

1991

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA
DE UM CARVÃO ATIVADO MICROPOROSO
EM PRESENÇA DE METANOL

05/91

2019103036

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde a redaç^o final da
tese defendida por Fábio Yamashita e aprovada
pela Comissão Julgadora em 08.03.91.

Campinas, 08 de março de 1991.



DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE UM CARVÃO ATIVADO
MICROPOROSO EM PRESENÇA DE METANOL

FÁBIO YAMASHITA
ENGENHEIRO DE ALIMENTOS

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO DERMENGI RIOS
ORIENTADOR

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Alimentos.

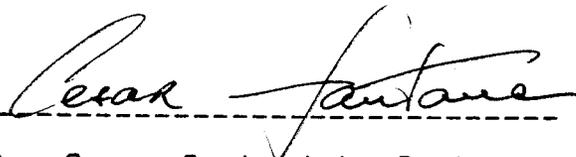
BANCA EXAMINADORA



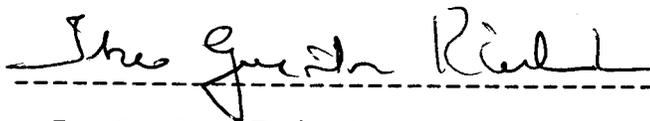
Prof. Dr. José Antonio Dermengi Rios
ORIENTADOR

Suplente

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
MEMBRO



Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana
MEMBRO



Prof. Dr. Théo Guenter Kieckbusch
MEMBRO

Campinas, 08 de março de 1991.

À MARTA ,

DANIEL E

JÚLIA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Antonio Dermengi Rios, pela orientação e apoio nas diversas etapas da tese.

Aos Professores Carlos Alberto Gasparetto, Cesar Costapinto Santana e Théo Guenter Kieckbusch, pelas sugestões apresentadas ao trabalho.

Ao Prof. José Maurício Gurgel, pela colaboração valiosa no desenvolvimento da tese.

Ao companheiro de trabalho, no laboratório, Vinilton César Pereira de Souza, pela ajuda e dedicação em todas as etapas de realização das atividades.

Ao Eng. Neyvan Peçanhuk, pela contribuição na construção e montagem dos equipamentos.

Ao Prof. Reinaldo Benassi, pela revisão à redação final da tese.

À Ind. Química Carbomafra, pelo fornecimento do carvão ativado.

À CAPES e à UNICAMP, pelas bolsas de pós-graduação.

À ABIA, pelas cópias da tese.

ÍNDICE GERAL

	pag.
ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
NOMENCLATURA	viii
RESUMO	x
SUMMARY	xi
I - INTRODUÇÃO	01
1 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA	02
2 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DE LEITOS FIXOS	03
2.1 - Métodos estacionários e transientes	03
2.2 - Métodos axiais e radiais	04
2.3 - Métodos absolutos e comparativos	06
3 - ADSORÇÃO	06
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
1 - INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PARÂMETROS NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DE LEITOS FIXOS	08
2 - MODELOS TEÓRICOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SISTEMAS PARTICULADOS	10
2.1 - Tipo I	10
2.2 - Tipo II	10

2.3 - Tipo III	11
2.3.1 - Modelo de Bauer e Schlünder	12
2.3.2 - Modelo de Kunii e Smith	19
3 - UTILIZAÇÃO DO PAR CARVÃO ATIVADO-METANOL PARA A PRODUÇÃO DE EFEITO FRIGORÍFICO	24
III - MATERIAIS E MÉTODOS	28
1 - MATERIAIS	28
2 - MÉTODOS	37
2.1 - Escolha do método de determinação da condutividade térmica efetiva do leito empacotado fixo formado por carvão ativado e metanol ou gás hélio	37
2.2 - Termopares	38
2.2.1 - Construção	38
2.2.2 - Calibração	40
2.3 - Construção dos flanges de resina para a saída dos fios dos termopares e da resistência elétrica	41
2.4 - Instalação dos termopares e da resistência elétrica	42
2.5 - Caracterização do carvão ativado	42
2.5.1 - Classificação	42
2.5.2 - Umidade	43
2.5.3 - Densidade	43
2.5.4 - Tratamento	44
2.6 - Colocação do carvão ativado na célula de medida da condutividade térmica do leito	44
2.7 - Detecção de vazamentos na célula de medida da condutividade térmica do leito	45
2.8 - Determinação da massa de metanol adsorvida pelo leito de carvão ativado	46

