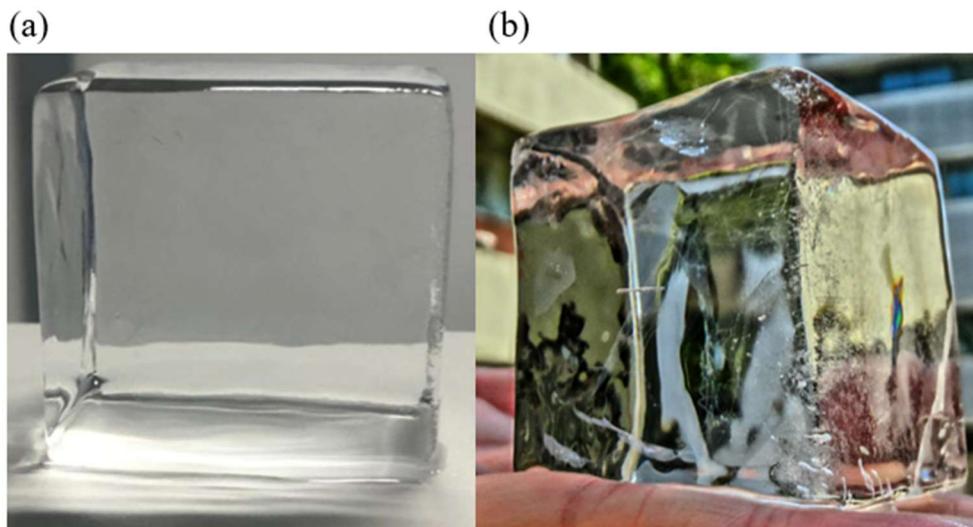


Figura 3.7 – Teste preliminar com temperatura prescrita de -7°C e agitação (a) e com água previamente fervida e agitação (b)

As amostras produzidas em tais condições podem ser caracterizadas visualmente como *clear ice*. Visto que uma diferença de potencial térmico maior proporciona um avanço mais rápido da frente de gelo, a combinação dos fatores avaliados (agitação e fervura da água) pode ser útil para aumentar a produtividade de gelo sem prejudicar a qualidade.

No entanto, ambos os testes demandaram tempos relativamente longos (aproximadamente 72h) quando comparados aos tempos de solidificação dos produtos disponíveis no mercado (entre 12h e 36h). Isso se deve, ao menos em parte, à base de acrílico (mesmo material da forma de gelo) que era utilizada. Como o acrílico tem uma condutividade térmica relativamente menor que um metal, por exemplo, o gradiente de temperatura ao longo da base era maior do que o esperado.

Para contornar esse problema, foram conduzidos experimentos com uma nova forma, de mesmo tamanho, mas com base de cobre para diminuir o gradiente de temperatura e elevar a velocidade de avanço da frente de gelo. Novos testes, com temperatura de $-9,5^{\circ}\text{C}$ prescrita

no sistema termoeletrico e água da torneira inicialmente a 20°C, foram conduzidos para verificar o tempo de solidificação. O primeiro teste, ilustrado na Figura 3.8(a), demorou 5 horas aproximadamente para finalizar o congelamento, enquanto o segundo, mostrado na Figura 3.8(b), demandou 7 horas em virtude de uma diferença na massa de água utilizada.

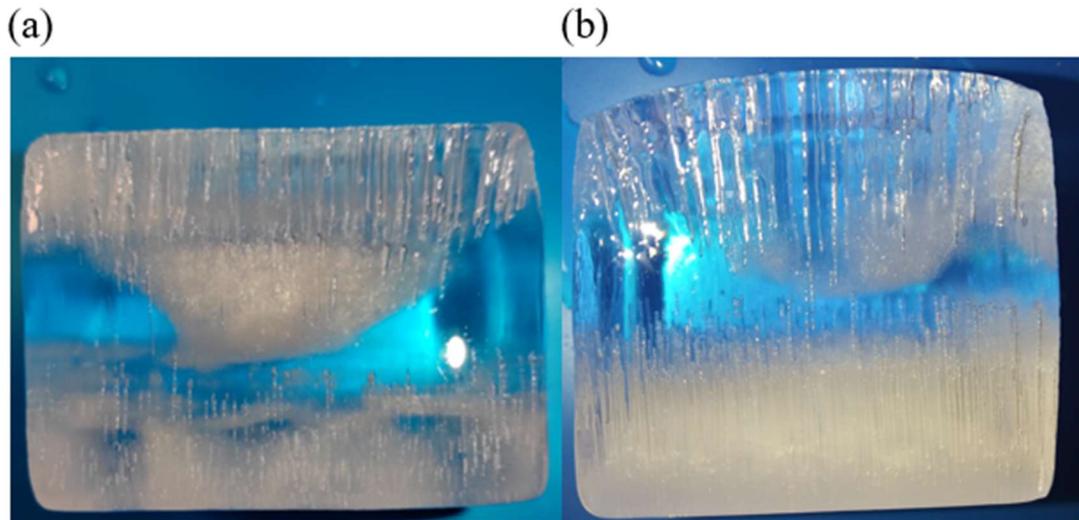


Figura 3.8 – Teste com base de cobre na forma de gelo com 5 horas (a) e 7 horas (b) de solidificação

Mesmo que o resultado obtido para ambos os testes não tenha sido um gelo de boa qualidade, estruturas similares puderam ser observadas. Em termos qualitativos, pode-se dizer que condições de congelamento similares levam a padrões de formação de bolhas semelhantes.

Apesar da nova base de cobre ter acelerado o período de teste, uma forma de menores proporções - dimensões 40 mm (L) x 40 mm (W) x 50 mm (H), espessura da parede de 5 mm, espessura da base de 3mm, área interna de dimensões 30 mm (L) x 30mm (W) - foi construída com o intuito de manter todos os experimentos com duração inferior a 24 horas, viabilizando um maior número de experimentos no tempo disponível, como mostra a Figura 3.9. A nova forma de gelo, agora com uma parede feita com a resina Pro STANDARD específica para impressão 3D, foi projetada para produzir cubos de 3 cm de aresta. Optou-se pela impressão 3D para fabricar a forma apenas pela praticidade na confecção das paredes. A base de cobre foi mantida para intensificar a transferência de calor pela base para garantir uma solidificação unidirecional enquanto a união entre a base e a nova parede foi feita com uma resina epóxi. Uma tampa de acrílico foi construída para evitar o derramamento de água durante a agitação.

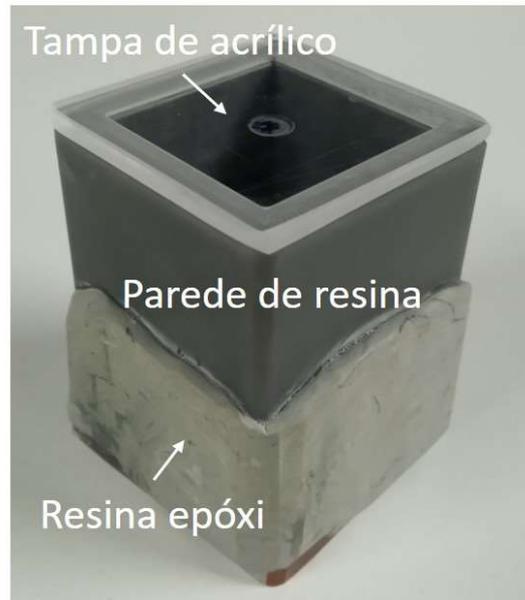


Figura 3.9 – Nova forma de gelo construída para a frente experimental

3.2 BANCADA DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO GELO

3.2.1 Aparato experimental

Uma análise visual, ou qualitativa, da transparência da amostra está sujeita a diferentes interpretações dependendo de quem a realiza. Com o intuito de padronizar a inspeção da qualidade, foi desenvolvida uma metodologia para avaliar o gelo produzido na bancada experimental e obter uma nota correspondente à sua transparência.

Para isso, optou-se pelo processo de captura e processamento de imagens em ambiente controlado. Diversos testes foram conduzidos para obter a melhor configuração da câmera fotográfica, fundo para a foto e iluminação. O equipamento utilizado foi uma câmera digital Cyber-shot DSC-HX300 no modo de captura com exposição manual e as seguintes configurações de ajuste: Velocidade ISO80; Velocidade do obturador 250; Valor de abertura F8,0; e Valor de exposição 0EV.

Um recipiente foi construído com paredes de acrílico escuro para realçar as bordas do gelo. Dentro desse invólucro, álcool gelado (armazenado a -15°C em um congelador auxiliar) é adicionado até submergir completamente a amostra a fim de evitar o derretimento do gelo durante a captura das imagens. Além disso, um painel de LED de sobrepor de 6 W e 6500 K foi posicionado embaixo desse recipiente para evitar problemas com possíveis reflexões. Em cima do painel de LED foram posicionadas 2 chapas finas, uma de acrílico

branco de 3 mm e outra de acrílico transparente de 10 mm, nessa ordem, para reduzir a intensidade da luz. Uma cobertura preta também é posicionada sobre todo o aparato para evitar que a iluminação ambiente prejudique a obtenção da imagem. A Figura 3.10 apresenta um esquema do aparato utilizado para captura das imagens do gelo (a) e o aparato experimental construído para avaliação da qualidade (b).

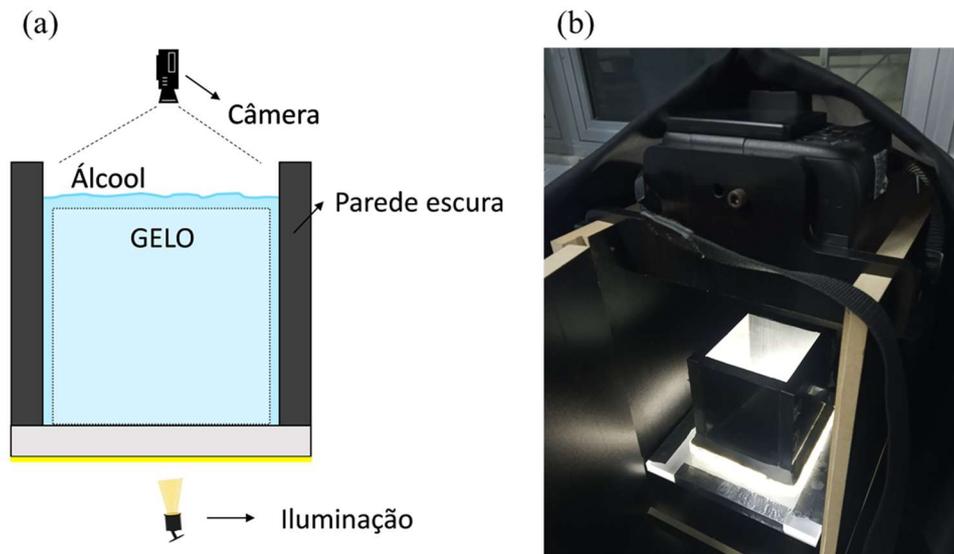


Figura 3.10 – Esquema da bancada para captura de imagens do gelo (a) e o aparato experimental construído para avaliação da qualidade (b)

3.2.2 Metodologia de avaliação da qualidade do gelo

A metodologia para avaliação consiste em fotografar as faces do gelo e processar individualmente cada imagem. O processamento consiste em 3 etapas: remoção do fundo da imagem, binarização e cálculo da qualidade do gelo. A remoção do fundo deve ser feita para posicionar um novo fundo cuja matriz RGB seja $[0,255,0]$, ou seja, um fundo apenas com pixels da cor verde. Esse procedimento é feito para que, através da biblioteca de processamento de imagem OpenCV implementada no Python, seja possível contar os pixels que não são exclusivamente verdes para identificar a área do gelo. O próximo passo é a binarização da foto, na qual as cores são transformadas em pixels pretos $[0,0,0]$ e brancos $[255,255,255]$. Esse procedimento é feito através do método pioneiro proposto por Otsu (1979) para otimizar o processo de binarização dos pixels da imagem em escala de cinza. Essa técnica foi escolhida por ser de fácil implementação computacional e bem difundida na literatura.

Ao processar as imagens dessa forma, a parte do gelo transparente torna-se muito mais nítida quando comparada à parte com bolhas de ar aprisionadas, sendo possível calcular a área translúcida da amostra. A última etapa da metodologia de avaliação consiste em calcular o parâmetro quantitativo para representar a qualidade do gelo. Esse cálculo é uma razão entre a área sem bolha sobre a área total da face e o parâmetro resultante dessa operação é representado como uma nota de 0 a 10, sendo a primeira um gelo completamente fosco e a segunda, um totalmente transparente. Esse resultado pode ser interpretado como o percentual da área superficial transparente do gelo.

O procedimento pode ser dividido em três partes:

- Captura de imagem: a foto é tirada em ambiente controlado, para que fatores externos não afetem a imagem;
- Edição de imagem: após a foto ser tirada, algumas edições são necessárias para que seja processada corretamente pela ferramenta computacional;
- Processamento de imagem: a ferramenta computacional processa a imagem e atribui uma nota com base em elementos objetivos.

As etapas da captura de imagem são:

- 1) Remoção da bandeja de gelo do sistema de refrigeração;
- 2) A bandeja de gelo é virada de cabeça para baixo;
- 3) O cubo de gelo derrete por alguns minutos para deslizar para fora da bandeja;
- 4) Em seguida, é colocado em um recipiente de acrílico um pouco maior com paredes escuras;
- 5) O recipiente escuro com o cubo de gelo é preenchido com álcool gelado (-15°C) até que o gelo esteja totalmente submerso;
- 6) O vaso é colocado sobre um painel de LED em um ambiente de luz controlada;
- 7) A câmera é posicionada perpendicularmente ao gelo e ao restante do aparato;
- 8) A câmera está configurada no modo *timer* (10 s);
- 9) O ambiente escuro é selado com o pano preto;
- 10) Captura de imagem é realizada;
- 11) O aparato escuro é aberto;

- 12) O cubo de gelo é rotacionado;
- 13) Retorna ao passo 8 até que todas as faces da amostra (superior, inferior e laterais) sejam registradas.

A Figura 3.11 apresenta imagens das etapas 5 (a), 7 (b) e 12 (c).

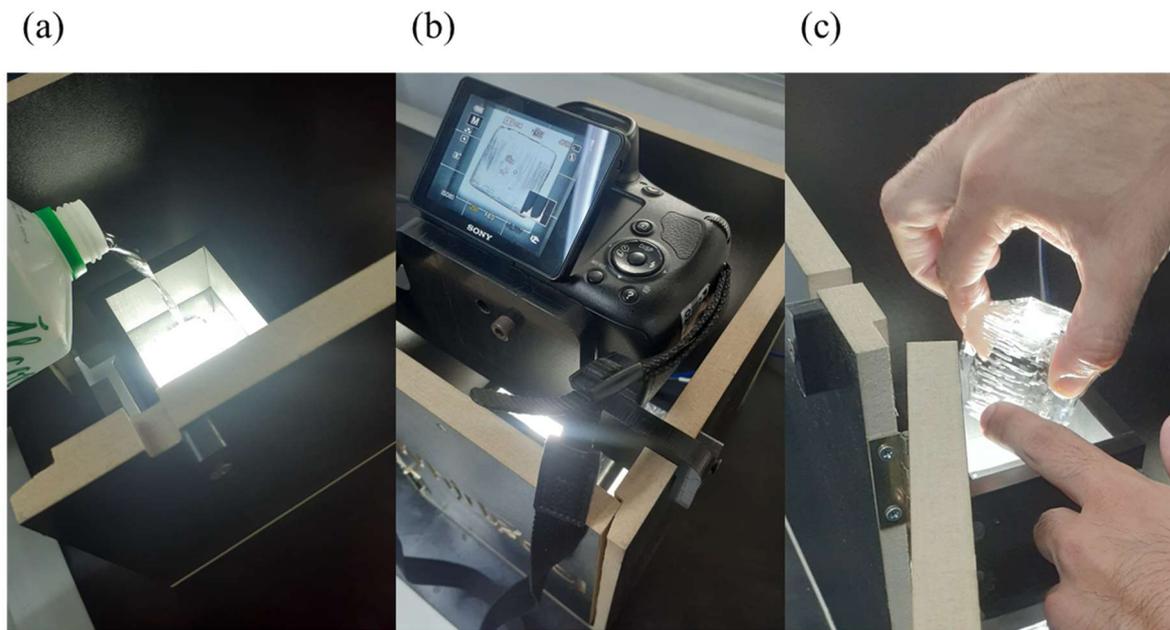


Figura 3.11 – Etapa 5 (a), Etapa 7 (b) e Etapa 12 (c)

As etapas da edição de imagem são:

- 14) As imagens são transferidas da câmera para um computador;
- 15) As imagens são abertas em qualquer software de edição de imagens capaz de remover o fundo;
- 16) Cada foto é cortada de forma que apenas o gelo seja selecionado da foto;
- 17) Esta parte da imagem é copiada e colada em um fundo verde (RGB 0,255,0);
- 18) A imagem é salva em formato JPEG para o posterior processamento;
- 19) Retorna ao passo 15 até que todas as imagens tenham sido editadas.

A Figura 3.12 apresenta exemplos de imagens nas etapas 15 (a), 16 (b) e 17 (c).

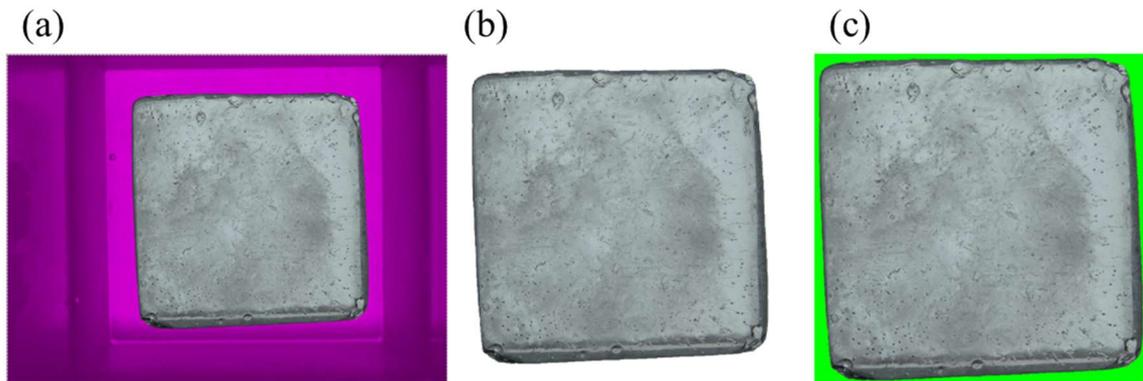


Figura 3.12 – Etapa 15 (a), Etapa 16 (b) e Etapa 17 (c)

Por fim, as etapas do processamento de imagem são:

- 20) A imagem é lida pelo código em Python de duas formas: tons de cinza e RGB;
- 21) Todos os pixels não verdes (não 0,255,0) da imagem RGB são somados, isso retorna a área total do gelo;
- 22) A imagem em tons de cinza passa pelo procedimento Otsu de binarização, no qual todos os pixels cinzas serão transformados em pixels pretos ou brancos, destacando as falhas do gelo;
- 23) Os pixels que representam a área transparente são somados;
- 24) A nota parcial do gelo é dado pela relação entre área transparente e área total;
- 25) Volta ao passo 20 até que todas as fotos tenham sido processadas;
- 26) Uma média aritmética das notas parciais de todas as faces do gelo é obtida para representar o grau de transparência global do gelo.

3.3 PLANO DE TESTES

O plano de testes consiste em uma matriz com 24 condições experimentais, sendo dividido em 12 experimentos com temperatura prescrita na superfície do módulo Peltier e 12 com fluxo de calor prescrito. Com o intuito de avaliar os efeitos dos parâmetros já discutidos, foram escolhidas 2 condições de concentração de ar, 2 condições de agitação e 3 condições de velocidade de congelamento (condizentes com cada condição de contorno). O grau de super-resfriamento, por sua vez, não foi incluído na matriz, ilustrada na Tabela 2, em função da impossibilidade de medir a temperatura da água sem alterar substancialmente a qualidade do gelo.