2.9 - Cálculo do percurso livre médio das moléculas de gás hélio e metanol	47
2.10 - Análise estatística dos dados	47
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
1 - CARVÃO ATIVADO C - 119	48
2 - CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES	49
3 - TESTE DE VAZAMENTOS NA CÉLULA DE MEDIDA DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA	50
4 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO ANIDRO SOB VÁCUO	51
5 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO + GÁS HÉLIO	56
5.1 - Parâmetros do modelo de Bauer e Schlünder para o leito de carvão ativado C-119	60
5.2 - Condutividade térmica da partícula de carvão ativado C-119 determinada pelo método de Kunii e Smith	63
6 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO + METANOL	64
V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
VI - BIBLIOGRAFIA	77

ÍNDICE DE TABELAS

	pag.
TABELA 1 - Distribuição granulométrica do carvão C-119	48
TABELA 2 - Número de Knudsen intergranular (δ/D) e no interior dos macroporos (δ/D'), para diferentes pressões do leito (mbar) com gás hélio a 24,6°C ..	58
TABELA 3 - Comparação entre as condutividades térmicas efetivas do leito (W/m.K) adsorvido com gás hélio, obtidas experimentalmente e por Gurgel (1989)	59
TABELA 4 - Comparação entre as condutividades térmicas efetivas do leito (W/m.K) adsorvido com metanol, obtidas experimentalmente e por Gurgel (1989)	67
TABELA 5 - Número de Knudsen intergranular (δ/D) e no interior dos macroporos (δ/D'), para diferentes pressões do leito (mbar) com metanol a 31,5°C	68

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
FIG. 1 - Esquema da célula de medida cilíndrica para a determinação da condutividade térmica em regime permanente	05
FIG. 2 - Célula elementar utilizada pelo modelo de Bauer e Schlünder	13
FIG. 3 - Esquema do volume elementar do modelo de Kunii e Smith	20
FIG. 4 - Esquema da transferência de calor através da fase gasosa, de acordo com o modelo de Kunii e Smith	22
FIG. 5 - Esquema do ciclo de refrigeração por adsorção	26
FIG. 6 - Esquema de montagem dos equipamentos para determinação da condutividade térmica	28
FIG. 7a- Esquema da célula de medida utilizada para determinação da condutividade térmica (corte lateral) ...	30
FIG. 7b- Esquema da célula de medida utilizada para determinação da condutividade térmica (corte frontal) ...	31
FIG. 8 - Método matricial de montagem dos termopares	39
FIG. 9 - Esquema de calibração dos termopares	40
FIG. 10 - Esquema de construção dos flanges	41

FIG. 11 - Esquema de colocação do carvão ativado na célula de medida da condutividade térmica	45
FIG. 12 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro($^{\circ}$ C) em função do tempo (min), nas diversas posições radiais ($\Delta T=6,5^{\circ}$ C)	51
FIG. 13 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro($^{\circ}$ C) em função de $\ln (r_o/r)$ ($\Delta T=6,5^{\circ}$ C)	52
FIG. 14 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro($^{\circ}$ C) em função do tempo (min), nas diversas posições radiais ($\Delta T=25,6^{\circ}$ C)	54
FIG. 15 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro($^{\circ}$ C) em função de $\ln (r_o/r)$ ($\Delta T=25,6^{\circ}$ C)	55
FIG. 16 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) em função da pressão de gás hélio (mbar)	57
FIG. 17 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K), experimental e calculada pelo modelo de Bauer e Schlünder em função da pressão de gás hélio (mbar)	62
FIG. 18 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) em função da massa de metanol adsorvida (g met/kg carvão)	65
FIG. 19 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) em função da pressão de vapor do metanol puro (mbar)	66

FIG. 20 - Condutividade térmica da partícula de carvão
ativado (W/m.K) em função da pressão de vapor do
metanol puro (mbar)70

FIG. 21 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão
ativado (W/m.K) experimental e calculada pelos
modelos de Bauer e Schlünder, e B.S. modificado, em
função da pressão de vapor do metanol puro (mbar) ..72

NOMENCLATURA

a = coeficiente de acomodação	-
B = fator de deformação	-
C_f = fator de forma	-
C_p = calor específico do gás à pressão constante	[J/mol.K]
C_v = calor específico do gás a volume constante	[J/mol.K]
d = diâmetro de colisão	[m]
d_c = diâmetro da superfície de contato	[m]
d_1 = diâmetro do cilindro de aquecimento	[m]
d_2 = diâmetro do aparato cilíndrico	[m]
D = dimensão característica da partícula sólida	[m]
e = emissividade média da partícula	-
k = constante de Boltzmann	[J/K]
K = condutividade térmica	[W/m.K]
K_c = condutividade térmica residual devida aos contatos sólidos	[W/m.K]
K_{\bullet} = condutividade térmica da parte em série	[W/m.K]
K_g = condutividade térmica do gás	[W/m.K]
K_g^* = condutividade térmica aparente do gás	[W/m.K]
K_l = condutividade térmica efetiva do leito	[W/m.K]
K_r = condutividade térmica devida à radiação	[W/m.K]
K_{\bullet} = condutividade térmica da partícula sólida	[W/m.K]
Kn = número de Knudsen	-
L = comprimento do cilindro.	[m]
l_g = comprimento efetivo do gás	[m]
l_{\bullet} = comprimento efetivo do sólido	[m]

n = número de pontos de contato	-
P = pressão do meio	[mbar]
P_c = pressão de condensação do adsorvato	[mbar]
P_s = pressão de saturação do adsorvato	[mbar]
Pot = potência dissipada no cilindro de aquecimento	[W]
q = fluxo de calor	[W/m ²]
Q_p = fluxo de calor em paralelo	[W]
Q_s = fluxo de calor em série	[W]
R = raio da esfera	[m]
r = eixo radial	-
T = temperatura do meio	[K]
\bar{T} = temperatura média do leito	[K]
T_r = temperatura na posição radial r	[K]

LETRAS GREGAS

β = coeficiente dependente da porosidade	-
δ = percurso livre médio das moléculas do gás	[m]
ΔT = diferença de temperatura	[K]
Δx = espessura da camada onde ocorre ΔT	[m]
ε = porosidade externa do leito	-
γ = razão entre os calores específicos do gás	-
σ = constante de Stefan-Boltzmann	[W/m ² . K ⁴]
ρ_m = densidade do metanol	[g/l]
φ = fração da superfície de contatos sólidos	-
ξ = parâmetro função da dispersão granulométrica	-

RESUMO

Este trabalho descreve a montagem e instrumentação de uma célula de medida de geometria cilíndrica com diâmetro interno de 84 mm e 1000 mm de comprimento, desenvolvida para determinar a condutividade térmica efetiva de leitos empacotados fixos, formados por partículas microporosas adsorptivas, a baixas pressões.

Foram determinados os valores de condutividade térmica de um leito empacotado com 2,8 kg de carvão ativado granulado (marca Carbomafra, tipo C-119), inicialmente adsorvido com diferentes massas de gás hélio e, posteriormente, com metanol. Foi utilizado um método radial, absoluto e estacionário.

O carvão ativado C-119 foi caracterizado com respeito a sua granulometria, densidade, umidade inicial e porosidade externa.

A partir dos valores experimentais dos perfis de temperatura, foram determinadas as condutividades térmicas efetivas do leito de carvão anidro sob vácuo e adsorvido com gás hélio. Com estes dados, foram calculados os parâmetros dos modelos teóricos de Bauer e Schlünder, e de Kunii e Smith, que prevêm a condutividade térmica de leitos fixos. Utilizando estes modelos, foram determinadas as condutividades térmicas teóricas da partícula de carvão.

Determinou-se, experimentalmente, a condutividade térmica efetiva do leito em função da massa de metanol adsorvida e de diferentes gradientes de temperatura. A partir destes resultados, foi proposta uma modificação ao modelo de Bauer e Schlünder, levando-se em conta a variação da condutividade térmica da partícula de carvão com a pressão do leito. Esta modificação propiciou uma excelente concordância do modelo com os dados experimentais.

SUMMARY

This work describes the assembling and instrumentation of a cylindrical measure cell with 84 mm of diameter and 1.000 mm long, developed to determine the effective thermal conductivity of fixed packed beds made of microporous adsorbent particles, at low pressures.

Thermal conductivities were determined for bed of 2,8 kg of granulated active carbon (Carbomafra trademark, type C-119), initially adsorbed with different masses of helium gas and after with methanol. Radial, absolute and steady state method were used.

The C-119 active carbon was characterized in relation to its granulometry, density, initial moisture and external porosity.

From experimental values of temperature profiles, the effective thermal conductivities of the anhydrous carbon bed under vacuum and adsorbed with helium gas were determined. Data were used to compute the parameters of Bauer and Schlünder's, and Kunii and Smith's theoretical models, which predict the thermal conductivity of fixed beds. Applying these models, there were determinate the theoretical thermal conductivities of carbon particle.

The effective thermal conductivity of the bed was determined experimentally in relation to the adsorbed mass of methanol and the different gradients of temperature. From these results, it was proposed a modification in the Bauer and Schlünder's model, that considers the thermal conductivity variation of the carbon particle according to the bed pressure. This new model showed an excellent agreement with experiments.