Na matriz de testes, os níveis de temperatura prescrita foram escolhidos com foco em condições típicas de operação de refrigeradores domésticos. As condições de fluxo de calor, por sua vez, foram escolhidas para manter um tempo de congelamento análogo à condição de temperatura prescrita de acordo com os modelos teóricos apresentados. Vale lembrar que as infiltrações de calor não são consideradas na análise teórica, de forma que divergências nos tempos finais de solidificação são esperadas.

Tabela 2 – Matriz de Teste

Fatores		Níveis	
Condição de Contorno	Temperatura Prescrita	Fluxo Prescrito	
Concentração de Ar	Água Fervida	Água Natural	
Agitação	Sem Agitação	Com Agitação	
Temperatura/Fluxo	-12°C / 1700 W/m ² ~1,5h	-8°C / 1300 W/m ² ~2,0h	-4°C / 650 W/m ² ~4,0h

Após completar os experimentos planejados e avaliar quantitativamente cada amostra de gelo conforme a metodologia desenvolvida, uma análise envolvendo a produção diária de gelo e a sua respectiva qualidade será realizada, como mostrado na Figura 3.13.

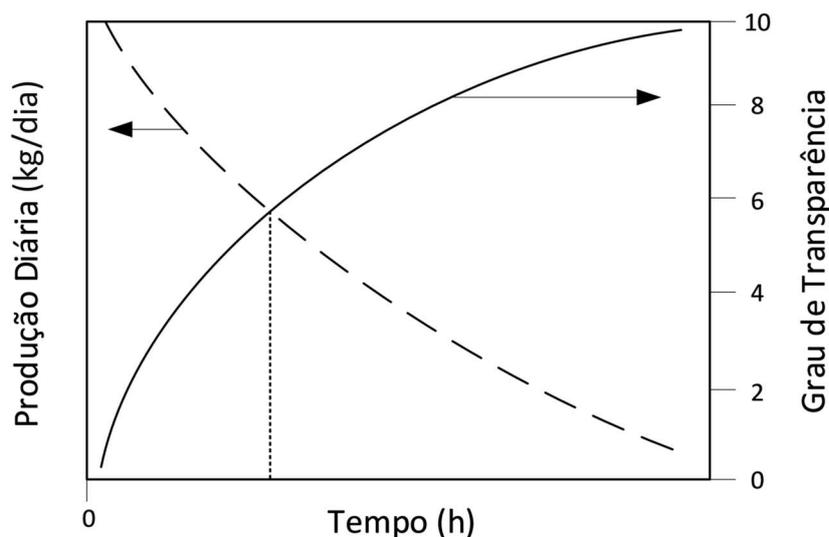


Figura 3.13 – Esboço do ponto ótimo entre produção x qualidade do gelo

Para organizar os testes, foi criado um código em 3 partes com os fatores envolvidos:

- NR ou WR significando *No Rocking* ou *With Rocking*; do inglês, sem agitação e com agitação, respectivamente;
- T ou B significa *Tank* ou *Boiled Water*; do inglês, água do tanque (natural) ou água fervida, respectivamente;
- Um número que representa a temperatura ou a condição de fluxo de calor.

Por exemplo, o teste NRT-12 é uma condição: *No Rocking, Tank Water* e temperatura prescrita de -12°C na base do sistema termoeletrico. O volume de água utilizado em todos os experimentos foi sempre o mesmo, $\sim 30\text{mL}$. A frequência utilizada para o movimento de balanço foi de $3/4$ rpm e a amplitude de oscilação foi de 8° para cada teste com agitação. Para o cálculo da produção diária, foi adotado o mesmo procedimento descrito por Berno (2020).

3.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Um aparato experimental foi projetado para produzir amostras de gelo transparente. Para tal, foi utilizado inicialmente uma forma de gelo de acrílico para visualização do processo e um sistema de refrigeração termoeletrico para promover a remoção de calor pela base da forma. Um ventilador axial foi posicionado embaixo do sistema termoeletrico apenas para preservação do equipamento. Após alguns testes para realizar a prova de conceito, um sistema de agitação foi montado para manter toda a seção de teste em balanço durante os experimentos com movimentação da água.

Apesar dos resultados satisfatórios, tempos de congelamento em torno de 3 dias para produzir amostras transparentes mostraram-se um problema. Com o intuito de reduzir os tempos de congelamento, uma nova seção de teste com uma base de cobre e menores dimensões foi projetada e construída por impressão 3D.

Em adição, um segundo aparato experimental foi projetado para avaliar a qualidade das amostras produzidas com base em captura e processamento de imagens. O método consiste em tirar fotos das faces do cubo de gelo em ambiente controlado e binarizar as fotos através do método Otsu, implementada em Python com a biblioteca OpenCV. O resultado da qualidade do gelo é calculado através da razão entre área considerada falha sobre a área total, as quais são obtidas pela contagem dos pixels das imagens binarizadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 EFEITO DA CONDIÇÃO DE CONTORNO

4.1.1 Experimento versus modelo teórico

Uma comparação dos resultados preliminares com o modelo teórico de Stefan pode ser feita para avaliar quanto o aparato experimental desvia da condição idealizada, uma vez que as paredes da forma de gelo não são perfeitamente adiabáticas. Para as condições de contorno propostas, foram feitas 2 análises: a primeira comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental foi conduzida utilizando a mesma temperatura (ou fluxo), já a segunda foi feita a partir de um mesmo tempo total de solidificação. Todos os resultados foram apresentados com um tempo normalizado no eixo das abscissas. A Figura 4.1 e a Figura 4.2 mostram as análises para temperatura prescrita.

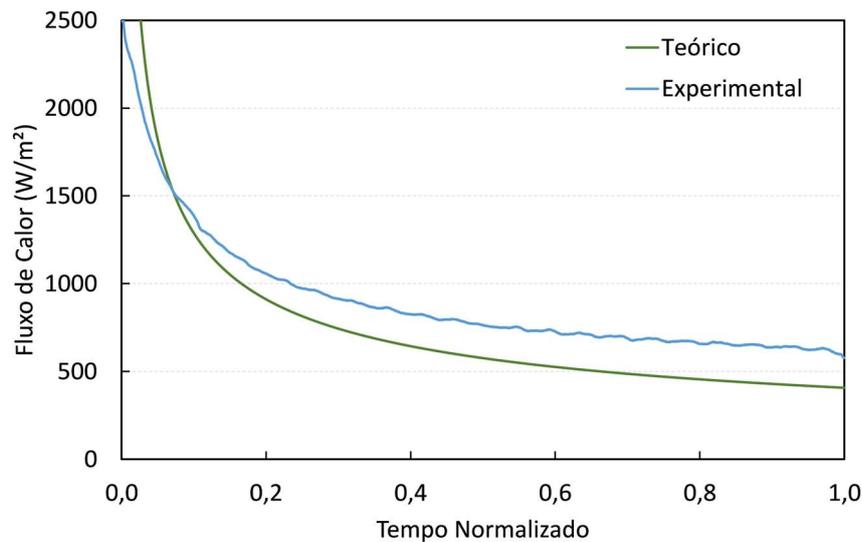


Figura 4.1 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para uma temperatura prescrita de -9°C

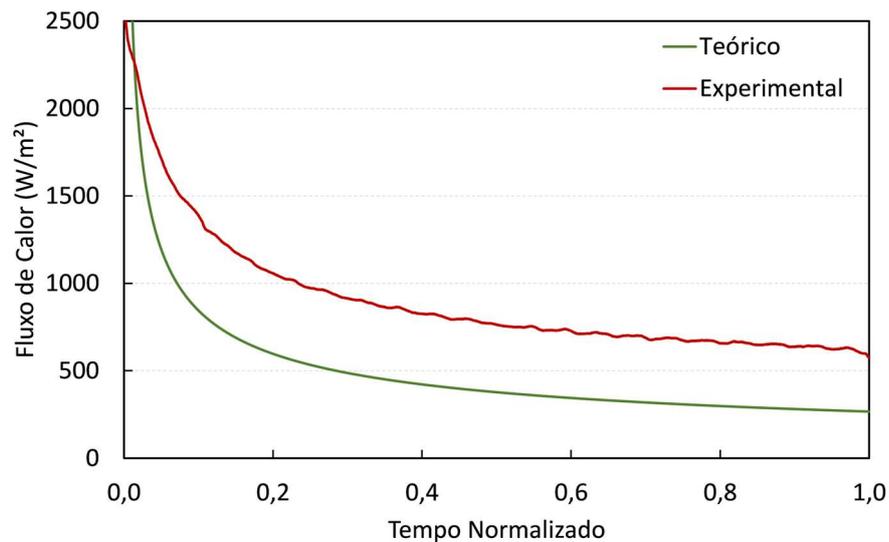


Figura 4.2 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para um tempo de congelamento de 8h e temperatura prescrita

Nota-se que o experimento com a mesma temperatura prescrita na base apresentou comportamento em conformidade com as previsões do modelo teórico. No entanto, para um mesmo tempo total de congelamento, o fluxo de calor medido é maior do que o calculado, o que mostra a relevância da infiltração de calor nas análises experimentais. Para as condições de fluxo prescrito, um estudo análogo foi realizado e os resultados estão expostos na Figura 4.3 e na Figura 4.4.

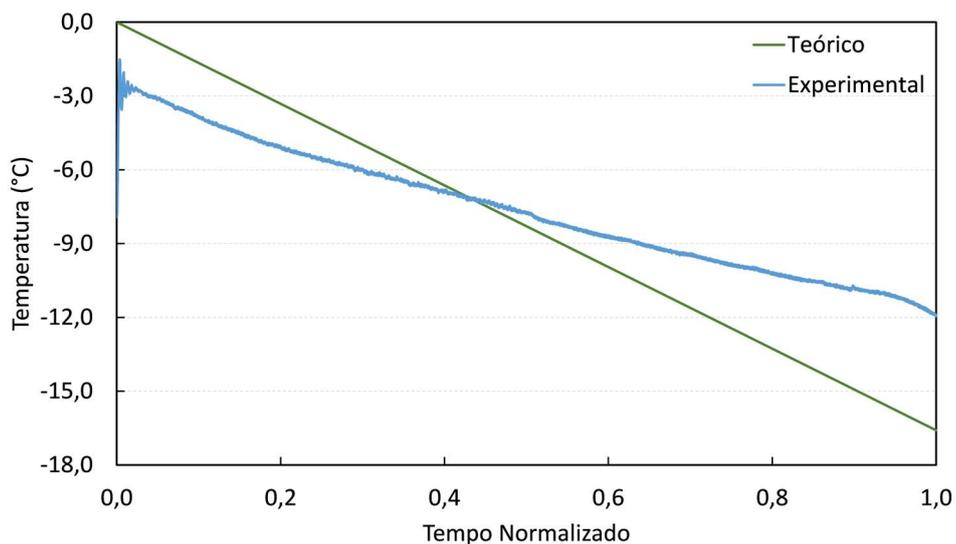


Figura 4.3 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para um fluxo prescrito de 750 W/m^2

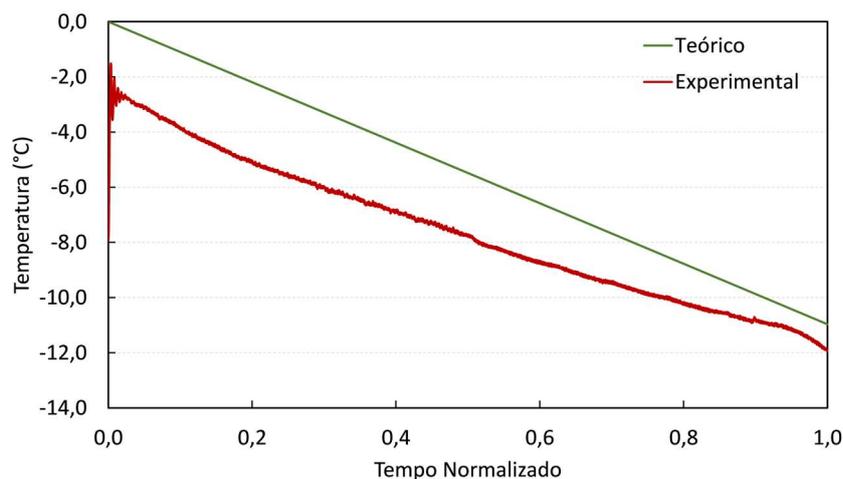


Figura 4.4 – Comparação entre o modelo teórico e o resultado experimental para um tempo de congelamento de 9h e fluxo prescrito

Nessa segunda avaliação, percebe-se que há uma certa linearidade no resultado experimental, tendência esperada quando se trata da condição de fluxo prescrito. O cruzamento das curvas teórica e experimental em torno de 750W/m^2 se deve às infiltrações de calor que atrasaram a solidificação. Esse tempo de congelamento maior, quando normalizado, é interpretado no gráfico como uma reta de menor inclinação.

Para a situação de um mesmo tempo de congelamento, é possível ver uma similaridade entre as inclinações das curvas. A divergência nas temperaturas registradas no experimento se deve às infiltrações de calor pelas paredes, sendo necessário remover mais calor pela base para finalizar a solidificação em um tempo similar.

4.1.2 Testes com temperatura prescrita

Os experimentos foram divididos em duas seções: a primeira com temperatura prescrita no sistema termoeletrico e a segunda com fluxo de calor prescrito. As figuras abaixo com os resultados estão divididas em 2 partes: a primeira é a versão binarizada de cada face do gelo e a segunda parte é um gráfico de barras com as notas parciais referentes à transparência de cada face. Todas as vistas do cubo de gelo seguem esta ordem: vista frontal, direita, posterior, esquerda, topo e inferior. Como todos os testes realizados com o módulo Peltier garantiram a solidificação praticamente unidirecional, como mostrado na seção anterior, a face inferior foi a primeira a congelar devido à remoção de calor pela base.

Inicialmente, testes foram conduzidos sem o sistema de agitação e com água do tanque, nos quais alterou-se apenas a temperatura na base do sistema. O grau de transparência de

cada teste foi 3,7, 3,6 e 6,5, respectivamente, para temperaturas de -12, -8 e -4°C, como se pode observar nas Figura 4.5-Figura 4.7. A produção diária de cada teste, por sua vez, foi de 0,27 kg/dia, 0,17 kg/dia e 0,10 kg/dia, respectivamente. É visível que o aumento da temperatura para -4°C tem um efeito significativo na qualidade, ao mesmo tempo que impacta negativamente a taxa de produção. O principal fator que rege tal comportamento é a menor velocidade de congelamento, que dificultou o aprisionamento das bolhas pela interface em comparação com os testes a -8°C e -12°C. Outro ponto a ressaltar é que as faces de topo e inferior possuem um grau de transparência maior que as laterais. Isso se deve à solidificação unidirecional que propicia a formação de bolhas em formato cilíndrico, as quais são vistas apenas como pontos nas imagens tiradas na mesma direção de congelamento e ocupam uma área menor na face do gelo.

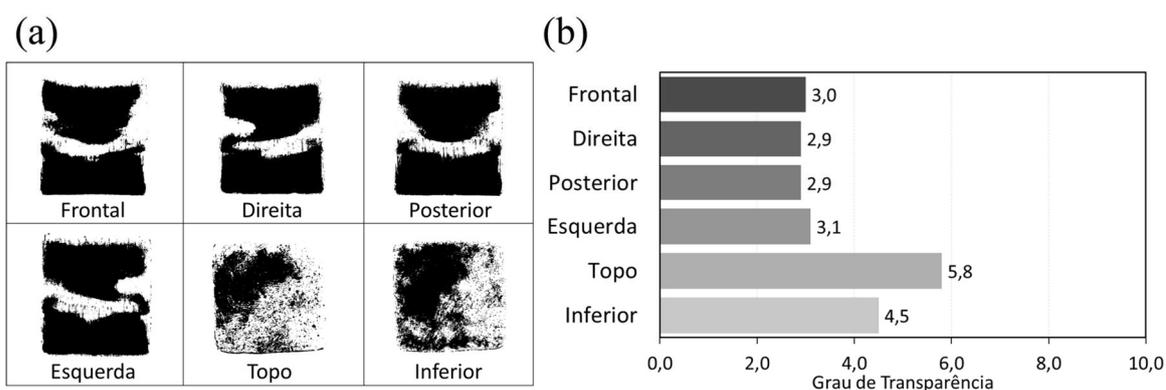


Figura 4.5 – Faces binarizadas do teste NRT-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-12 (b)

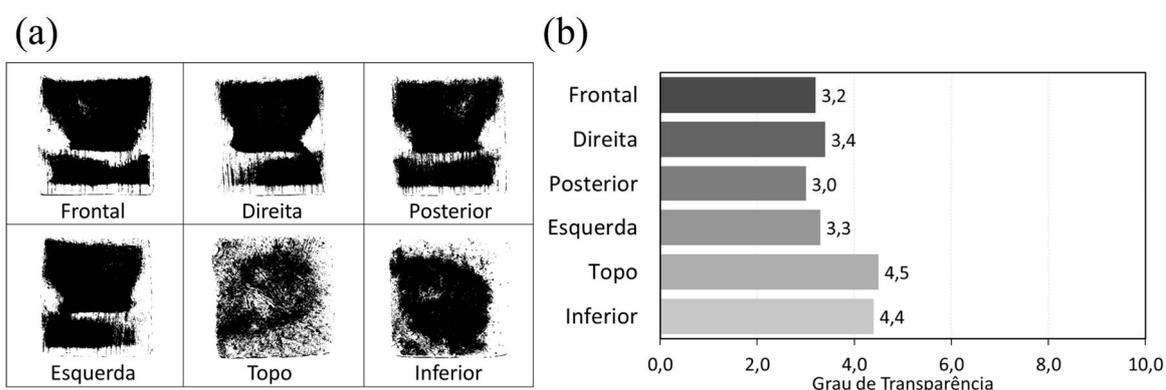


Figura 4.6 – Faces binarizadas do teste NRT-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-8,0 (b)

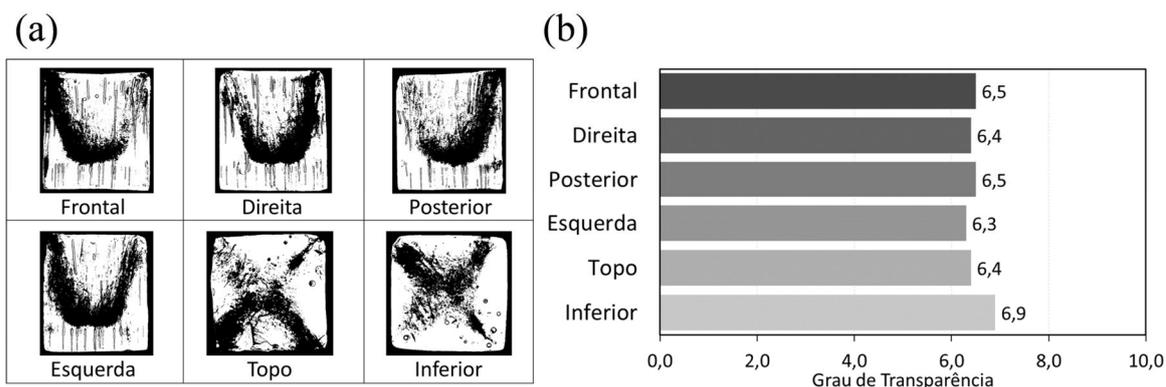


Figura 4.7 – Faces binarizadas do teste NRT-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-4,0 (b)

Em adição, novos testes foram conduzidos com água fervida e sem agitação, como mostram as Figura 4.8-Figura 4.10. Verifica-se que o grau de transparência de cada teste foi 4,2, 4,8 e 6,3, respectivamente, para temperaturas de -12, -8 e -4°C. A produção diária foi similar à condição com água fervida: 0,27 kg/dia, 0,18 kg/dia e 0,09 kg/dia, respectivamente. A transparência do gelo teve o mesmo comportamento em relação ao aumento da temperatura, o que confirma a predominância da velocidade de congelamento tanto na qualidade quanto na massa de gelo produzida por dia.