I - INTRODUÇÃO

Muitos estudos sobre a produção de frio, a partir da energia solar e de bombas de calor à adsorção, mostraram que o par carvão ativado-metanol é um dos mais adequados para este tipo de aplicação (Pons e Grenier, 1986; Pons e Grenier, 1987; Douss e Meunier, 1988; Grenier et alii, 1988). Para o dimensionamento desses reatores é necessário conhecer-se os diferentes valores da condutividade térmica do leito, como função das pressões e da taxa de adsorção do leito.

Vários modelos que permitem calcular a condutividade térmica efetiva de leitos empacotados fixos a partir de alguns parâmetros geométricos e da condutividade da partícula sólida e do gás, ajustam-se bem aos valores experimentais (Tsotsas e Martin, 1987).

Inversamente, a partir de valores da condutividade do leito, pode-se identificar a condutividade da partícula sólida, que é mais difícil de se obter experimentalmente. Com este valor, é possível prever a condutividade do leito sob outras condições experimentais, inclusive trabalhar com simulação para outros tipos de fluidos a serem adsorvidos.

O objetivo do trabalho foi construir e aparelhar uma célula de medida com geometria cilíndrica para a determinação da condutividade térmica efetiva de leitos empacotados fixos, formados por partículas microporosas adsorptivas e, a seguir, obter a condutividade de um leito formado por carvão ativado, adsorvido com diferentes massas de metanol. Foi determinada também a condutividade térmica do mesmo leito adsorvido com gás hélio e,

com os dados experimentais, calculou-se a condutividade térmica da partícula sólida, utilizando modelos teóricos desenvolvidos por Bauer e Schlünder (1978) e por Kunii e Smith (1960).

1 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Fourier, em 1722, propôs a seguinte relação para o fluxo de calor unidimensional em geometria plana (Carslaw e Jaeger, 1976):

$$q = - K \cdot \Delta T / \Delta x \quad (I-1)$$

onde: q = fluxo de calor

K = fator de proporcionalidade

ΔT = diferença de temperatura

Δx = espessura da camada onde ocorre ΔT

Da proporcionalidade entre q e $\Delta T / \Delta x$ resulta um fator K , chamado de condutividade térmica.

Verifica-se que a condutividade térmica é uma propriedade física dos meios de transporte, podendo variar com a temperatura e pressão.

Os meios multifásicos podem ser considerados contínuos e homogêneos, caso as escalas macroscópicas, necessárias para descrever o fenômeno físico, sejam grandes em relação às escalas microscópicas que descrevem a estrutura do meio composto. Neste caso, a condutividade térmica considerada é denominada efetiva (Tsotsas e Martin, 1987).

No presente trabalho, o meio estudado é composto somente por

partículas "quebradas" de carvão ativado anidro (adsorvente) e metanol ou gás hélio (adsorvatos).

A condutividade térmica que nos propomos a determinar, é uma condutividade efetiva do meio descrito. Os valores encontrados são válidos para uma faixa de temperatura e uma massa adsorvida média.

2 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DE LEITOS FIXOS

2.1 - Métodos estacionários e transientes

Nos métodos estacionários e transientes, o empacotamento é feito em uma seção de teste com uma geometria específica e simples, em geral cilíndrica. São tomados cuidados para atingir, macroscopicamente, a condição de fluxo de calor unidirecional (Tsostsas e Martin, 1987).

Nos métodos de estado estacionário, as condições de contorno desejadas são impostas à seção de teste até o leito atingir um perfil de temperatura constante ao longo do tempo. Com estas informações e a respectiva solução das equações de Fourier ou Laplace, consegue-se calcular o valor da condutividade térmica efetiva do leito (Kannuluik et alii, 1933; Weininger e Schneider, 1951; Yagi e Kunii, 1957; Willhite et alii, 1962; Masamune e Smith, 1963; Ofuchi e Kunii, 1965; Wakao e Kato, 1969; Koya e Kunii, 1972; Cybulski et alii, 1975; Melanson e Dixon, 1985; Gurgel e Grenier, 1990).

Nos métodos transientes, é registrada a resposta térmica a uma rápida mudança nas condições de contorno em uma posição pré-determinada do material, tendo, como vantagem, a rapidez na determinação da condutividade térmica. Os métodos mais utilizados são o de um salto na temperatura (Waddams, 1944) ou um pulso de calor (Lee e Taylor, 1978). A condutividade térmica efetiva do leito é obtida pelo ajuste da solução da equação de Fourier à curva de temperatura medida. É também utilizado o método do fio quente (Swift, 1966; Shulman et alii, 1982), no qual é registrada a mudança de temperatura de um fio, dissipando uma potência elétrica constante no leito, em função do tempo.

Os métodos estacionários são chamados de métodos diretos, pois eles fornecem o valor absoluto da condutividade térmica. Os métodos transientes, por sua vez, são chamados de indiretos, pois, a partir deles, se obtém a difusividade térmica.

Uma outra classe de medidas faz uso da analogia entre transferência de calor e condutância elétrica (Meredith e Tobias, 1960; Turner, 1976).

2.2 - Métodos axiais e radiais

Nos métodos axiais, as superfícies isotérmicas são planas (Masamune e Smith, 1963; Ofuchi e Kunii, 1965; Cybulski et alii, 1975; Lee e Taylor, 1978) e, nos radiais, elas são cilíndricas ou esféricas (Kannuluik et alii, 1933; Waddams, 1944; Weininger e Schneider, 1951; Yagi e Kunii, 1957; Willhite et alii, 1962; Swift, 1966; Wakao e Kato, 1969; Koya e Kunii, 1972; Okazaki et alii, 1981; Shulman et alii, 1982; Gurgel e Grenier, 1990). Em

ambos os métodos, as dimensões do aparelho são tais que o fluxo de calor pode ser considerado unidimensional.

O método radial com superfície cilíndrica consiste de dois cilindros coaxiais, sendo que o interno é uma fonte de calor (figura 1). Para que as perdas de calor nas extremidades do cilindro não perturbem o perfil de temperatura na região central do cilindro, a razão entre o comprimento e o diâmetro do cilindro externo deve ser maior ou igual a 2,3 (Sahnoune, 1988; Sahnoune e Grenier, 1988).

- A - cilindro de aquecimento
- B - meio a ser estudado
- C - paredes e isolamento
- D - sensores de temperatura
- d_1 - diâmetro do cilindro de aquecimento
- d_2 - diâmetro da célula de medida cilíndrica

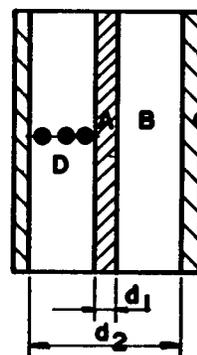


FIG. 1 - Esquema da célula de medida, cilíndrica, para a determinação da condutividade térmica em regime permanente.

O valor médio da condutividade térmica efetiva do leito é :

$$K_l = \frac{Pot}{2 \cdot \pi \cdot L} \ln \frac{r_o}{r_i} \left(\frac{1}{T_o - T_r} \right) \quad (I-2)$$

onde: T_o e T_r = temperaturas nas posições radiais r_o e r
Pot = potência dissipada no cilindro de aquecimento
L = comprimento do cilindro.

2.3 - Métodos absolutos e comparativos

Nos métodos absolutos, a condutividade térmica pode ser calculada a partir dos resultados experimentais, sem qualquer informação adicional.

Nos métodos comparativos, um segundo material cuja condutividade térmica é conhecida, é colocado em série com o leito fixo (Masamune e Smith, 1963; Ofuchi e Kunii, 1965). O experimento fornece a razão entre a condutividade térmica do leito que se pretende obter, e a do segundo material.

3 - ADSORÇÃO

Adsorventes carbonáceos porosos contêm, geralmente, três variedades de poros: macroporos ($10^8 \text{ \AA} < \text{diâmetro} < 10^5 \text{ \AA}$), mesoporos ($16 \text{ \AA} < \text{diâmetro} < 10^8 \text{ \AA}$) e microporos ($5 \text{ \AA} < \text{diâmetro} < 16 \text{ \AA}$) (Dubinin, 1967).

A contribuição dos macroporos à área superficial e capacidade de adsorção do carvão é muito pequena em relação aos meso e microporos (Davies e Legros, 1986).

O mecanismo de adsorção de vapor em microporos difere radicalmente do que ocorre em meso e macroporos. A adsorção em microporos é caracterizada pelo preenchimento do espaço de

adsorção, de tal forma que o vapor fique num estado similar a uma fase condensada (Bering et alii, 1966; Dubinin, 1967; Bering et alii, 1972).

No caso dos meso e macroporos, ocorre uma adsorção mono e poli molecular, isto é, há a formação de sucessivas camadas adsorvidas (Brunauer et alii, 1938; Brunauer et alii, 1940). Nos mesoporos pode ainda ocorrer, em situações de alta pressão, o preenchimento do volume através de condensação por capilaridade (Dubinin e Plavinic, 1968).

Uma característica da adsorção em adsorventes microporosos é o aumento substancial do potencial de adsorção em relação aos adsorventes com macro e mesoporos, ou ainda de adsorventes não porosos de mesma natureza química (Dubinin e Stoeckeli, 1980).