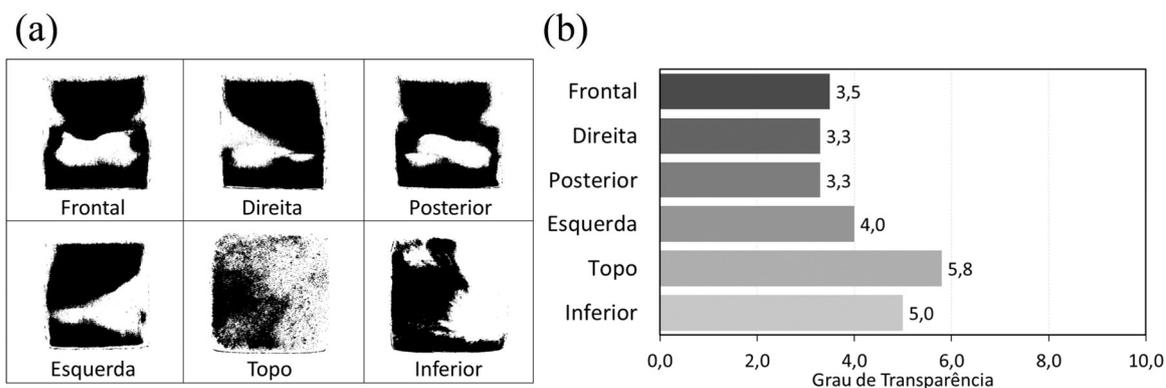


Figura 4.8 – Faces binarizadas do teste NRB-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB-12 (b)

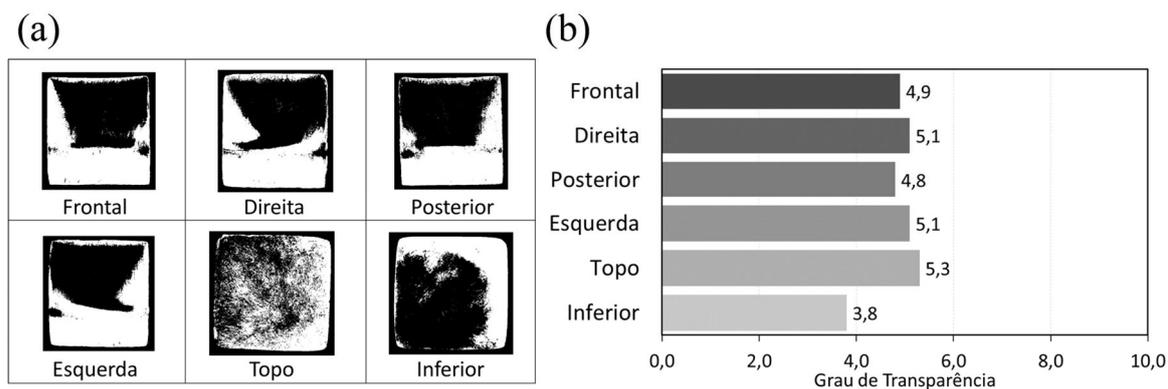


Figura 4.9 – Faces binarizadas do teste NRB-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB-8,0 (b)

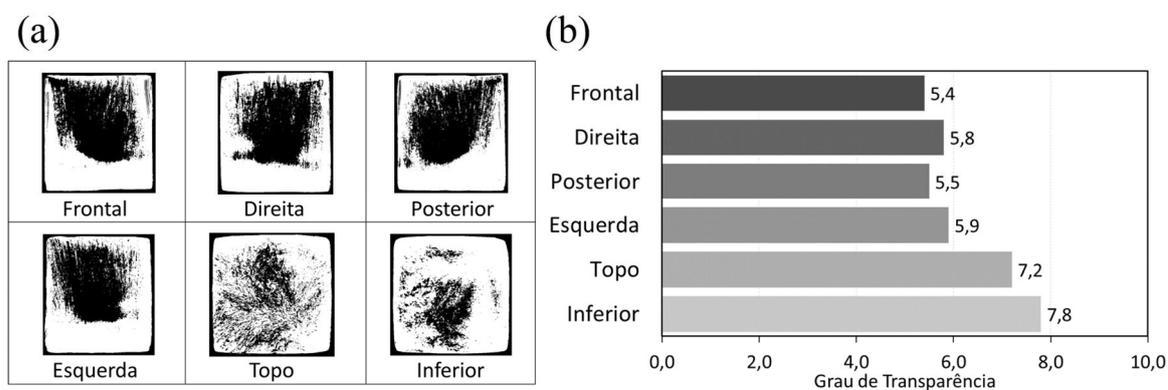


Figura 4.10 – Faces binarizadas do teste NRB-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB-4,0 (b)

Os testes apresentados nas Figura 4.11-Figura 4.13 foram realizados com água do tanque, porém com o sistema de agitação ativado somente após o início do congelamento, já que os instantes imediatamente anteriores à nucleação do gelo são sensíveis quando se trata da qualidade do gelo em função do grau de super-resfriamento. Sendo esse parâmetro de difícil controle, adotou-se o uso da agitação somente após a formação do cristal de gelo para garantir que a movimentação da água não tenha influência no super-resfriamento da água.

O grau de transparência de cada teste foi de 5,3, 5,1 e 7,0, respectivamente, para temperaturas de -12 , -8 e -4°C , enquanto as taxas de produção de cada teste foram de 0,26 kg/dia, 0,17 kg/dia e 0,08 kg/dia, respectivamente. Vale ressaltar que os experimentos com -12°C e -8°C tiveram grandes diferenças nos graus de transparência nas faces laterais. Essa divergência pode ser explicada pelo movimento alternado da água, o qual impediu a aderência das bolhas às paredes e favoreceu o acúmulo na porção central, onde o ângulo de oscilação era próximo de 0° . A agitação também tem uma influência positiva no que tange a dificuldade em desenvolver o perfil de supersaturação de ar na água, principal força motriz

para nucleação de bolhas. Sendo uma condição metaestável, é esperado que a perturbação por meio do motor de passo seja benéfica para a qualidade.

Uma característica nova pode ser observada nessa condição com agitação. O resultado obtido para -4°C, além de ter um grau de transparência em uma ordem de grandeza superior aos demais testes, apresentou maior uniformidade entre as faces. Logo, a combinação entre a redução da velocidade de congelamento e a presença da agitação é uma estratégia benéfica para a qualidade das amostras.

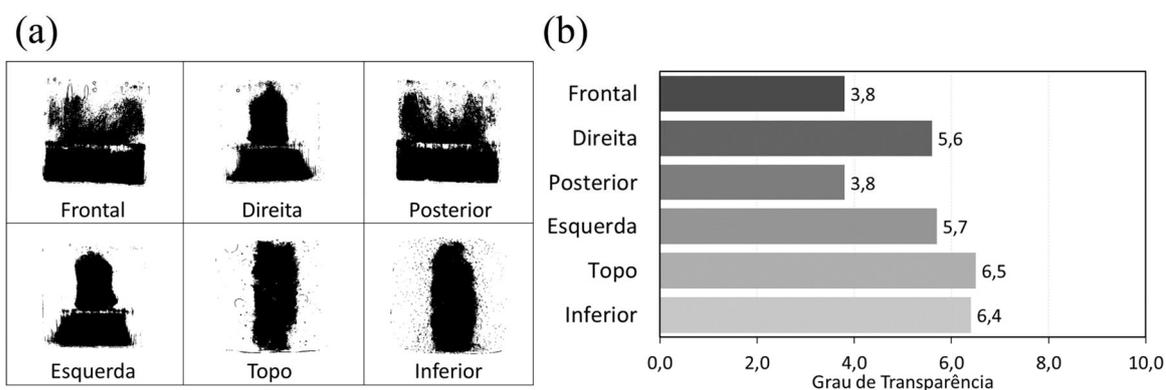


Figura 4.11 – Faces binarizadas do teste WRT-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT-12 (b)

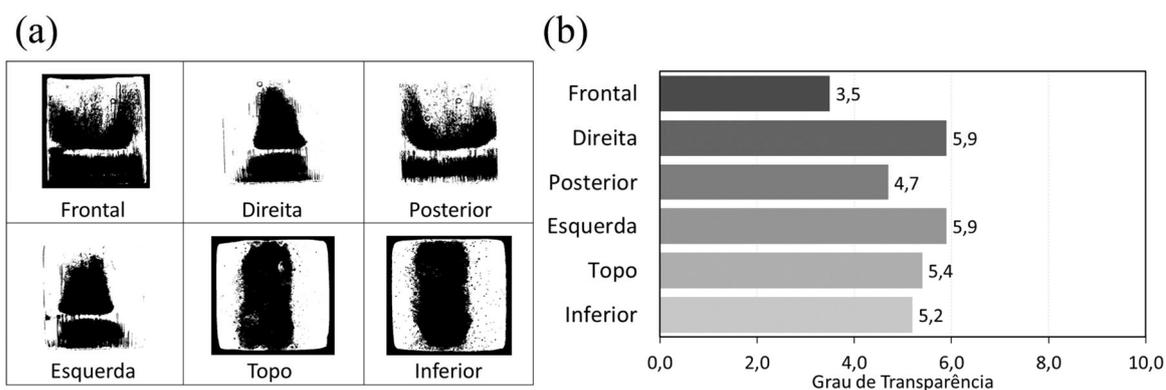


Figura 4.12 – Faces binarizadas do teste WRT-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT-8,0 (b)

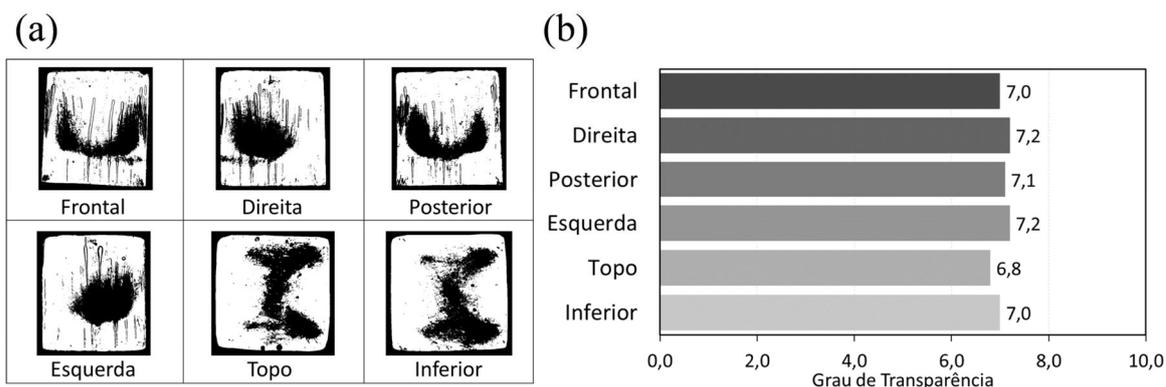


Figura 4.13 – Faces binarizadas do teste WRT-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT-4,0 (b)

Os últimos experimentos com temperatura prescrita foram feitos com água fervida e com o sistema de agitação ativado, como mostram as Figura 4.14-Figura 4.16. Os resultados foram 5,0, 5,4 e 7,5, respectivamente, para temperaturas de -12, -8 e -4°C, enquanto as taxas de produção de foram de 0,28 kg/dia, 0,18 kg/dia e 0,08 kg/dia, respectivamente. Percebe-se que a utilização da água fervida, da agitação e de uma temperatura prescrita mais elevada retornou o melhor resultado em termos de grau de transparência. Todavia, mesmo com o uso dessas duas técnicas, as amostras produzidas com -12°C e -8°C apresentaram uma qualidade intermediária, já que o congelamento mais rápido teve mais impacto na transparência da amostra em comparação aos outros fatores.

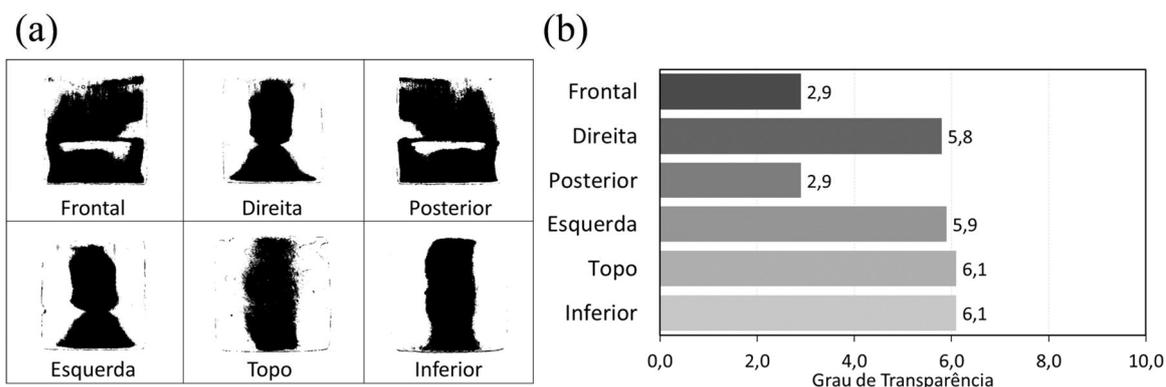


Figura 4.14 – Faces binarizadas do teste WRB-12 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB-12 (b)

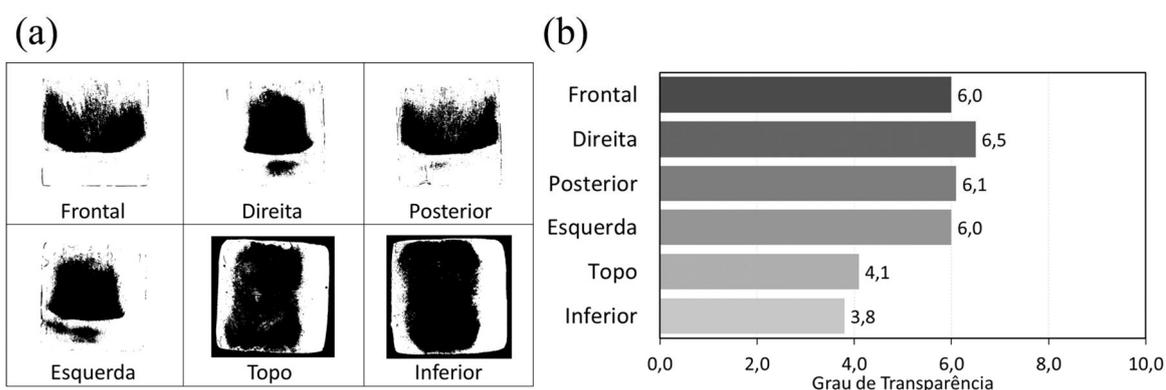


Figura 4.15 – Faces binarizadas do teste WRB-8,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB-8,0 (b)

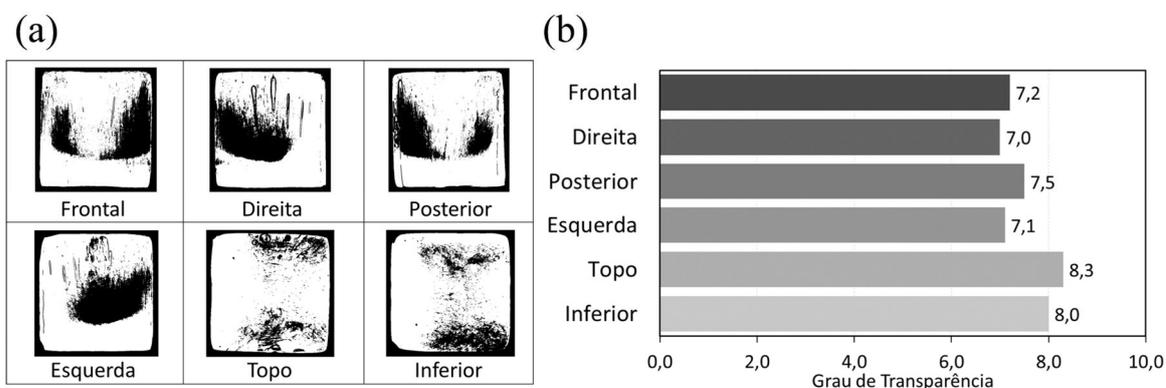


Figura 4.16 – Faces binarizadas do teste WRB-4,0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB-4,0 (b)

As medições de oxigênio dissolvido, da massa de gelo produzida, dos tempos de congelamento dos testes com temperatura prescrita e dos desvios padrões do grau de transparência estão sumarizados na Tabela 3. Tais medições serviram de referência para distinguir as condições de água fervida e água natural, enquanto as medições da massa de gelo e do tempo de congelamento serviram de base para o cálculo da produção diária.

Tabela 3 – Resultados do grau de transparência médio para os testes com temperatura prescrita

Teste	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Massa de gelo (g)	Tempo de Congelamento (min)	Desvio Padrão do Grau de Transparência
NRT-12	9,5	28,18	152,18	1,1
NRT-8,0	8,2	28,22	244,13	0,6
NRT-4,0	8,8	28,90	427,07	0,2

NRB-12	2,8	28,34	148,50	0,9
NRB-8,0	1,3	28,40	227,87	0,5
NRB-4,0	2,8	28,01	451,27	0,9
WRT-12	9,4	27,74	153,05	1,1
WRT-8,0	9,2	27,83	229,15	0,8
WRT-4,0	9,2	27,92	485,28	0,1
WRB-12	2,2	28,02	145,70	1,5
WRB-8,0	2,4	27,82	219,53	1,1
WRB-4,0	2,5	28,28	493,23	0,5

4.1.3 Testes com fluxo prescrito

Os experimentos com a condição de contorno de fluxo prescrito na base seguiram a mesma sequência que os anteriores. O primeiro grupo de teste foi conduzido com água natural e sem o sistema de agitação e os resultados obtidos estão ilustrados nas Figura 4.17- Figura 4.19.

Verifica-se que o grau de transparência de cada teste foi de 4,0, 3,1 e 4,8, respectivamente. As taxas de produção, por sua vez, foram de 0,29 kg/dia, 0,23 kg/dia e 0,11 kg/dia, respectivamente, para fluxos de calor de 1700, 1300 e 650 W/m². A distinção nos padrões de bolhas é visível devido à constante taxa de crescimento do gelo durante o teste. Nota-se também que o resultado com o fluxo de calor de 650 W/m² teve uma qualidade intermediária, diferente da situação análoga de temperatura prescrita. A redução do fluxo de calor não teve o mesmo incremento na transparência do que o aumento da temperatura. Isso porque, para manter o fluxo de calor prescrito durante o processo e nos instantes preliminares à nucleação, é necessário manter a diferença de temperatura entre o líquido e o módulo Peltier constante. Para tanto, uma redução cadenciada da temperatura da água ocorre, o que favorece o super-resfriamento do líquido. Esse super-resfriamento presente no domínio, no momento em que a reação espontânea é desencadeada, influencia de forma negativa a transparência do gelo em função das dendritas de gelo formadas durante o processo.

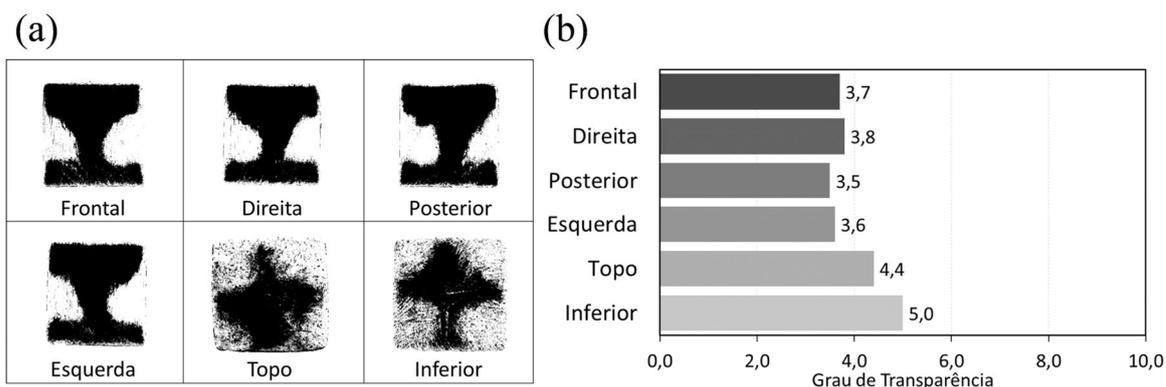


Figura 4.17 – Faces binarizadas do teste NRT1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT1700 (b)

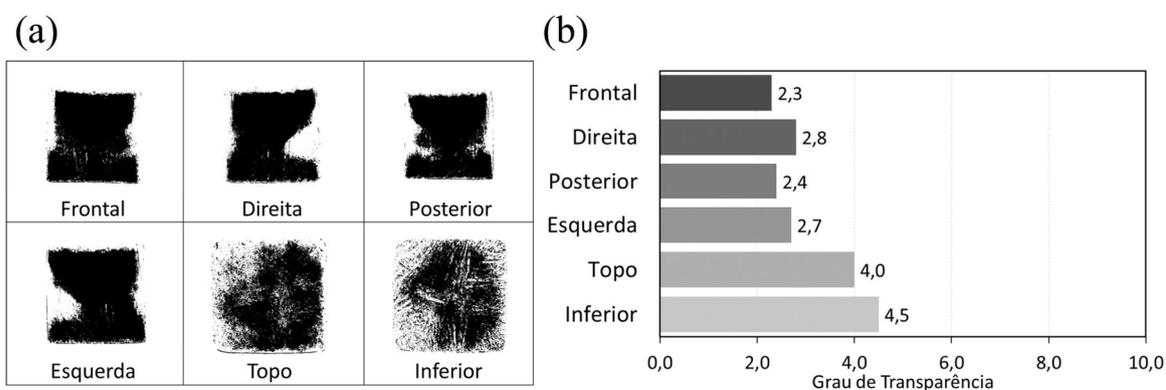


Figura 4.18 – Faces binarizadas do teste NRT1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT1300 (b)

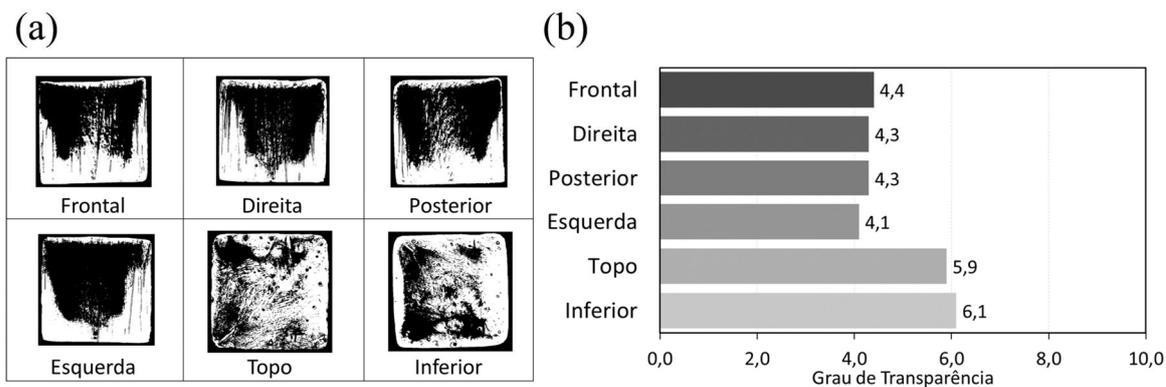


Figura 4.19 – Faces binarizadas do teste NRT650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT650 (b)

Em seguida, foram realizados os experimentos com água fervida e também sem agitação. Uma vez que todos os testes com fluxo prescrito apresentam essa redução lenta e gradual da temperatura da água, é esperado que o grau de super-resfriamento esteja presente nos resultados mostrados nas Figura 4.20-Figura 4.22. O grau de transparência de cada teste foi 3,2, 2,6 e 4,2, respectivamente, para fluxos de calor de 1700, 1300 e 650 W/m², enquanto

as taxas de produção foram de 0,27 kg/dia, 0,24 kg/dia e 0,12 kg/dia, respectivamente. Como esperado, a redução no fluxo não teve o mesmo impacto na melhora da qualidade do que a condição de temperatura prescrita. A taxa de produção também mostrou-se fortemente dependente da magnitude do fluxo de calor, característica análoga à condição de contorno anterior. Contudo, o gelo produzido a partir da água fervida apresentou um aspecto inferior ao gelo produzido com água natural. Isso se deve pelo nível mais baixo de ar dissolvido em uma massa de água dificultar a nucleação heterogênea, uma vez que o gás é uma substância estranha ao meio líquido e reduz a energia necessária para formar o embrião. Logo, a maior dificuldade para nuclear o gelo favoreceu um maior grau de super-resfriamento, o que induziu a solidificação dendrítica. Esse tipo de estrutura de gelo, em adição às bolhas presas durante o processo de congelamento, é responsável pela maioria das áreas sombreadas nesta segunda rodada de experimentos.

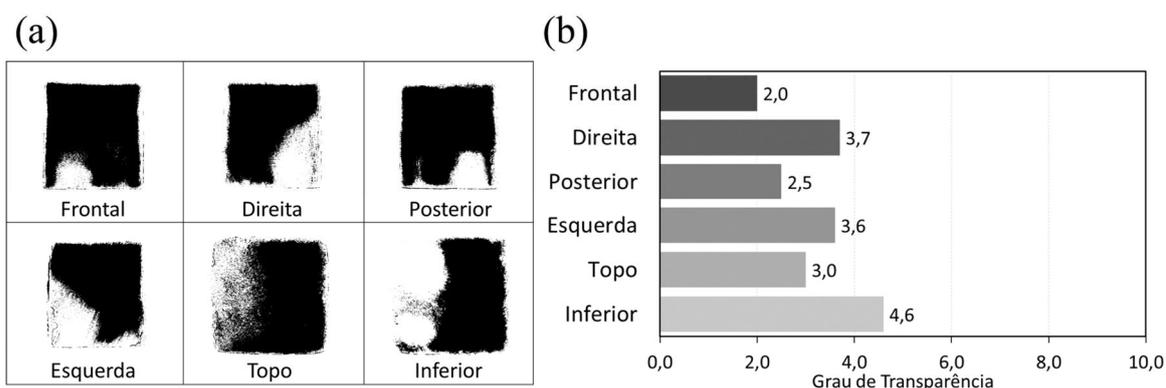


Figura 4.20 – Faces binarizadas do teste NRB1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB1700 (b)

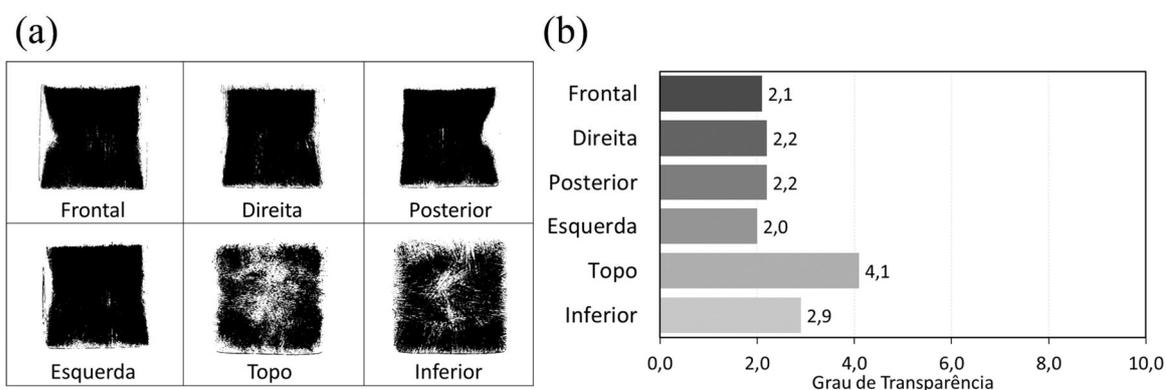


Figura 4.21 – Faces binarizadas do teste NRB1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB1300 (b)

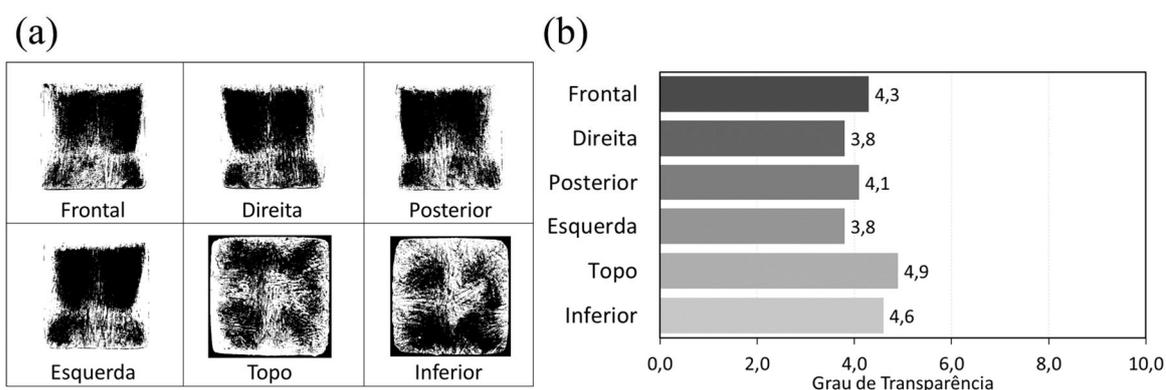


Figura 4.22 – Faces binarizadas do teste NRB650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRB650 (b)

Feitos os testes sem o dispositivo de agitação, seguiu-se para os experimentos, apresentados nas Figura 4.23-Figura 4.25, com água do tanque e com a movimentação da água. Nota-se que o grau de transparência nesses testes foi de 4,3, 4,4 e 5,8, respectivamente, para fluxos de calor de 1700, 1300 e 650 W/m², enquanto a produção diária, por sua vez, foi de 0,28 kg/dia, 0,24 kg/dia e 0,11 kg/dia, respectivamente. Percebe-se o mesmo comportamento dos experimentos com temperatura prescrita da transparência nas laterais em função da agitação. Mesmo sem o uso da água fervida, houve uma melhora na qualidade em função da quebra da supersaturação de ar promovida pela perturbação. Além disso, o alto nível de ar dissolvido induziu um grau menor de super-resfriamento, de forma similar aos casos anteriores sem fervimento prévio da água.

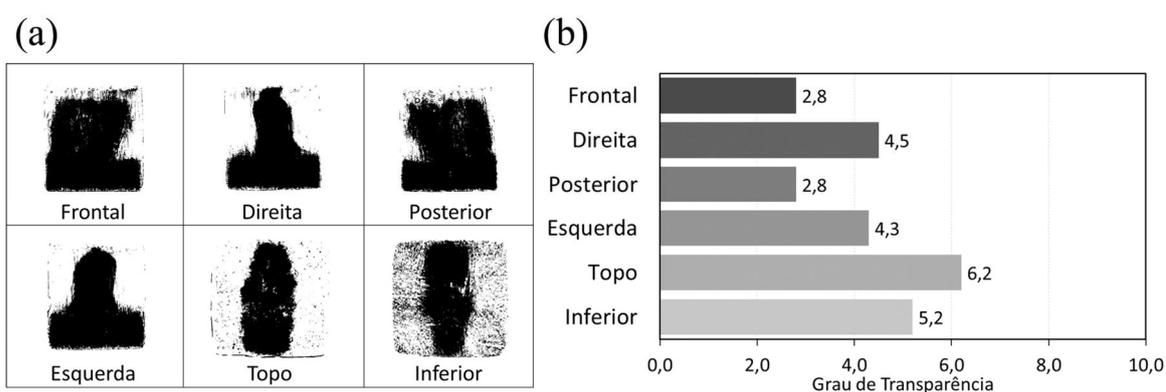


Figura 4.23 – Faces binarizadas do teste WRT1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT1700 (b)

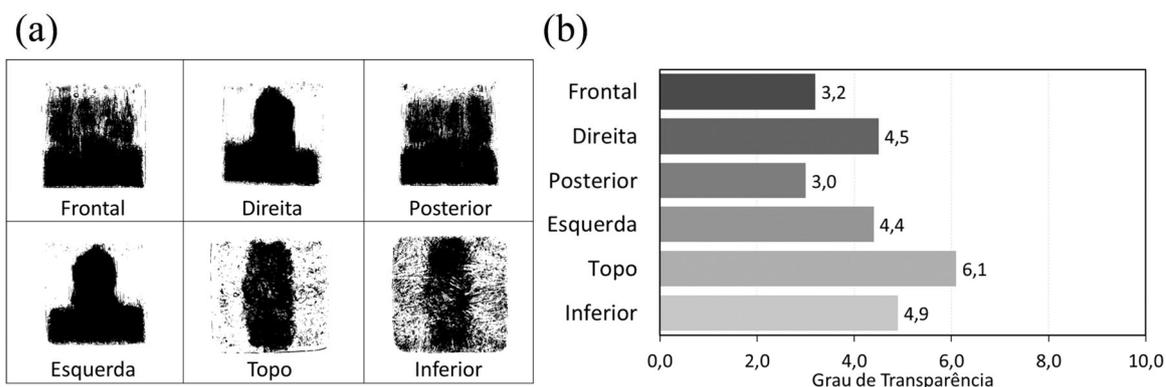


Figura 4.24 – Faces binarizadas do teste WRT1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT1300 (b)

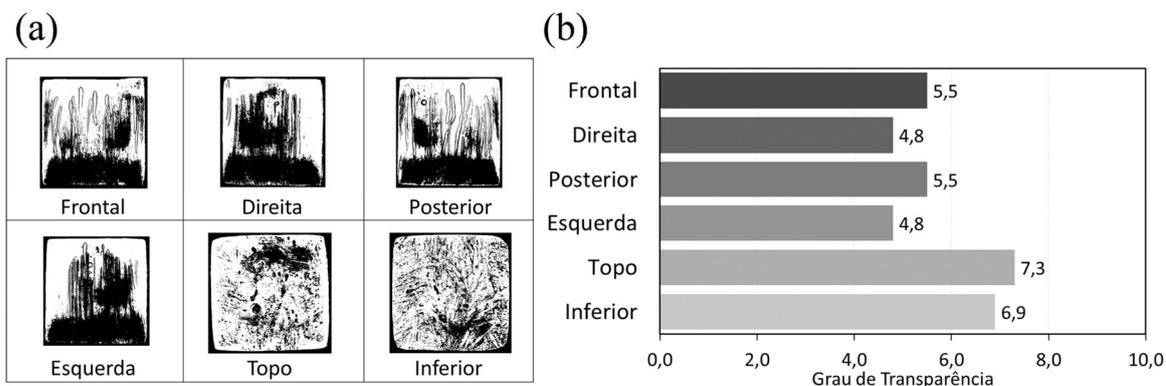


Figura 4.25 – Faces binarizadas do teste WRT650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRT650 (b)

Por fim, as Figura 4.26-Figura 4.28 ilustram os últimos testes da matriz com água fervida e balanço, para fluxos de calor de 1700, 1300 e 650 W/m². O grau de transparência dos testes foi 2,9, 4,0 e 4,5, respectivamente. A produção diária, por sua vez, foi de 0,30 kg/dia, 0,24 kg/dia e 0,12 kg/dia, respectivamente. Conforme esperado, ao comparar as condições com água fervida, a agitação mostrou-se benéfica para a qualidade do gelo, todavia os resultados não foram melhores em vista do elevado super-resfriamento oriundos da ausência de gás dissolvido.

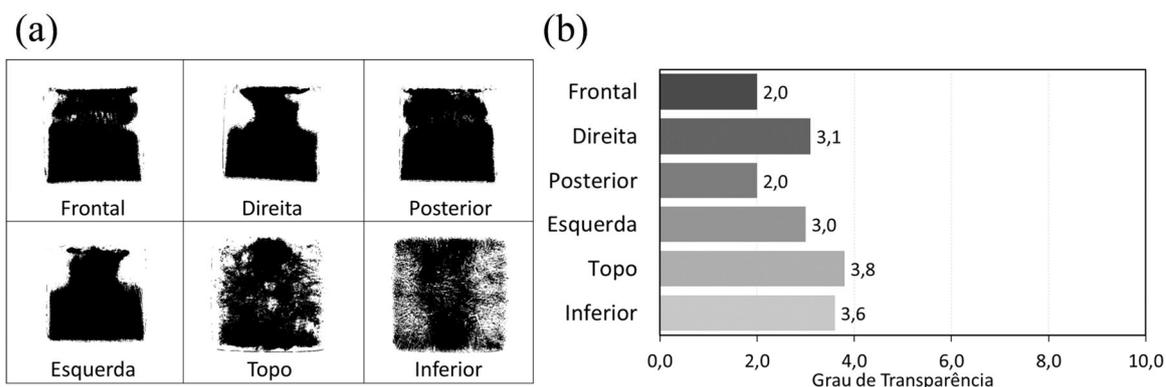


Figura 4.26 – Faces binarizadas do teste WRB1700 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB1700 (b)

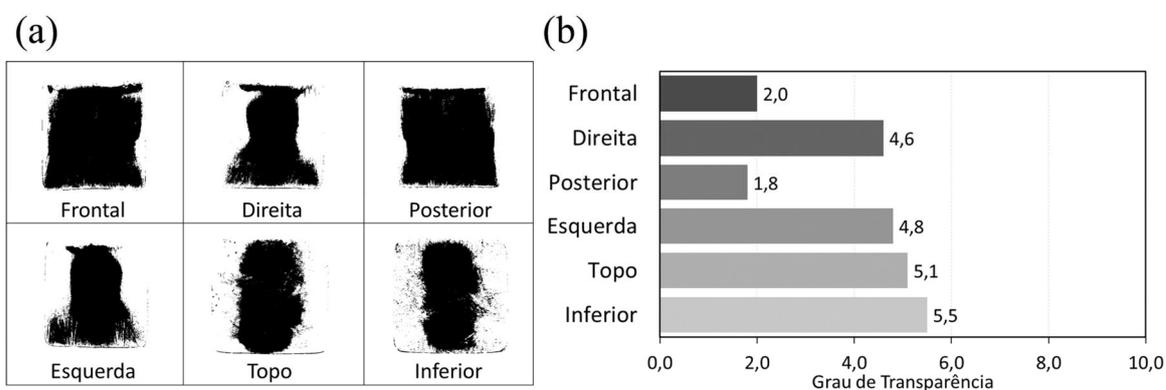


Figura 4.27 – Faces binarizadas do teste WRB1300 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB1300 (b)

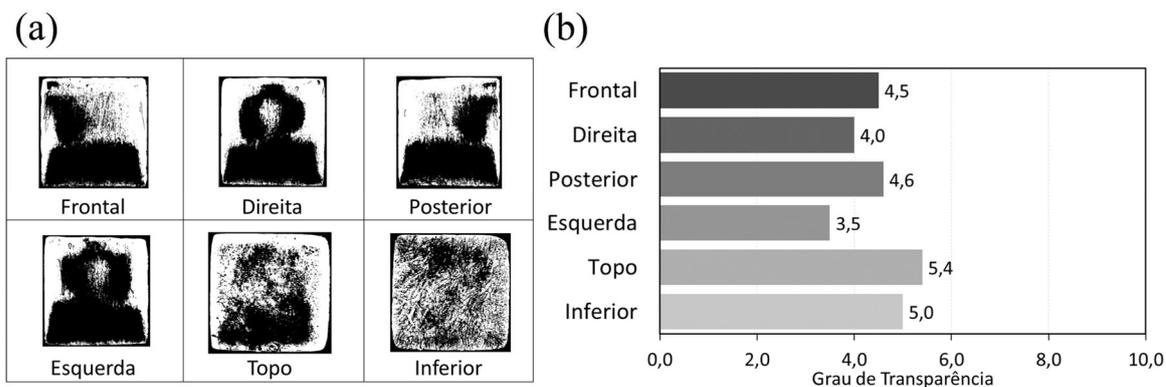


Figura 4.28 – Faces binarizadas do teste WRB650 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste WRB650 (b)

As medições de oxigênio dissolvido, da massa de gelo produzida, dos tempos de congelamento para os testes com fluxo prescrito e dos desvios padrões do grau de transparência estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados do grau de transparência médio para os testes com fluxo prescrito

Teste	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Massa de gelo (g)	Tempo de Congelamento (min)	Desvio Padrão do Grau de Transparência
NRT1700	9,0	27,39	135,60	0,5
NRT1300	8,6	27,46	171,52	0,8
NRT650	8,7	28,67	382,33	0,8
NRB1700	1,4	29,20	154,07	0,8
NRB1300	1,5	27,30	166,75	0,7
NRB650	1,6	27,98	346,88	0,4
WRT1700	9,7	28,77	148,62	1,2
WRT1300	8,7	28,25	169,67	1,0
WRT650	8,9	28,17	360,33	1,0
WRB1700	1,7	28,00	134,78	0,7
WRB1300	1,3	28,00	168,13	1,5
WRB650	1,4	28,60	349,35	0,6

4.2 EFEITOS COMBINADOS

4.2.1 Análise fatorial

A partir dos resultados de grau de transparência e produção diária, para ambas as condições de contorno, é possível avaliar o efeito individual e combinado dos parâmetros estudados. A análise dos efeitos deve ser separada para cada condição de contorno, visto que a natureza da transferência de calor impactou na formação da estrutura do gelo.