No caso de carvões ativados, a qualidade do processo de ativação, que pode ser físico ou químico, e a matéria prima utilizada é que irão definir as suas características de adsorção (Barker, 1930; Houghton e Wildman, 1971).

O metanol é uma substância com características adequadas para ser utilizada como adsorvato em sistemas de adsorção com carvão ativado. Entre elas pode-se citar a alta entalpia de vaporização (1190 kJ/kg a 0°C); pequeno tamanho molecular (4 Å), que possibilita uma boa adsorção em microporos e um baixo ponto de congelamento ($-93,9^{\circ}\text{C}$), possibilitando sua evaporação abaixo de 0°C (Rozwadowski, 1980; Silveira, 1990).

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 - INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PARÂMETROS NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DE LEITOS FIXOS

Um sistema formado de partículas sólidas em contato, imersas em um fluido (líquido ou gasoso), define um meio bifásico, denominado leito fixo. Os parâmetros que influenciam a condutividade térmica de leitos fixos podem ser divididos em primários e secundários (Sahnoune, 1988).

Os parâmetros primários são:

- Condutividade térmica da partícula sólida (K_p) - influencia a condutividade térmica da fase sólida.

- Condutividade térmica do fluido (K_g) - em geral, depende da pressão e da temperatura.

- Porosidade do leito (ϵ) - é definida como a relação entre o volume da fase fluida e o volume total do sistema. A porosidade é um fator de grande importância na transmissão de calor entre as duas fases e, portanto, na condutividade térmica do leito.

Os parâmetros secundários são:

- Pressão - a condutividade térmica de gases diluídos é, de acordo com a teoria molecular dos gases, independente da pressão.

Esta afirmação apenas tem validade, se o percurso livre médio

das moléculas de gás é pequeno, comparado com as dimensões geométricas dos espaços livres correspondentes. A razão entre estas duas quantidades é denominada número de Knudsen (Kn).

Para Kn altos ($Kn \gg 1$), a condutividade térmica depende tanto das dimensões dos espaços livres como do percurso livre médio das moléculas de gás. O percurso livre médio é inversamente proporcional à pressão e é uma propriedade do gás considerado. Portanto, para pressões relativamente altas, a condutividade térmica torna-se independente da pressão.

- Transferência de calor por radiação - é dependente do nível de temperatura, das propriedades ópticas das superfícies da partícula e da fase contínua (para meios não totalmente transparentes) e das distâncias entre as sucessivas superfícies sólidas (diâmetro das partículas). No caso de as temperaturas não serem muito altas, a influência da radiação é pequena.

- Transferência de calor sólido-sólido, devido ao achatamento das partículas nas vizinhanças dos pontos de contato - esse achatamento pode ocorrer devido a alguma carga mecânica externa ou ao próprio peso do leito. A extensão do achatamento e, conseqüentemente, a intensidade da transferência de calor dependem da carga, das propriedades mecânicas do material sólido, da rugosidade da superfície das partículas, etc.

- Transferência de calor por convecção natural - a convecção natural só é significativa, para diferenças de temperatura não muito elevadas, em leitos com grandes porosidades (leitos de partículas grossas ou em corpos muito porosos). Caso contrário, a

sua contribuição à transferência de calor global é considerada desprezível.

2 - MODELOS TEÓRICOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SISTEMAS PARTICULADOS

De acordo com Tsotsas e Martin (1987), os modelos existentes podem ser classificados conforme o tipo de solução adotada pelos diversos autores:

2.1 - Tipo I

A equação de Laplace é resolvida na partícula e ao seu redor, obtendo-se os respectivos perfis de temperatura. Os fluxos de calor podem, então, ser calculados, assim como a condutividade térmica do sistema.

A mais simples e antiga solução analítica do tipo I é devida a Maxwell (Carslaw e Jaeger, 1976). Posteriormente, outros pesquisadores trataram de alguns meios heterogêneos (Hamilton e Crosser, 1962; Doyle, 1978; McKenzie et alii, 1978; McPhedran e McKenzie, 1978; Shulman et alii, 1982) e de soluções analíticas aproximadas (Keller, 1963; Batchelor et alii, 1977; Dietz, 1979; Zick, 1983). Existem ainda soluções numéricas deste tipo (Wakao e Kato, 1969; Wakao e Vortmeyer, 1971).

2.2 - Tipo II

Neste tipo de solução é feita uma simulação do sistema

particulado, como se este fosse uma combinação de resistências conectadas em série e em paralelo. Diversos pesquisadores utilizaram este modelo de transferência de calor (Yagi e Kunii, 1957; Tsao, 1961; Masamune e Smith, 1963; Godbee e Ziegler, 1966; Crane e Vachon, 1977; Jaguaribe e Beasley, 1984).