Inicialmente, as variáveis independentes do problema devem ser tratadas de forma adimensional para normalizar todas as grandezas na mesma referência, conforme abaixo:

$$\tilde{X} = 2 \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} - 1 \quad (4.1)$$

onde \tilde{X} é variável de resposta adimensional, X_{max} e X_{min} são os valores máximo e mínimo dessa variável. Como a temperatura e o fluxo de calor têm 3 níveis, a forma adimensional que vai de -1 a 1 representa claramente a faixa de interesse.

As variáveis independentes envolvidas na análise são a agitação (\tilde{R}), o nível de oxigênio dissolvido (\tilde{OD}), temperatura prescrita (\tilde{T}) ou fluxo de calor prescrita (\tilde{HF}), enquanto as variáveis dependentes são o grau de transparência do gelo (\tilde{GT}) e a produção diária de gelo (\tilde{PD}). A Tabela 5 e a Tabela 6 resumam os resultados da análise fatorial tanto para os experimentos com temperatura como com fluxo prescrita.

Tabela 5 – Projeto Fatorial dos experimentos com temperatura prescrita

\tilde{R}	\tilde{OD}	\tilde{T}	\tilde{GT}	\tilde{PD}
-1	1,000	-1	-0,949	0,894
1	0,976	-1	-0,128	0,836
-1	-0,634	-1	-0,692	0,978
1	-0,780	-1	-0,282	1,000
-1	0,683	0	-1,000	-0,137
1	0,927	0	-0,231	-0,050
-1	-1,000	0	-0,385	-0,003
1	-0,732	0	-0,077	0,028
-1	0,829	1	0,487	-0,847
1	0,927	1	0,744	-0,997
-1	-0,634	1	0,385	-0,930

Tabela 6 – Projeto Fatorial dos experimentos com fluxo prescrita

\tilde{R}	\tilde{OD}	\tilde{HF}	\tilde{GT}	\tilde{PD}
-1	0,833	1	-0,125	0,913
1	1,000	1	0,063	0,787
-1	-0,976	1	-0,625	0,726
1	-0,905	1	-0,813	1,000
-1	0,738	0,238	-0,688	0,282
1	0,762	0,238	0,125	0,379
-1	-0,952	0,238	-1,000	0,337
1	-1,000	0,238	-0,125	0,379
-1	0,762	-1	0,375	-1,000
1	0,810	-1	1,000	-0,952
-1	-0,929	-1	0,000	-0,915

Com base em tais resultados, é possível ajustar os dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados para obter 12 coeficientes que representam a importância de cada fator no grau de transparência do gelo, e outros 12 que representam a importância na taxa de

produção de gelo. Os fatores envolvidos nesta análise incluem os termos linear, cruzado e quadrático, como segue:

$$\begin{aligned} \widetilde{GT} = & a_0 + a_1\widetilde{R} + a_2\widetilde{OD} + a_3\widetilde{R} \cdot \widetilde{OD} + a_4\widetilde{T} + a_5\widetilde{R} \cdot \widetilde{T} \\ & + a_6\widetilde{OD} \cdot \widetilde{T} + a_7\widetilde{R} \cdot \widetilde{OD} \cdot \widetilde{T} + a_8\widetilde{T}^2 + a_9\widetilde{R} \cdot \widetilde{T}^2 \\ & + a_{10}\widetilde{OD} \cdot \widetilde{T}^2 + a_{11}\widetilde{R} \cdot \widetilde{OD} \cdot \widetilde{T}^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{PD} = & b_0 + b_1\widetilde{R} + b_2\widetilde{OD} + b_3\widetilde{R} \cdot \widetilde{OD} + b_4\widetilde{T} + b_5\widetilde{R} \cdot \widetilde{T} \\ & + b_6\widetilde{OD} \cdot \widetilde{T} + b_7\widetilde{R} \cdot \widetilde{OD} \cdot \widetilde{T} + b_8\widetilde{T}^2 + b_9\widetilde{R} \cdot \widetilde{T}^2 \\ & + b_{10}\widetilde{OD} \cdot \widetilde{T}^2 + b_{11}\widetilde{R} \cdot \widetilde{OD} \cdot \widetilde{T}^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Para a condição de fluxo de calor, as equações acima possuem o mesmo número de coeficientes e fatores envolvidos, apenas trocando a variável temperatura (\widetilde{T}) por fluxo de calor (\widetilde{HF}). A Figura 4.29 mostra o efeito de cada parâmetro no grau de transparência do gelo e na produção diária para o caso de temperatura prescrita.

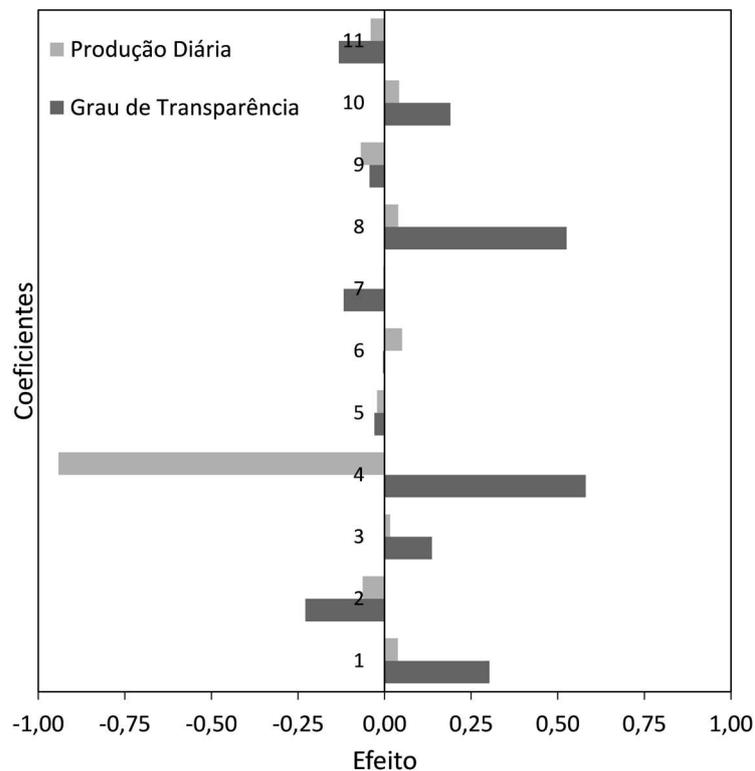


Figura 4.29 – Efeito dos parâmetros no grau de transparência e na produção diária nos testes com temperatura prescrita

Os parâmetros lineares têm um significado físico direto quando se trata de avaliar a clareza do gelo. O aumento da agitação mostra um impacto positivo no grau de transparência, enquanto o aumento do oxigênio dissolvido na água tem um impacto negativo devido à maior concentração de bolhas no interior do gelo. A temperatura mostrou-se o fator mais importante para aumentar a transparência do gelo, o que reflete no termo de segunda ordem.

O efeito linear da temperatura pode ser explicado uma vez que aumento desta variável reduz a taxa de crescimento do gelo e, portanto, produz amostras de gelo com menos bolhas. O efeito quadrático, por sua vez, pode ser explicado pelo fato do aumento no grau de transparência do gelo ser muito mais significativo na faixa entre -8°C e -4°C do que na faixa entre -12°C e -8°C . Temperaturas abaixo de -12°C tem nenhum impacto perceptível na transparência das amostras, enquanto variar entre -4°C e o ponto de congelamento (0°C) pode melhorar significativamente a qualidade.

Em relação aos termos cruzados de primeira ordem $\tilde{R} \cdot \tilde{T}$ e $\tilde{O}\tilde{D} \cdot \tilde{T}$, eles não possuem relevância estatística. No entanto, o outro termo cruzado ($\tilde{R} \cdot \tilde{O}\tilde{D}$) mostrou-se importante e está relacionado ao efeito da agitação junto ao oxigênio dissolvido. Isso significa que o fator que envolve agitação tem menos efeito em água com altos níveis de oxigênio dissolvido. Já em condições sem agitação e níveis mais baixos de oxigênio, o grau de transparência do gelo diminui devido à ressolubilização da água.

O termo cruzado triplo é o efeito combinado dos três parâmetros que, segundo a análise, podem rebaixar as notas dependendo da condição em que a maior parte da água é submetida. Por fim, os termos cruzados com o efeito quadrático da temperatura, possuem um significado físico complexo e sua influência foi considerada apenas para o ajuste da curva.

Analisando o efeito dos parâmetros sobre a taxa de produção, pode-se observar que o efeito linear da temperatura é o fator predominante sobre os demais. Esse resultado era esperado, pois o aumento da temperatura da base produz gelo lentamente e, portanto, reduz a taxa de produção diária. Para a condição de contorno de fluxo prescrito, os coeficientes ajustados tanto para grau de transparência quanto produção diária são representados na Figura 4.30.

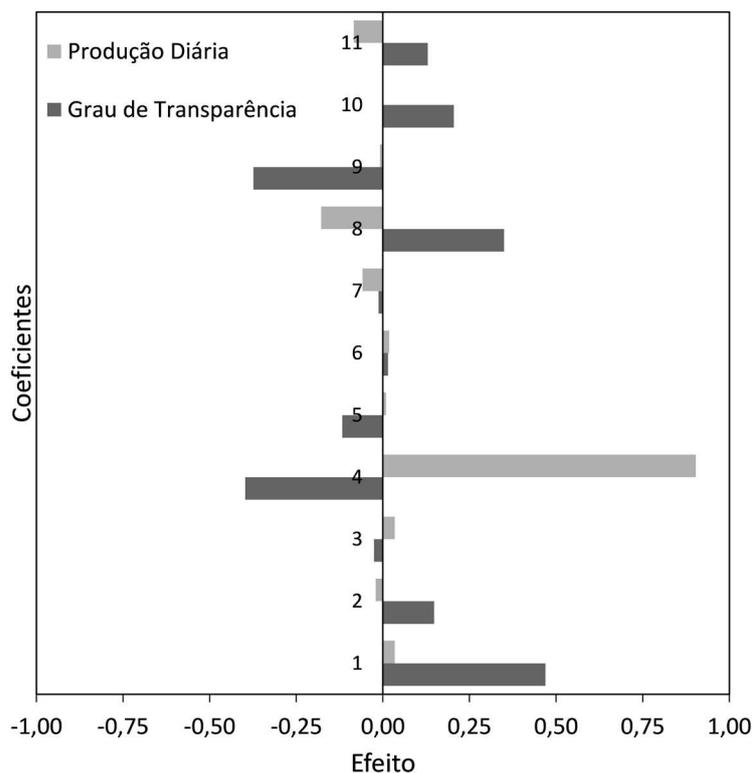


Figura 4.30 – Efeito dos parâmetros no grau de transparência e na produção diária nos testes com fluxo prescrito

A interpretação dos fatores é semelhante ao primeiro caso, mas com algumas observações importantes a serem destacadas. O efeito linear da agitação foi intensificado porque a maioria das condições avaliadas com fluxo de calor prescrito teve resultados piores do que com temperatura prescrita. Desta forma, a agitação teve mais importância no aumento do grau de transparência.

O nível de oxigênio dissolvido teve um impacto positivo na transparência principalmente devido ao grau de super-resfriamento. Uma vez que concentrações maiores de ar dissolvido eram condições favoráveis para deflagrar a nucleação do gelo, graus menores de super-resfriamento ocorreram e, conseqüentemente, menos dendritas se formaram. Dessa forma, graus de transparência maiores foram detectados. Os efeitos do fluxo de calor, diferentes dos valores de temperatura, mostraram um impacto negativo na qualidade, pois fluxos maiores resultaram em velocidades de solidificação mais elevadas.

Seguindo o mesmo comportamento do caso de temperatura prescrita, o efeito linear é o principal fator na taxa de produção. O termo quadrático que apareceu nesta análise resultou da escolha dos níveis de fluxo de calor. Os valores utilizados nos experimentos foram

baseados em tempos de solidificação semelhantes quando comparados ao modelo de Stefan com temperatura prescrita, e as condições escolhidas não foram espaçadas uniformemente.

4.2.2 Compromisso entre qualidade e quantidade

Com todos os coeficientes calculados, uma superfície de resposta pode ser gerada para cada caso a fim de avaliar o compromisso entre quantidade e qualidade do gelo produzido. A Figura 4.31 e a Figura 4.32 mostram as superfícies de resposta para a temperatura prescrita e para a condição de fluxo prescrita, respectivamente. É visível que, para a mesma taxa de produção e mesma condição de teste (NRT, NRB, WRT ou WRB), os resultados foram melhores usando a configuração de temperatura prescrita. Como a configuração do fluxo de calor exigia uma redução lenta e gradual da temperatura do sistema para controlar o fluxo de calor, altos graus de super-resfriamento foram alcançados e a transparência das amostras foi fortemente afetada.

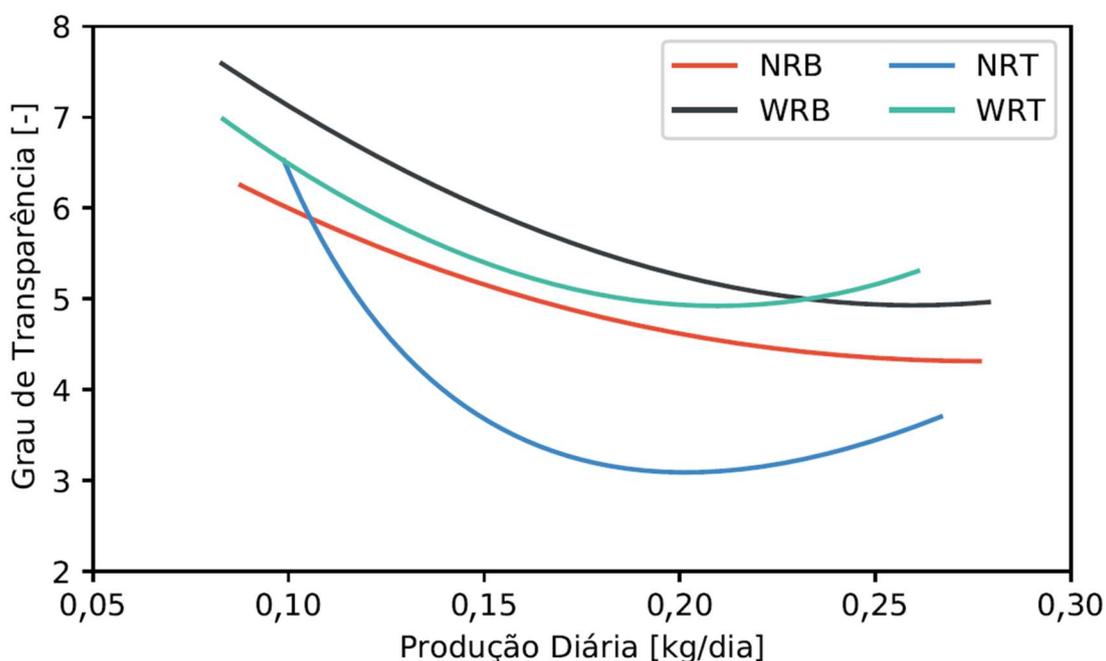


Figura 4.31 – Superfície de resposta nas condições de temperatura prescrita

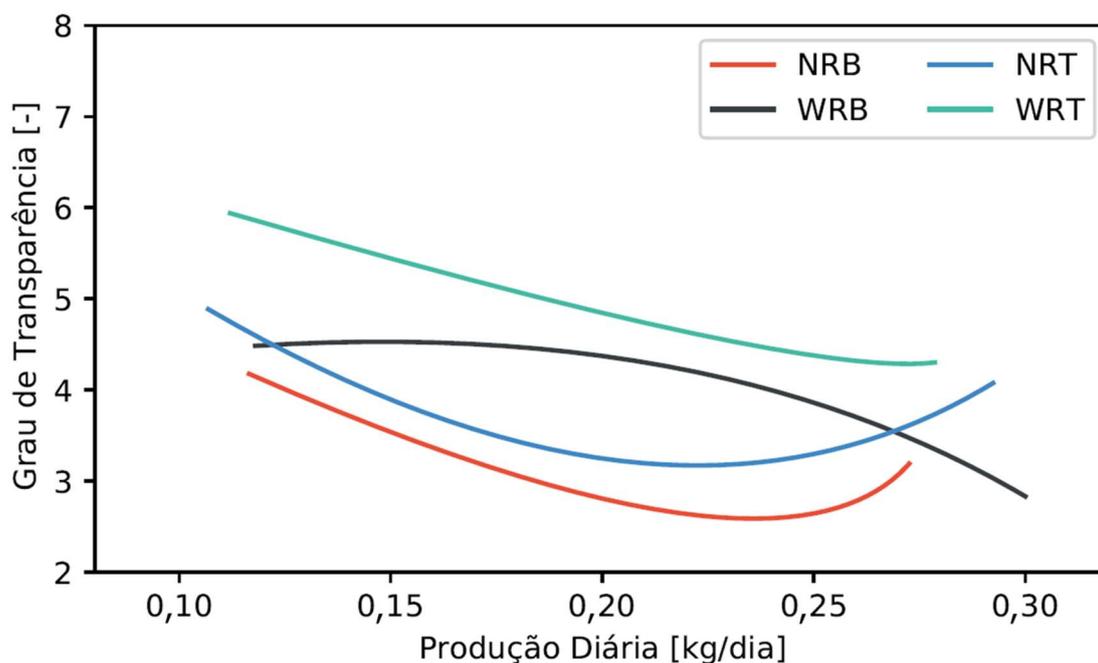


Figura 4.32 – Superfície de resposta nas condições de fluxo prescrito

Visto que a superfície de resposta para fluxo prescrito apresentou resultados inferiores em relação à outra condição de contorno, é prudente avaliar o custo-benefício na produção de gelo transparente apenas para o caso com temperatura prescrita, dado que a produção diária de ambos é similar. Ao avaliar as 4 curvas para o melhor caso, percebe-se a importância do uso da agitação para melhorar a qualidade sem prejuízos na produção diária.

Nota-se também duas regiões distintas: uma de alta produção (à direita) e qualidade intermediária, e outra (à esquerda) de baixa produção e alta qualidade. Vale ressaltar que não é possível inferir o mesmo sobre ambas as regiões ao extrapolar os polinômios. Isso porque outros fatores podem estar associados, além de possíveis não-linearidades em relação à nucleação do gelo e ao nível de agitação.

Tendo em vista que as superfícies de resposta foram obtidas a partir de configurações fixadas, algumas estratégias diferentes das abordadas na matriz de teste do estudo foram propostas com a finalidade de incrementar a qualidade para uma mesma taxa de produção.

4.3 ESTRATÉGIAS PARA PRODUZIR GELO TRANSPARENTE

Para produzir um gelo de qualidade superior com o mesmo tempo de congelamento, foram feitos 3 testes com diferentes abordagens. A primeira estratégia foi abaixar a temperatura até o início do processo de congelamento, depois elevar a temperatura para -

2,5°C. Após 3 horas de solidificação, o sistema de agitação foi ligado e a temperatura diminuída para -6,5°C. A Figura 4.33 mostra o resultado deste experimento.

Pode-se observar que a primeira metade da amostra estava completamente translúcida devido à alta temperatura do sistema (-2,5°C), fazendo com que a taxa de crescimento do gelo fosse muito lenta, favorecendo uma condição adequada para expelir as bolhas. Após 3 horas, com a interferência do sistema de balanço e a maior taxa de crescimento do gelo, as bolhas ficaram presas pela frente de gelo e a mesma aparência dos testes com agitação foi observada. O grau de transparência foi de 6,1 e a produção diária foi de 0,11 kg/dia.

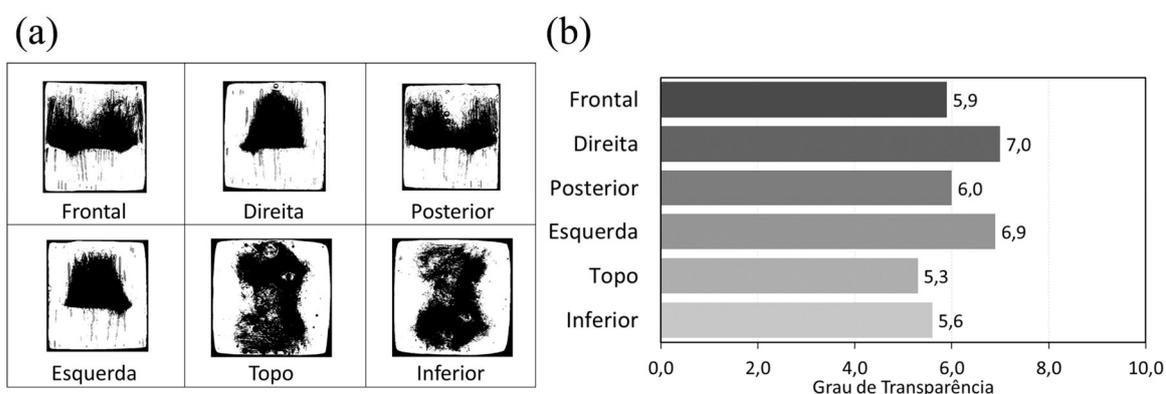


Figura 4.33 – Faces binarizadas do teste NRT-2.5/WRT-6.5 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-2.5/WRT-6.5 (b)

A segunda estratégia foi seguir a mesma lógica para iniciar o processo de congelamento, mas agora elevando a temperatura para -3,5°C. Após 3 horas de solidificação, a temperatura foi reduzida para -5,5°C e o sistema de agitação foi usado apenas por 5 minutos. Essa rotina liga/desliga do motor de passo foi repetida a cada 1 h até o final do teste. A Figura 4.34 mostra o resultado deste experimento. Neste ensaio, as bolhas começaram a aparecer antes da primeira metade do teste e o movimento de balanço não foi capaz de impedir a captura das bolhas. É visível a estratificação causada pela rotina durante a segunda metade do experimento. O grau de transparência foi de 4,8 e a taxa de produção foi de 0,11 kg/dia.

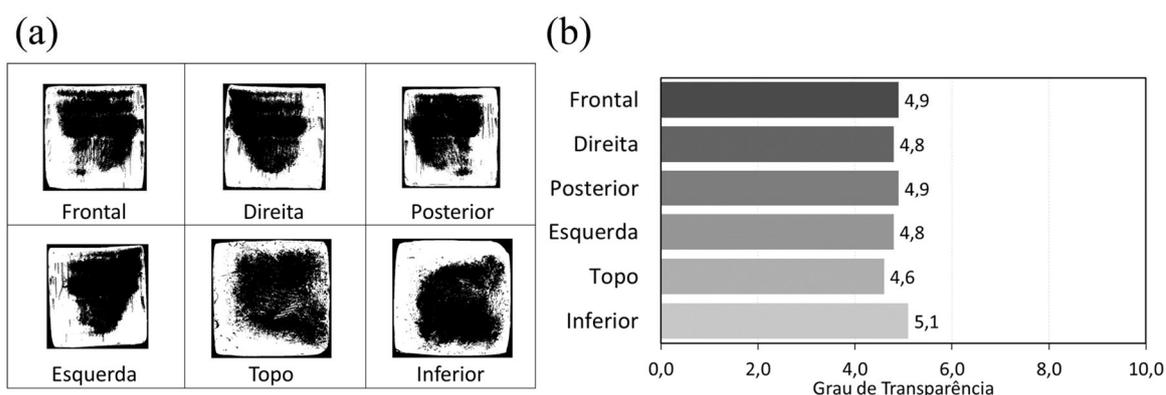


Figura 4.34 – Faces binarizadas do teste NRT-3.5/NRT-5.5 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do teste NRT-3.5/NRT-5.5 (b)

A terceira estratégia seguiu a mesma ideia de iniciar o congelamento e depois elevar a temperatura para -4°C . A água foi previamente fervida e o sistema de balanço não foi utilizado. Esta condição é semelhante a do teste ilustrado na Figura 4.10, com a diferença que, desta vez, a nucleação do gelo teve que ser forçada abaixando-se a temperatura devido ao menor nível de oxigênio dissolvido em comparação com o teste anterior. A Figura 4.35 mostra o resultado deste experimento. Apesar de ambos os testes terem sido feitos com água previamente fervida, a diferença do oxigênio dissolvido (2,8 mg/L no teste anterior e 1,5 mg/L neste novo teste) foi responsável por aumentar a nota média de 6,3 para 8,8, com a mesma taxa de produção de 0,09 kg/dia para ambos os testes.

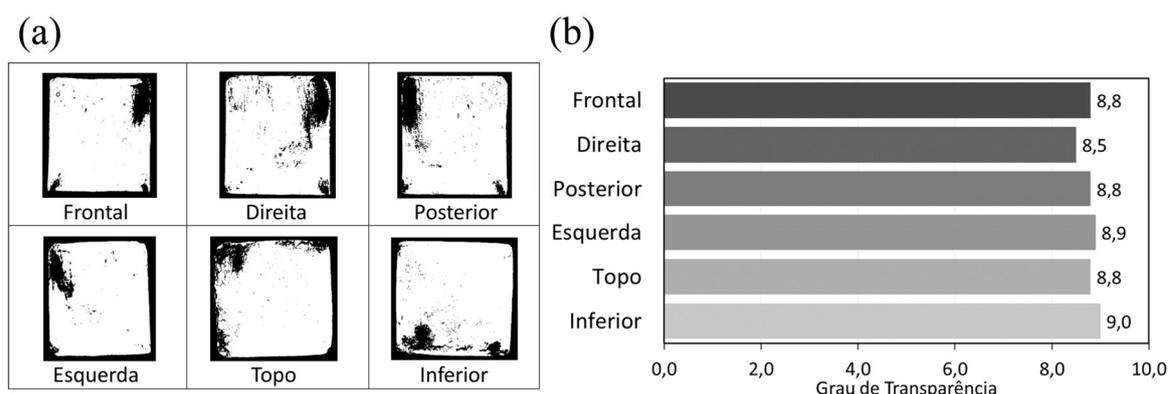


Figura 4.35 – Faces binarizadas do 2º teste NRB-4.0 (a) e o grau de transparência de cada face do gelo do 2º teste NRB-4.0 (b)

4.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Os testes com temperatura prescrita se mostraram melhores em termos de grau de transparência do que os testes com fluxo prescrita. Isso porque todos os experimentos com

a segunda condição de contorno foram submetidos a uma redução lenta e gradual da temperatura para manter o fluxo de calor constante durante o processo, o que possibilitou um maior super-resfriamento da água e mais dendritas de gelo presentes na estrutura.

A partir dos valores obtidos para o grau de transparência e produção diária, realizou-se um método estatístico com o intuito de avaliar o efeito de cada parâmetro-chave na produção de gelo transparente. A velocidade de congelamento mostrou-se ser o principal fator para ambas as condições de contorno, resultado esperado com base na literatura, uma vez que o avanço lento da interface permite com que as bolhas formadas escapem além de dificultar o desenvolvimento do perfil de supersaturação de ar.

A agitação da água, por sua vez, tem um efeito positivo no grau de transparência, tendo mais relevância em condições de produção mais rápidas em função da quebra dessa condição metaestável de supersaturação de ar. A concentração de ar apresentou um efeito negativo na transparência, uma vez que a maior concentração de gás favorece o surgimento de bolhas. Todavia, no caso específico de fluxo prescrito, quantidades elevadas de gás dissolvido facilitaram a nucleação heterogênea da fase sólida, o que provocou um menor super-resfriamento e, por consequência, uma melhora na qualidade em comparação aos resultados com pouco ar dissolvido. A produção diária de gelo, por sua vez, teve maior influência da velocidade de congelamento, conforme esperado, enquanto os outros parâmetros avaliados tiveram pouca relevância na massa produzida.

Com os efeitos dos parâmetros-chave computados, foi possível interpolar as curvas para obter as superfícies de resposta das condições de temperatura prescrita e de fluxo prescrito. Uma vez que a primeira condição se mostrou melhor para produzir um gelo com mais transparência, apenas essa configuração foi utilizada para análise de custo-benefício. Observou-se que, apesar do incremento da qualidade para uma mesma produção com o uso da agitação e com regiões de média qualidade e altas produções, algumas estratégias poderiam ser implementadas para otimizar a produção.

Nesse âmbito, 3 estratégias embasadas nos parâmetros-chave foram avaliadas. A primeira consistiu em utilizar velocidades de congelamento diferentes e o uso da agitação apenas na metade do processo. A segunda se baseou na mesma ideia, porém com o sistema de agitação ligado de forma intermitente e por um curto período. A última não teve uso da agitação, porém foi utilizado água fervida e uma estratégia para facilitar a nucleação do gelo e elevar a temperatura do Peltier para reduzir a velocidade de congelamento. Com isso, foi

possível produzir um gelo de alto grau de transparência com a mesma taxa de produção obtida no teste análogo do estudo experimental.

5. CONCLUSÕES

5.1.1 Síntese da dissertação

O presente trabalho teve como objetivo propor os parâmetros-chave na produção de gelo transparente. Para isso, uma revisão bibliográfica foi feita para identificá-los na literatura científica e, a partir de uma avaliação experimental, foi possível correlacionar os resultados com o intuito de quantificar os efeitos de cada fator e encontrar o melhor custo-benefício entre produção diária e qualidade do gelo.

Na investigação dos parâmetros-chave na literatura, foram identificados 4 fatores: velocidade de congelamento, concentração de ar na água, grau de super-resfriamento e agitação da água. A velocidade de congelamento, regida pela condição de contorno prescrita na base do gelo (temperatura ou fluxo), impacta diretamente na transparência do gelo em função do aprisionamento das bolhas pela interface móvel.

Já a concentração de ar na água interfere no padrão de nucleação das bolhas de gás na água. Isso porque a diferença de solubilidade entre as fases sólida e líquida faz com que haja uma difusão de soluto, ou gás dissolvido, do gelo para a água, o que favorece o desenvolvimento de um perfil de supersaturação de gás. Quanto mais rápido essa supersaturação atingir um valor crítico, mais bolhas irão nuclear e prejudicar a qualidade da estrutura. Tendo em vista que esse fenômeno possui um caráter metaestável no domínio da água, o fator da agitação atua como uma estratégia para quebrar a metaestabilidade e impedir o crescimento dessa camada limite difusiva.

O último parâmetro investigado foi o grau de super-resfriamento da água, o qual não possui uma influência na positiva na transparência, visto que o congelamento a temperaturas inferiores ao ponto de solidificação apenas favorece a solidificação dendrítica do gelo. Essa estrutura em formato de ramificações é formada de maneira abrupta no processo e obstrui a passagem de luz, o que deixa o gelo com uma baixa qualidade em vista do aspecto fosco das dendritas.

Para avaliar experimentalmente todos esses fatores, um aparato foi construído e um método para quantificar a qualidade do gelo foi proposto. O grau de super-resfriamento não foi possível ajustar por ser uma variável complexa de controlar e por depender da não-linearidade da nucleação do cristal de gelo. No entanto, a velocidade de congelamento para ambas as condições de contorno foi controlada através do módulo Peltier, a concentração de

ar foi controlada a partir da fervura da água (ou não) antes de cada teste e avaliada através da medição de oxigênio dissolvido. Por fim, a agitação da água para foi controlada pelo motor de passo do sistema de balanço projetado.

Uma matriz de teste com 24 experimentos foi proposta para avaliar os efeitos de cada parâmetro. Foram feitos 12 experimentos com temperatura prescrita e outros 12 com fluxo prescrito, sendo que para cada condição de contorno foi avaliado 2 níveis de concentração de ar dissolvido (água fervida e água natural), 2 níveis de agitação (sistema de balanço ligado e desligado) e 3 velocidades de congelamento. As velocidades foram escolhidas de forma que os tempos de congelamento fossem análogos entre testes de temperatura e fluxo de calor de mesmo nível.

Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar que a condição de temperatura prescrita se mostrou melhor para produzir um gelo de melhor qualidade. A agitação mostrou-se uma estratégia válida para melhorar a transparência, tendo mais relevância em condições piores de qualidade do gelo, como o caso dos experimentos com fluxo prescrito. A menor concentração de ar dissolvido também se mostrou benéfica para a qualidade, com a ressalva nos experimentos com fluxo prescrito, nos quais a ausência de gás dissolvido dificultou a nucleação, o que permitiu um maior grau de super-resfriamento e a posterior solidificação dendrítica. Em relação a produção diária, todos os experimentos apontaram que a velocidade de congelamento é o principal fator e que a baixa produção diária é necessária para produzir amostras de qualidade superior.

A análise de custo-benefício feita através das superfícies de resposta gerada mostrou que as condições de temperatura prescrita são superiores em uma ampla faixa de trabalho, além de que o uso da agitação é uma condição de suma importância para incrementar a produção diária sem grandes perdas de transparência. A partir dessas constatações, foram propostas algumas estratégias novas para produzir amostras de gelo transparente. Observou-se que um nível baixo de ar dissolvido, aliado com uma nucleação do gelo forçada pelo abaixamento da temperatura e posterior regulação para manter uma velocidade de congelamento baixa, mostrou-se eficaz para produzir um gelo de qualidade muito superior às condições testadas anteriormente.

5.1.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- I. Avaliar a produção de gelo transparente em refrigeradores domésticos com as estratégias propostas neste trabalho;
- II. Realizar um estudo experimental com ênfase no efeito da amplitude, frequência e direção de agitação no grau de transparência do gelo.
- III. Estudar o efeito da variação da pressão ambiente na produção de gelo transparente.
- IV. Viabilizar a produção de gelo transparente de dimensões maiores em condições típicas de refrigeração.

6. REFERÊNCIAS

- AKIO, S. *et al.* Fundamental research on the supercooling phenomenon on heat transfer surfaces – investigation of an effect of characteristics of surface and cooling rate on a freezing temperature of supercooled water. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 33, n. 8, p. 1697-1709, 1990.
- ALEXIADES, V.; SOLOMON, A. D. **Mathematical modeling of melting and freezing processes**. Washington, DC: Taylor & Francis Group, 1993.
- AZUMA, N. *et al.* Impeding effect of air bubbles on normal grain growth of ice. **Journal of Structural Geology**, v. 42, p. 184-193, 2012.
- BARI, S. A.; HALLETT, J. Nucleation and growth of bubbles at ice-water interface. **Journal of Glaciology**, v. 13, n. 69, p. 489-520, 1974.
- BEJAN, A. **Advanced engineering thermodynamics**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- BERNO, G. M. **Estudo teórico-experimental da produção automática de gelo em refrigeradores domésticos**. 2020. 167 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://bu.ufsc.br/teses/PEMC2114-D.pdf>. Acesso em: 27 set. 2021.
- BIANCHI, M. V. A.; VISKANTA, R. Gas segregation during solidification processes. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, n. 9, p. 2035-2043, 1997.
- BIANCHI, M. V. A.; VISKANTA, R. The effect of air bubbles on the diffusion-controlled solidification of water and aqueous solutions of ammonium chloride. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 42, n. 6, p. 1097-1110, 1999.
- BOWERS, P. G. *et al.* Supersaturation limit for homogeneous nucleation of oxygen bubbles in water at elevated pressure: “Super – Henry’s Law”. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 23, p. 9632-9637, 1995.

- BRAGA, S. L.; MILÓN, J. J. Visualization of dendritic ice growth in supercooled water inside cylindrical capsules. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 13-14, p. 3694-3703, 2012.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. 2. ed. London: Oxford University Press, 1959.
- CARTE, A. E. Air bubbles in ice. **Proceedings of the Physical Society (1958-1967)**, v. 77, n. 3, p. 757-768, 1961.
- CHEN, S. L.; LEE, T. S. A study of supercooling phenomenon and freezing probability of water inside horizontal cylinders. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 41, n. 4-5, p. 769-783, 1998.
- EGOLF, P. W.; MANZ, H. Theory and modeling of phase change materials with and without mushy regions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 37, n. 18, p. 2917-2924, 1994.
- EPSTEIN, P. S.; PLESSET, M. S. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 11, p. 1505-1509, 1950.
- FAUCHEUX, M. *et al.* Influence of surface roughness on the supercooling degree: Case of selected water/ethanol solutions frozen on aluminium surfaces. **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 7, p. 1218-1224, 2006.
- FLETCHER, N. H. **The Chemical Physics of Ice**. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.
- GEGUZIN, Y. E.; DZUBA, A. S. Crystallization of a gas-saturated melt. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 337-344, 1981.
- GOSNEY, W. B. **Principles of refrigeration**. Cambridge: Cambridge University Press, 1982.
- HAMADA, Y. Development and characteristics of a method for self-contained ice production using cold outdoor air in winter. **Energy**, v. 68, p. 939-946, 2014.
- HERMES, C. J. L., *et al.* A semi-empirical correlation for the frost density. **International Journal of Refrigeration**, v. 46, p. 100-104, 2014.

- HOBBS, P.V. **Ice physics**. New York: Oxford University Press, 1974.
- HU, R. *et al.* Research status of supercooled water ice making: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, n. 118334, 2022.
- JACCARD, C. Apparatus for growing large monocrystals of ice with radial refining. **Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP**, v. 18, n. 5, p. 758-760, 1967.
- KNAKE, R. *et al.* Amperometric sensing in the gas-phase. **Analytica Chimica Acta**, v. 549, n. 1-2, p. 1-9, 2005.
- KOBAYASHI, T. On the habit of snow crystals artificially produced at low pressures. **Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II**, v. 36, n. 5, p. 193-208, 1958.
- KOLHE, S. I., *et al.* Design and fabrication of an ice cube making machine. **International Journal of Mechanical Engineering & Computer Applications**, v. 1, n. 3, p. 43-49, 2013.
- LAUDISE, R. A.; CARRUTHERS, J. R.; JACKSON, K. A. Crystal Growth. **Annual Review of Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 253-288, 1971.
- LIPP, G. *et al.* Investigation of the behavior of dissolved gases during freezing. **Cryobiology**, v. 24, n. 6, p. 489-503, 1987.
- LOCK, G. S. H. **The growth and decay of ice**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- MAENO, N. Air bubble formation in ice crystals. **Physics of Snow and Ice: proceedings**, v. 1, n. 1, p. 207-218, 1967.
- MERSMANN, A., BARTOSCH, K. How to predict the metastable zone width. **Journal of Crystal Growth**, v. 183, n. 1-2, p. 240-250, 1998.
- MISHCHUK, N. A. The effect of water cooling conditions on the mechanisms of porous ice formation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 165, n. 120612, 2021.
- MURA, E.; DING, Y. Nucleation of melt: From fundamentals to dispersed systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 102361, 2021.
- MURAKAMI, K.; NAKAJIMA, H. Formation of pores during unidirectional solidification of

- water containing carbon dioxide. **Materials transactions**, v. 43, n. 10, p. 2582-2588, 2002.
- NAKAYA, U. **Snow Crystals: Natural and Artificial**. Cambridge: Harvard University Press, 1954.
- OTSU, N. A threshold selection method from gray-level histograms. **IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics**, v. 9, n. 1, p. 62-66, 1979.
- ÖZISIK, M. N. **Heat conduction**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993.
- PIUCCO, R. O. **Análise teórico-experimental da formação de geada em refrigeradores domésticos**. Florianópolis, 2008. xi, 110 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PEMC1098-D.pdf>
- POHL, R. G. Solute redistribution by recrystallization. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 9, p. 1170-1178, 1954.
- REIF-ACHERMAN, S. The early ice making systems in the nineteenth century. **International Journal of Refrigeration**, v. 35, n. 5, p. 1224-1252, 2012.
- REIF-ACHERMAN, S. Domestic ice-making machines 1830-1930. In: GAVROGLU, K. **History of artificial cold, scientific, technological and cultural issues**. Dordrecht: Springer, 2014. v. 299, cap. 8, p. 135-170.
- SEBRAE. Produtos e Serviços Demandados para Produtores de Gelo. **Copa 2014**, 23 out. 2013. Disponível em: <https://respostas.sebrae.com.br/produtos-e-servicos-demandados-para-produtores-de-gelo>. Acesso em: 11 jun. 2022.
- TILLER, W. A. *et al.* The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 4, p. 428-437, 1953.
- WONDRICH, D.; ROTHBAUM, N. **The Oxford Companion to spirits and cocktails**. New York: Oxford University Press, 2022.
- WEI, P. S. *et al.* Shape of a pore trapped in solid during solidification. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 43, n. 2, p. 263-280, 2000.