2.3 - Tipo III

A condutividade térmica de uma célula unitária, considerada como sendo representativa de todo o leito, é estimada através de considerações que permitem um cálculo simples.

Na literatura, são propostos cálculos utilizando linhas de fluxo de calor paralelas (Kunii e Smith, 1960; Bauer e Schlünder, 1978; Bauer, 1983) e isothermas paralelas (Woodside, 1958).

Para este trabalho foram escolhidos os modelos de Bauer e Schlünder, e de Kunii e Smith.

De acordo com Tsotsas e Martin (1987), o modelo de Bauer e Schlünder é de fácil utilização e é o mais flexível e preciso dentre os descritos anteriormente, pois leva em conta as influências dos parâmetros primários e secundários (item 1 da Revisão) sobre a condutividade térmica efetiva de leitos empacotados fixos.

O modelo de Kunii e Smith foi escolhido por ser simples e dar resultados satisfatórios na previsão da condutividade térmica de leitos empacotados fixos, além de ter servido como base para uma série de modelos similares (Sahnoune, 1988).

2.3.1 - MODELO DE BAUER E SCHLÜNDER

O modelo de Bauer e Schlünder (B.S.), para transferência de calor em sistemas particulados, considera uma célula unitária (Figura 2), composta de duas partículas em contato, onde os centros estão sob linhas de fluxo de calor paralelas (tipo III).

O modelo supõe que haja uma transferência de calor com fluxo constante, paralelo ao gradiente médio de temperatura. Assim, tem-se um esquema do tipo série-paralelo, no qual uma parte da fase gasosa, contínua, está conectada em paralelo com a fase sólida, e a fase gasosa restante, conectada em série.

Há, ainda, uma fase sólida em paralelo, relativa ao fluxo de calor que passa diretamente por contato sólido-sólido através de uma superfície ϕ de achatamento das partículas.

Os autores determinam a fração da fase gasosa que contribui para a condução térmica que ocorre em paralelo com a fase sólida mais o gás intersticial, como sendo:

$$S_1 = 1 - (1 - \epsilon)^{0.5} = K_l / K_g, \text{ para } K_s = 0 \text{ (fase gasosa)} \quad (\text{II-1})$$

onde: ϵ = porosidade externa do leito

K_l = condutividade térmica efetiva do leito

K_g = condutividade térmica do gás

K_s = condutividade térmica da partícula sólida

Na fração restante da superfície, o fluxo de calor é dividido em duas partes: através da fase sólida mais o gás intersticial, e da superfície ϕ , por onde o fluxo passa por contato sólido-sólido.

No modelo, esta fração é dada por:

$$S_2 = (1 - \epsilon)^{0,5}$$

(II-2)