WESTPHALEN, D., *et al.* **Energy Savings Potential for Commercial Refrigeration**. U.S. Department of Energy, Building Equipment Division Office of Building Technologies, Washington – DC, 1996.

WILCOX, W. R.; KUO, V. H. S. Gas bubble nucleation during crystallization. **Journal of Crystal Growth**, v. 19, n. 4, p. 221-228, 1973.

YOON, J. I. *et al.* Experimental study on freezing of water with supercooled region in a horizontal cylinder. **Applied Thermal Engineering**, v. 21, n. 6, p. 657-668, 2001.

YOSHIMURA, K. *et al.* Growth of spherical and cylindrical oxygen bubbles at an ice-water interface. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2108-2115, 2008.

7. APÊNDICE I – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados dos experimentos estão dispostos nas Figura 7.1 a Figura 7.27. Esses resultados são as fotografias tiradas de cada face do gelo dentro do aparato com iluminação controlada. Cada figura possui 6 fotos do gelo e as vistas estão na seguinte ordem: (a) Frontal; (b) Lateral Direita; (c) Posterior; (d) Lateral Esquerda; (e) Topo e (f) Inferior.

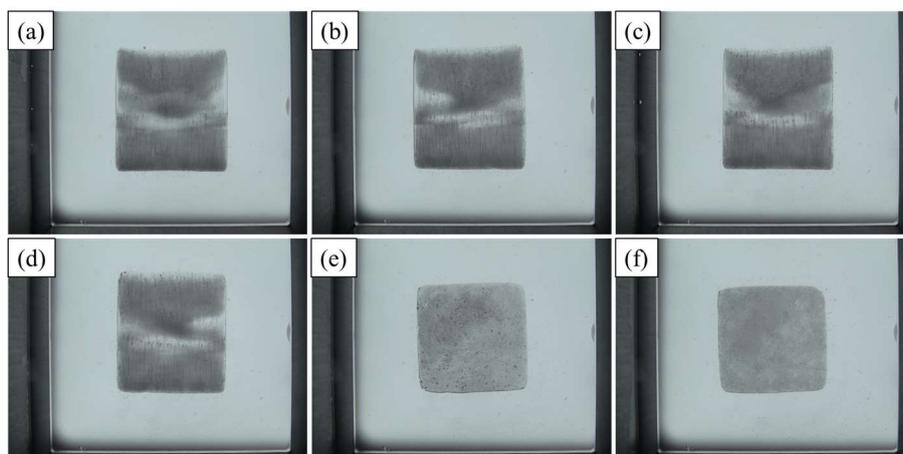


Figura 7.1 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-12

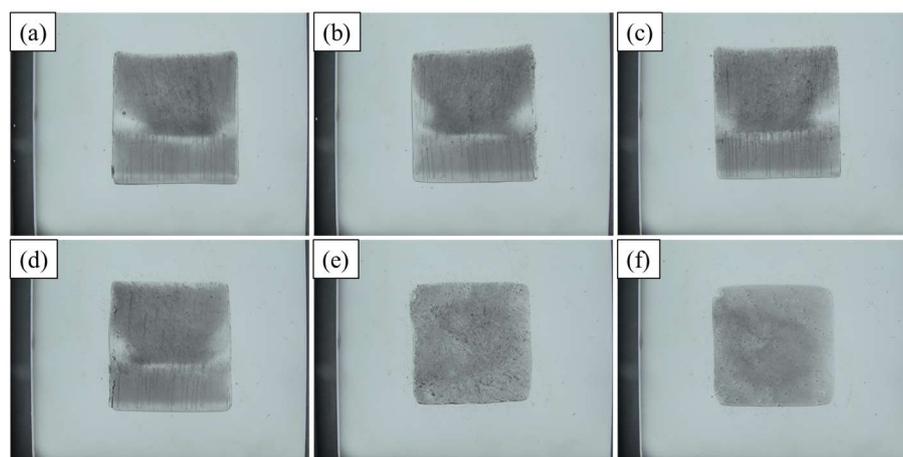


Figura 7.2 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-8,0

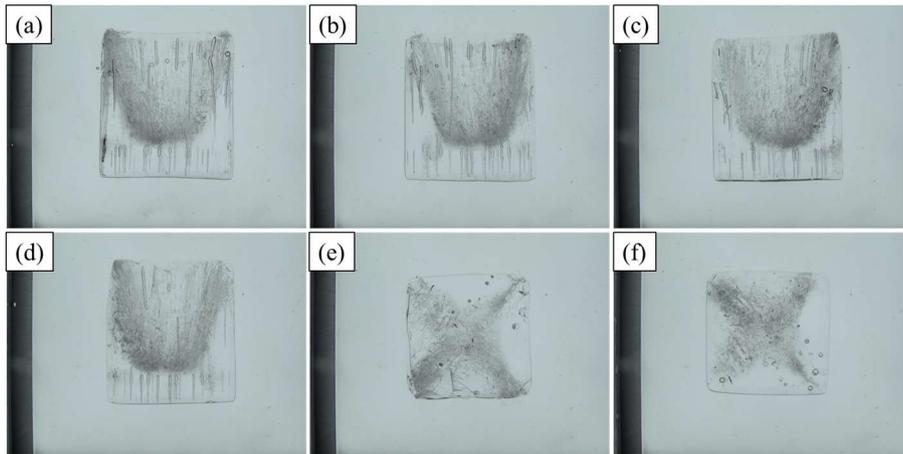


Figura 7.3 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-4,0

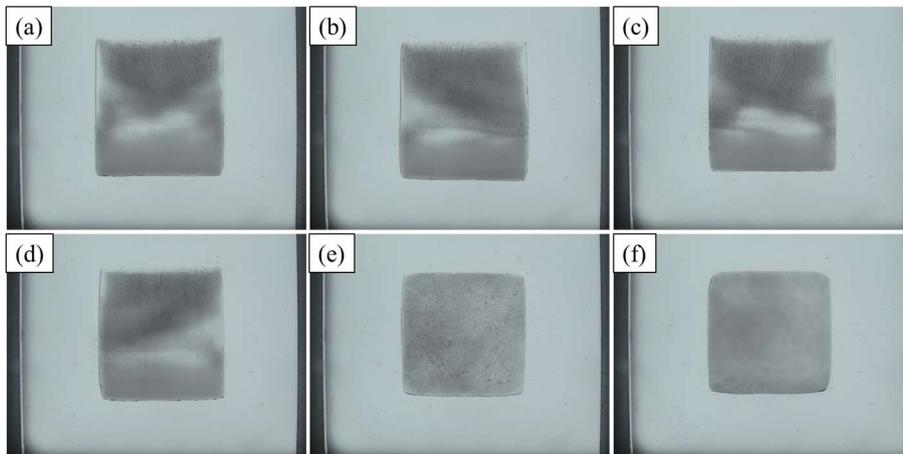


Figura 7.4 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB-12

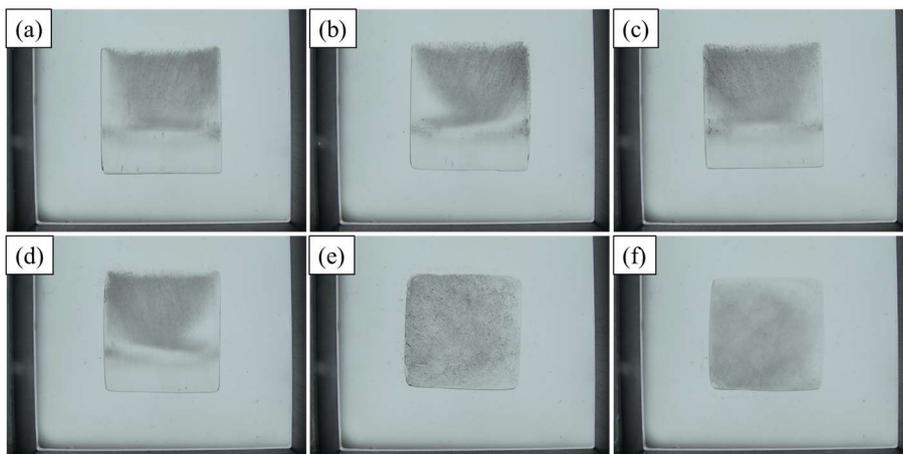


Figura 7.5 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB-8,0

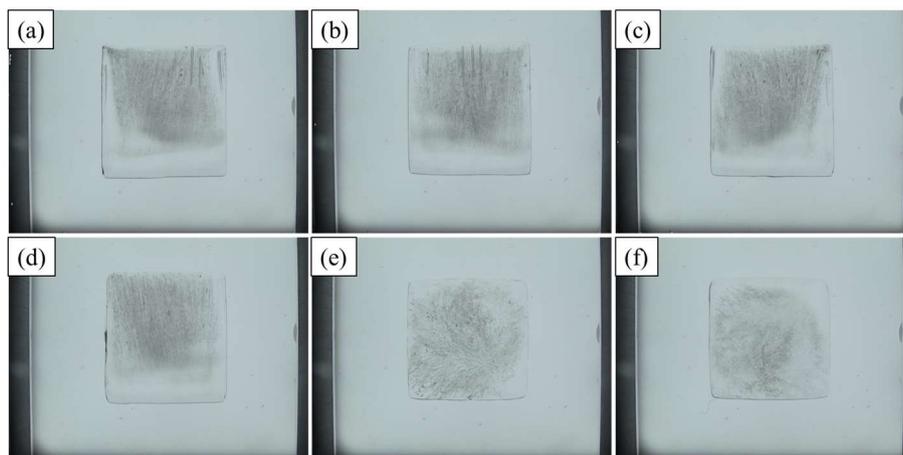


Figura 7.6 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB-4,0

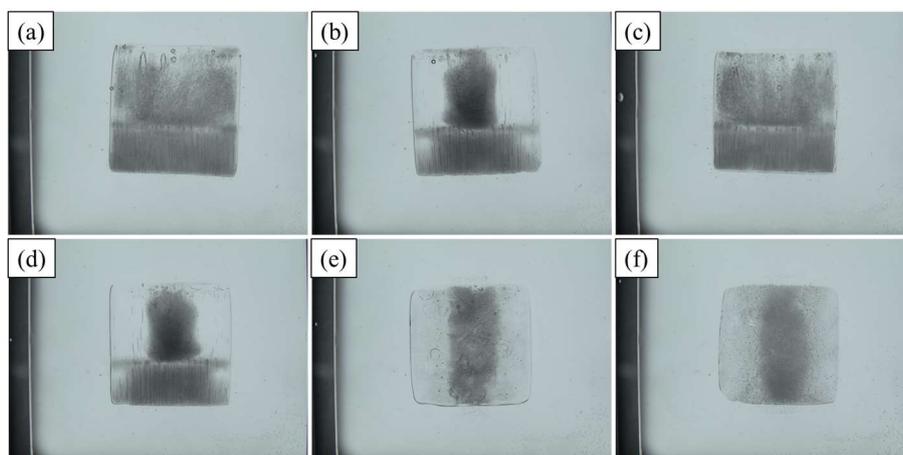


Figura 7.7 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT-12

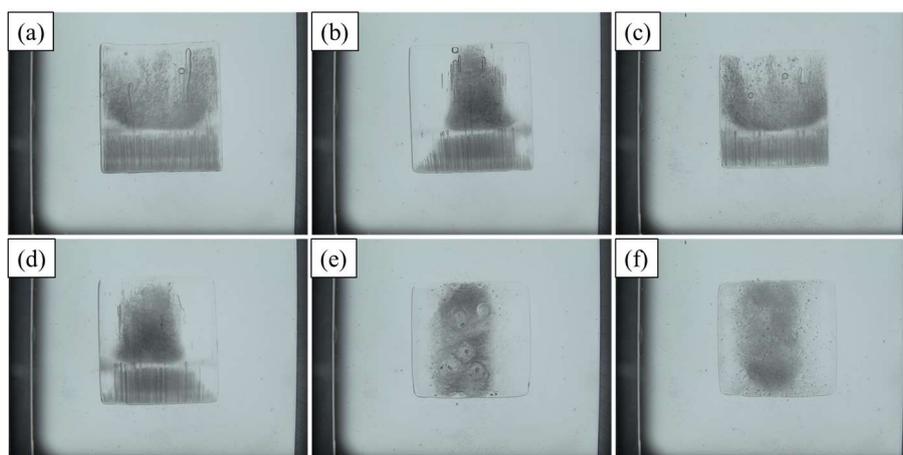


Figura 7.8 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT-8,0

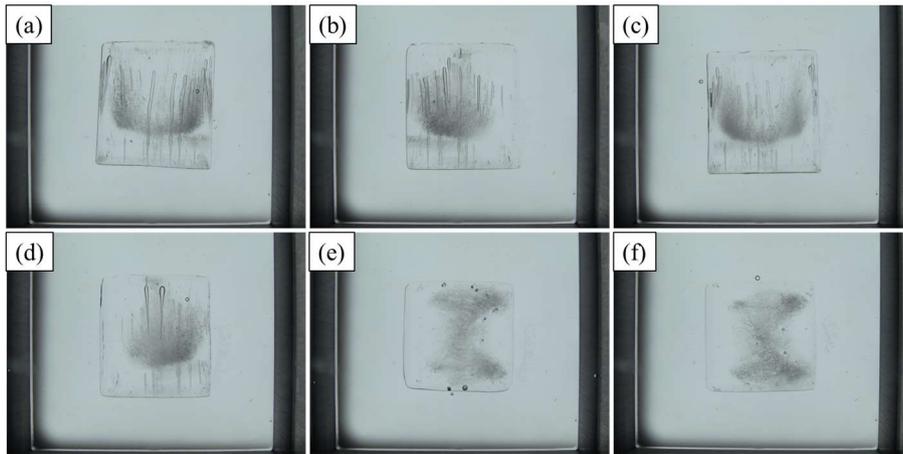


Figura 7.9 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT-4,0

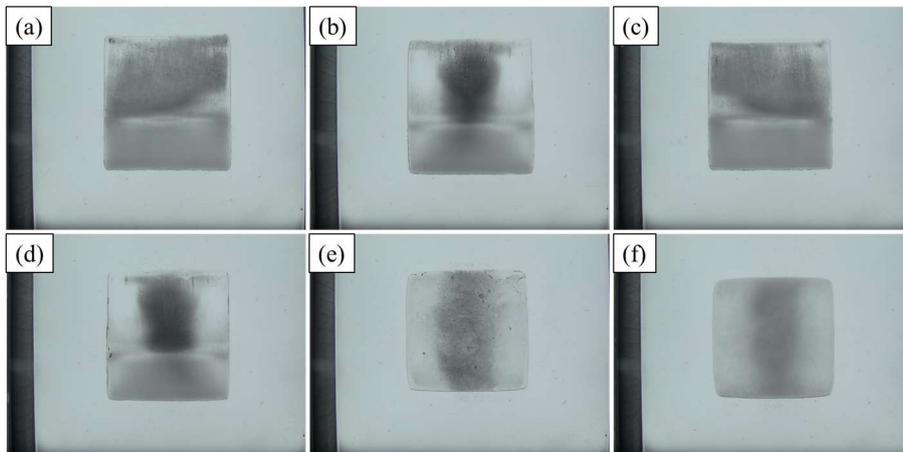


Figura 7.10 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB-12

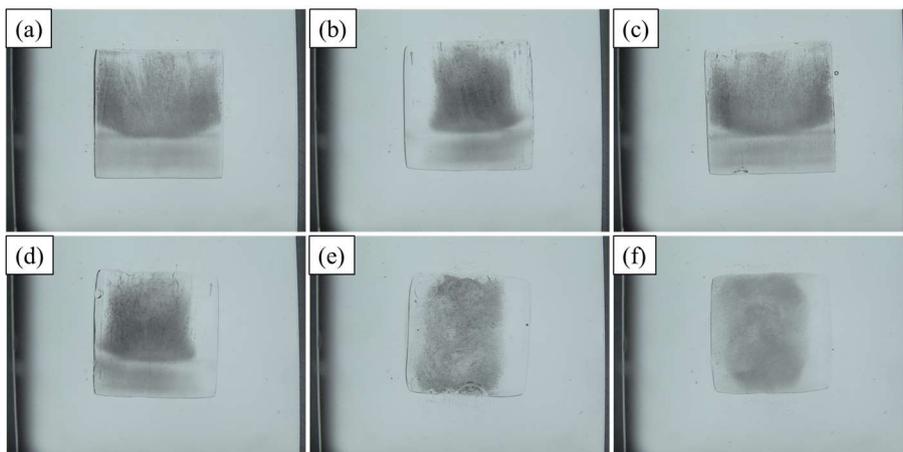


Figura 7.11 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB-8,0

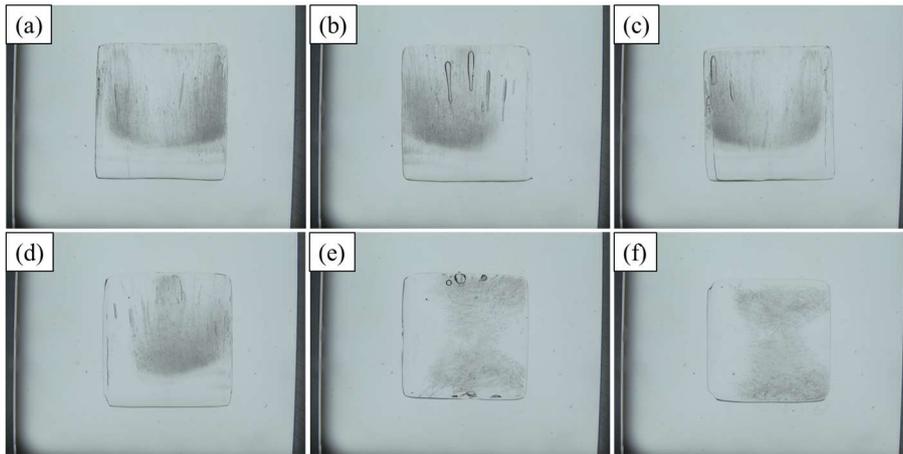


Figura 7.12 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB-4,0

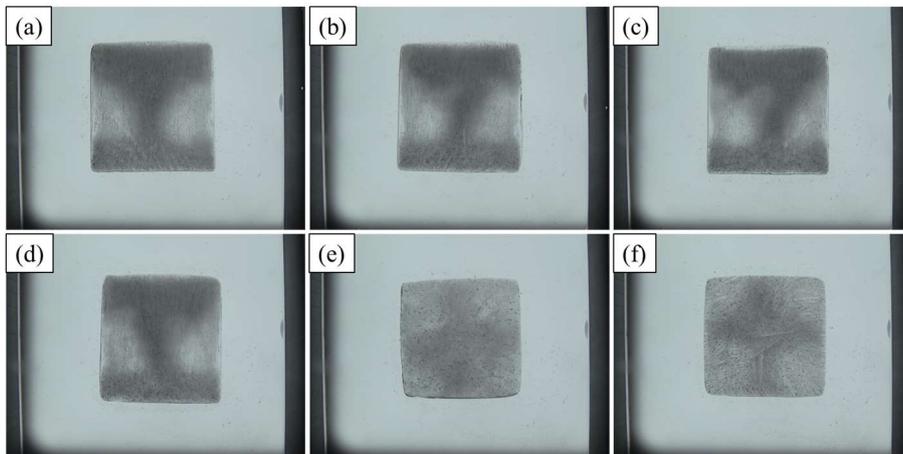


Figura 7.13 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT1700

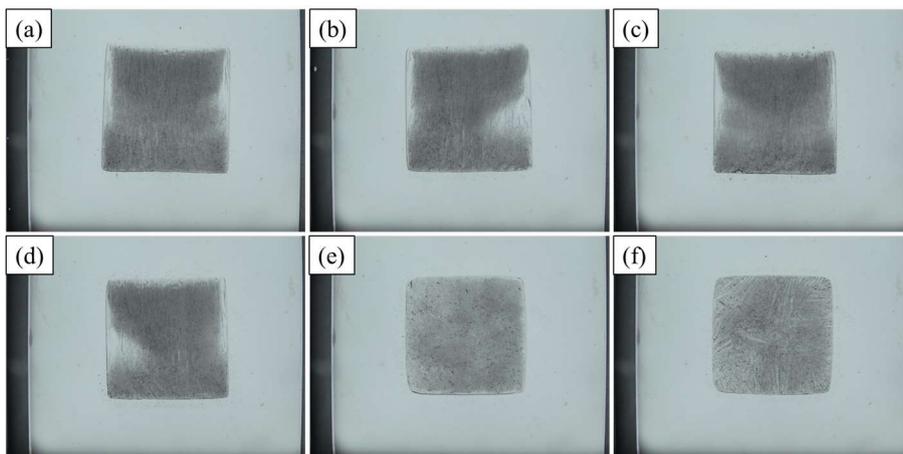


Figura 7.14 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT1300

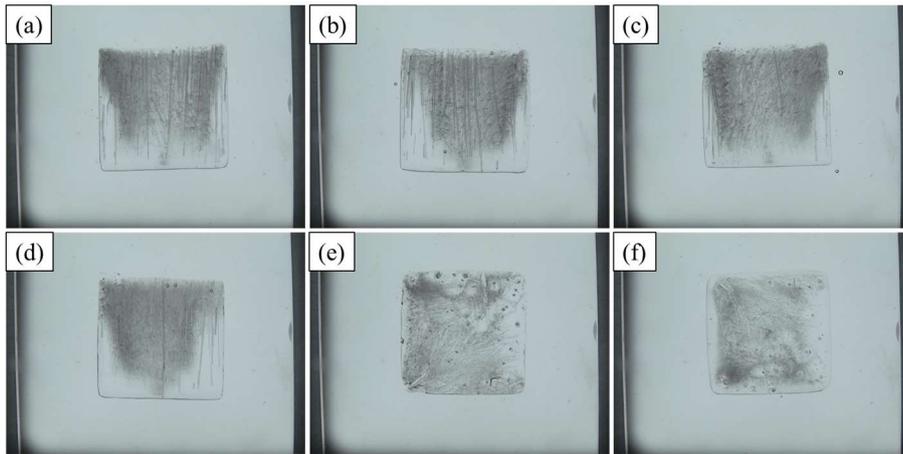


Figura 7.15 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT650

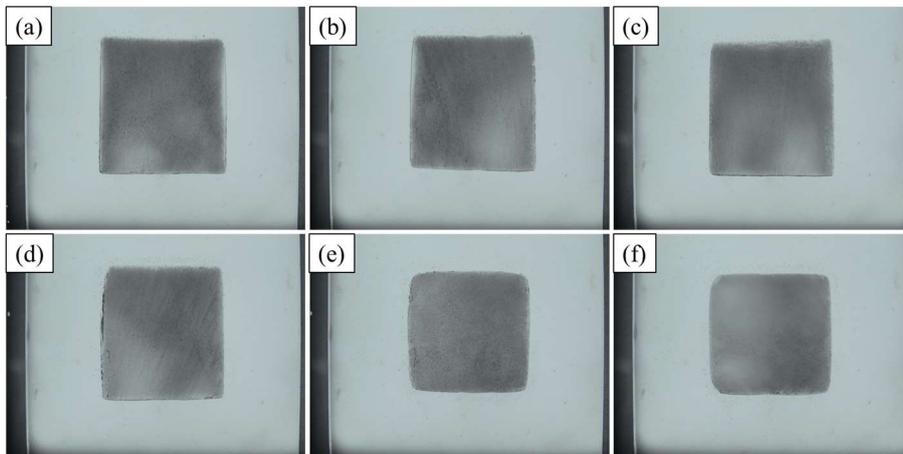


Figura 7.16 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB1700

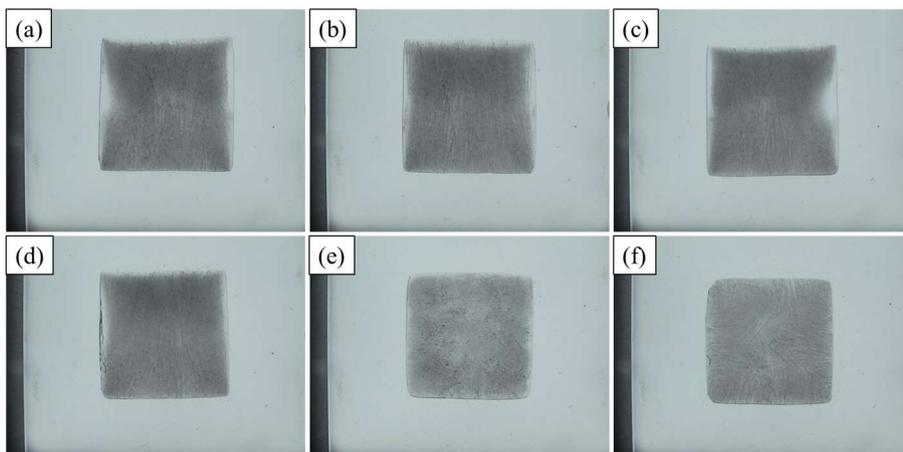


Figura 7.17 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB1300

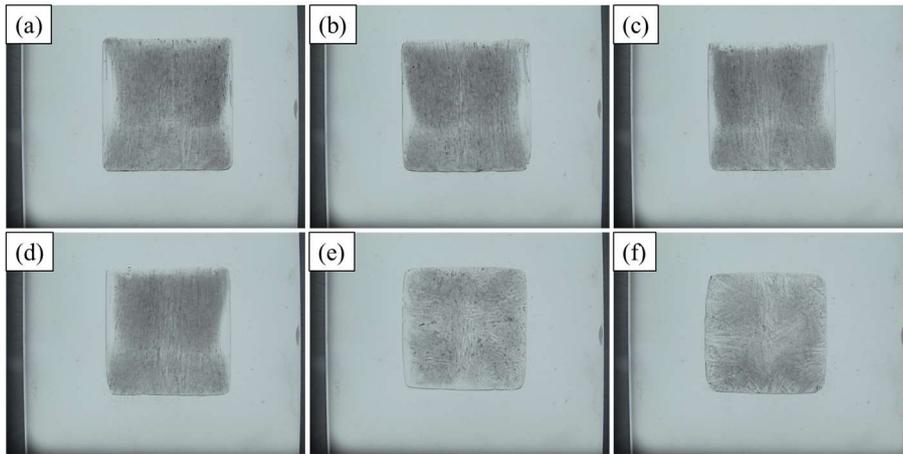


Figura 7.18 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRB650

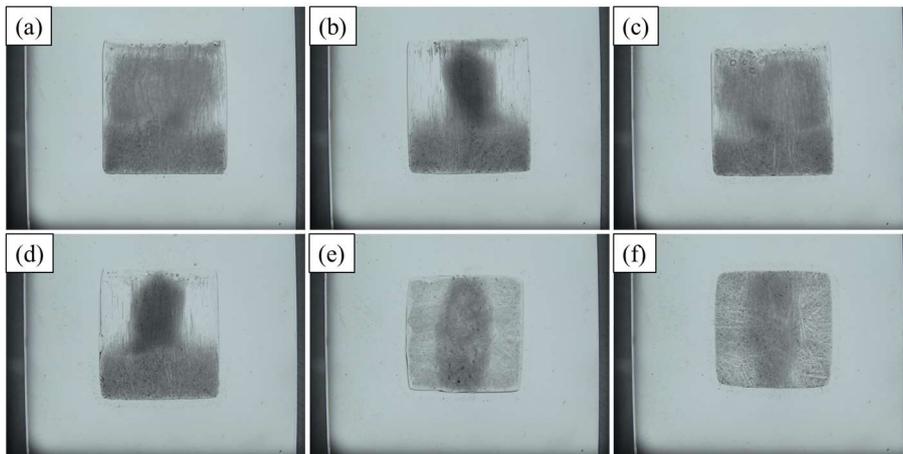


Figura 7.19 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT1700

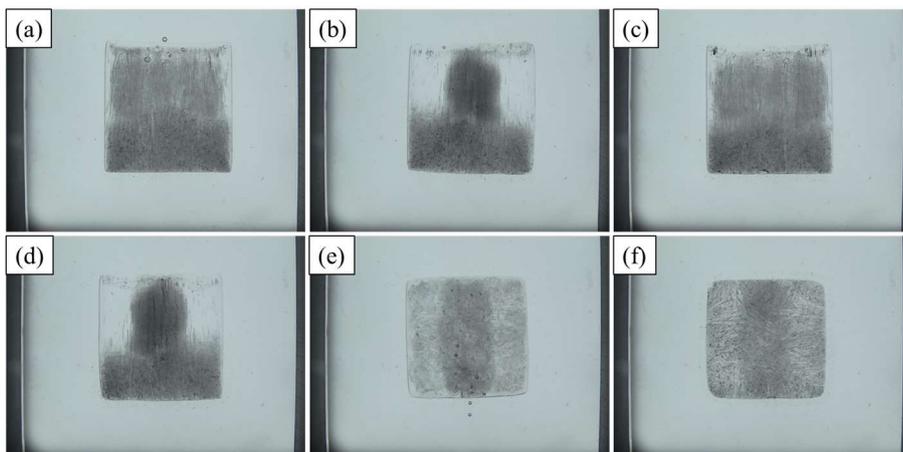


Figura 7.20 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT1300

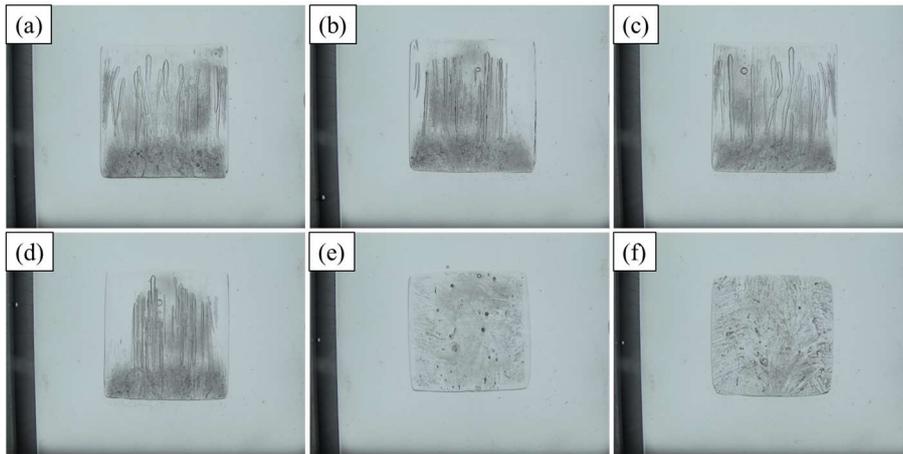


Figura 7.21 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRT650

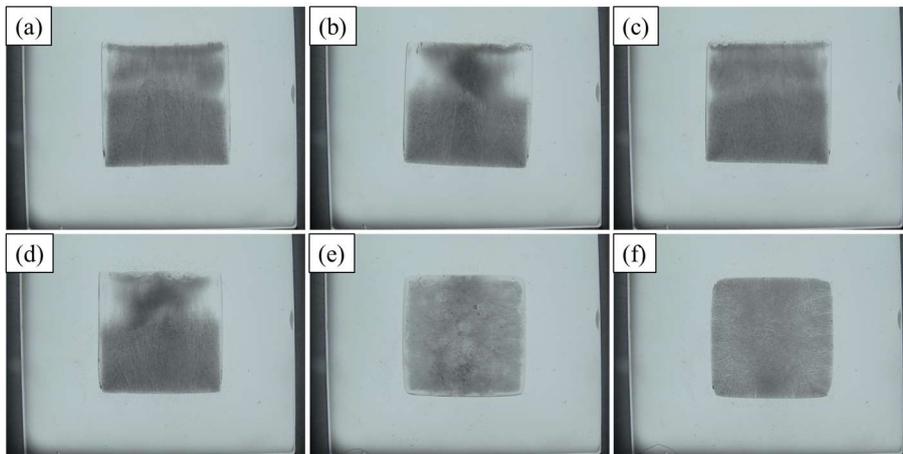


Figura 7.22 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB1700

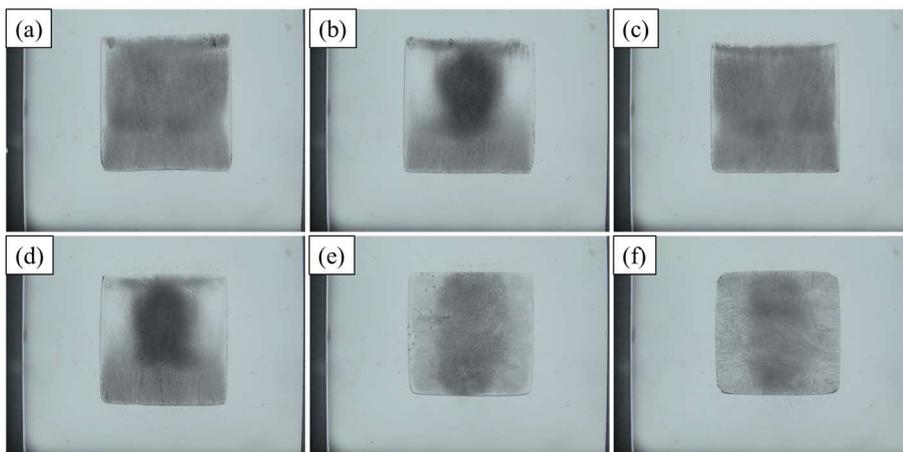


Figura 7.23 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB1300

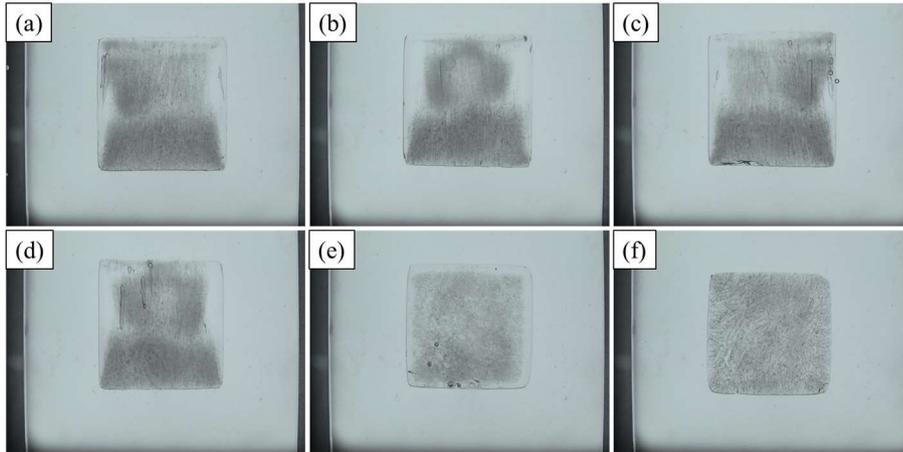


Figura 7.24 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste WRB650

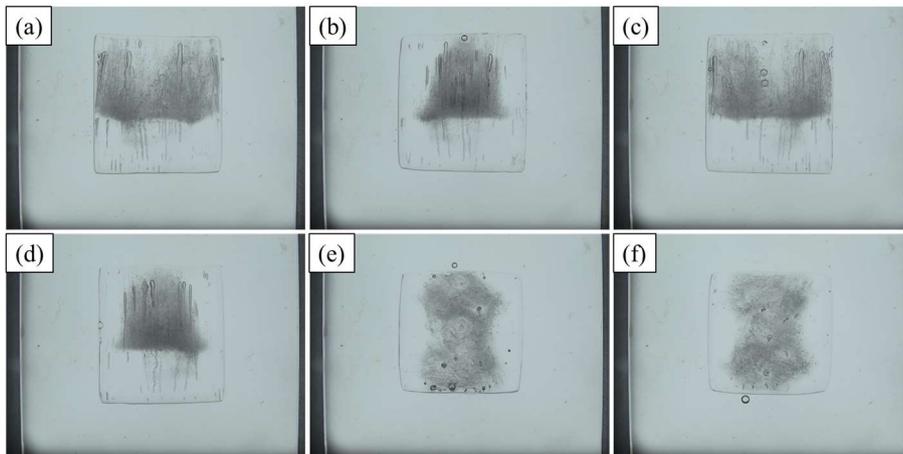


Figura 7.25 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-2.5 / WRT-6.5

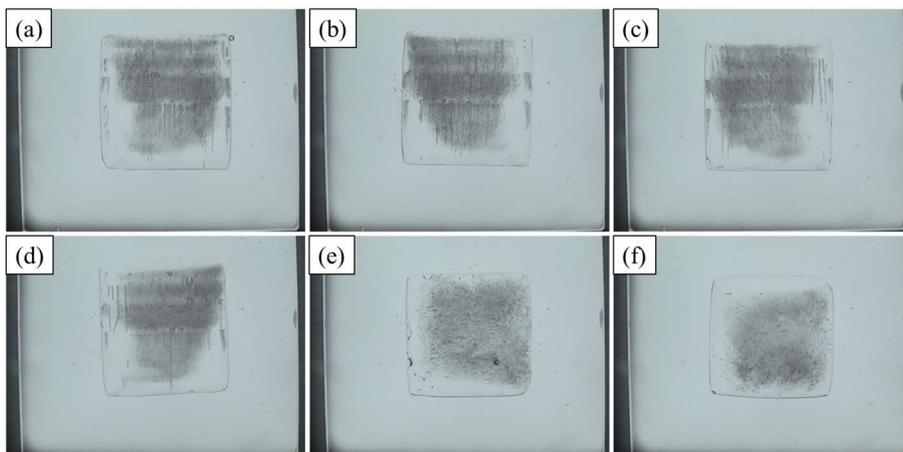


Figura 7.26 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do teste NRT-3.5 / NRT-5.5

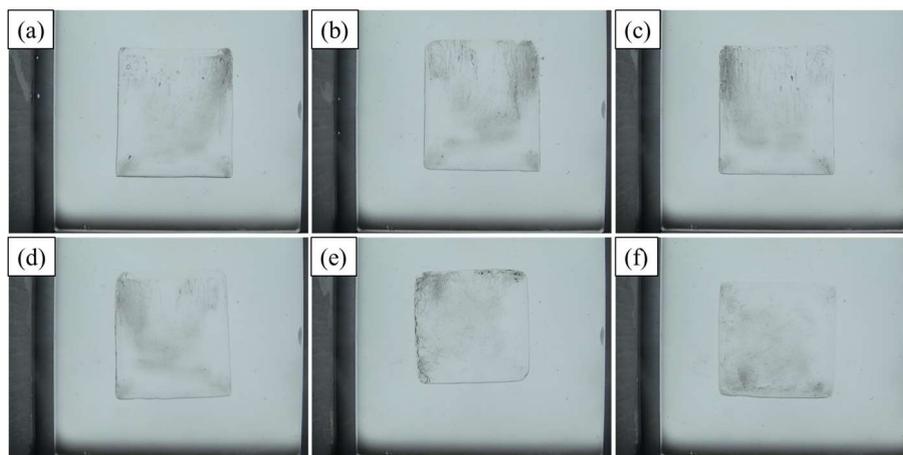


Figura 7.27 – Faces Frontal (a); Direita (b); Posterior (c); Esquerda (d); Topo (e) e Inferior (f) do 2º teste NRB-4.0