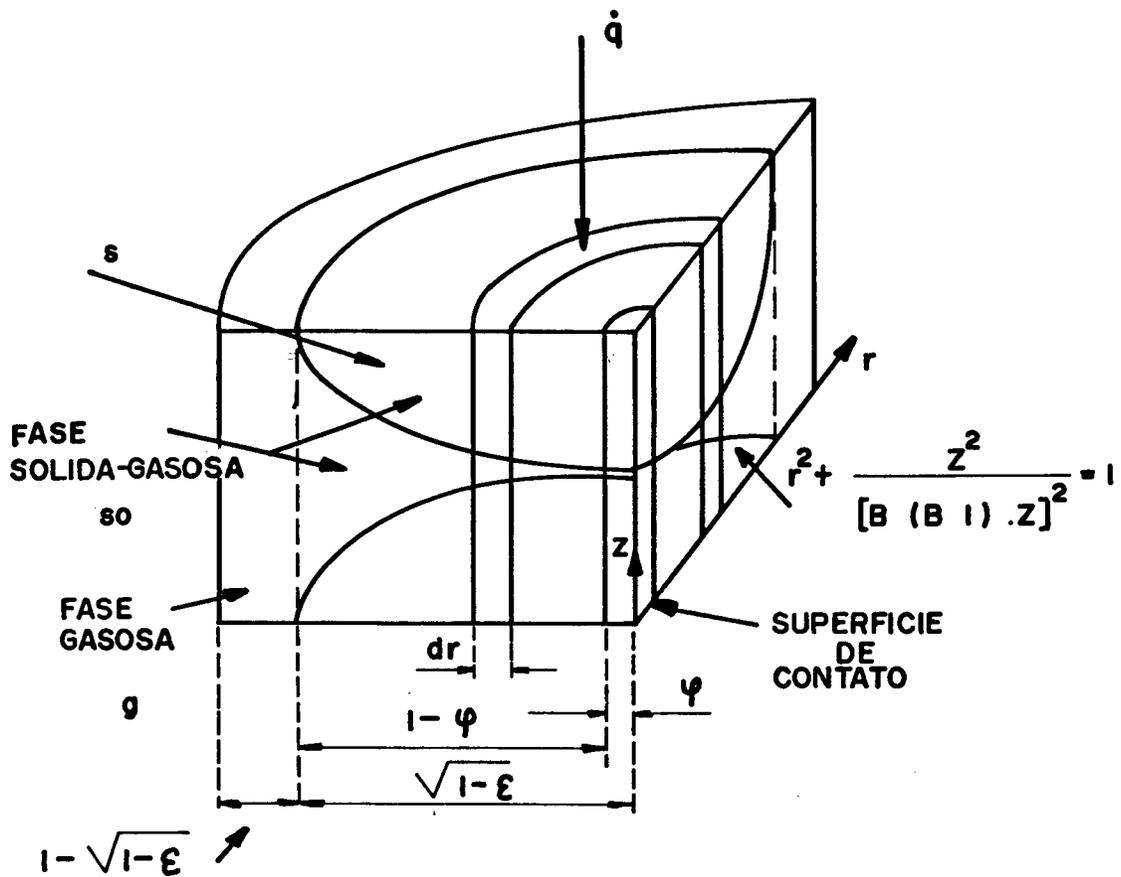


FIG. 2 - Célula elementar utilizada pelo modelo de Bauer e Schlünder.

A fim de obter um modelo válido para partículas de diferentes formatos, Bauer e Schlünder supõem que a interface sólido-gás é uma superfície de revolução ao redor de um eixo paralelo ao gradiente térmico médio (eixo z), dada pela equação:

$$r^2 + \frac{z^2}{[B - (B - 1) z]^2} = 1 \quad (\text{II-3})$$

onde: r = eixo radial

B = fator de deformação

Para B = 1, a equação acima descreve a superfície de uma esfera, B < 1 para superfícies pontiagudas e B > 1 para superfícies achatadas.

O fator de deformação pode ser utilizado como um parâmetro de ajuste do modelo, permitindo descrever a transferência de calor em leito de partículas não esféricas. A dependência funcional entre o fator B e ϵ impõe um limite ao ajuste arbitrário e estabelece um meio de conectar esta quantidade implícita a uma propriedade macroscópica do leito, da seguinte forma:

$$B = C_f \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)^{10/9} (1 + 3 \xi) \quad (\text{II-4})$$

onde: C_f = fator de forma

ξ = parâmetro função da dispersão granulométrica

O fator de forma para esferas tem um valor de 1,25, para cilindros, de 2,5 e para partículas "quebradas", de 1,4. O valor de ξ é igual a zero para uma distribuição uniforme.

Para a transferência de calor por radiação, o modelo introduz uma condutividade térmica equivalente devida à radiação (K_r) que, para um pequeno gradiente de temperatura, é dada pela equação:

$$K_r = 4 \sigma \bar{T}^3 D / (2/e - 1) \quad (\text{II-5})$$

onde: σ = constante de Stefan-Boltzmann

\bar{T} = temperatura média do leito

D = dimensão característica da partícula sólida

e = emissividade média da partícula

No regime de Knudsen, (leito a baixas pressões), a transferência de calor pelo gás ocorre a distâncias inferiores ao percurso livre médio de suas moléculas. Neste caso, a condutividade térmica aparente do gás (K_g^*), é dada por:

$$K_g / K_g^* = 1 + \delta (2 - a) (\gamma - 5) / a D (a + 1) \quad (\text{II-6})$$

$$\gamma = C_p / C_v \quad (\text{II-7})$$

$$\delta = \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (\text{II-8})$$

onde: δ = percurso livre médio das moléculas do gás
 a = coeficiente de acomodação
 γ = razão entre os calores específicos do gás
 C_p = calor específico do gás à pressão constante
 C_v = calor específico do gás a volume constante
 k = constante de Boltzmann
 d = diâmetro de colisão

O coeficiente de acomodação é uma medida da efetividade da transferência de calor durante a colisão das moléculas de gás com a superfície da partícula. Ele é dependente da massa molecular do gás, da temperatura e da estrutura da superfície das partículas sólidas.

A fração ϕ , utilizada para descrever a transferência de calor através de contatos sólidos, é dada pela equação:

$$\phi = 23 \rho^2 / (1 + 22 \rho^{4/3}) \quad (\text{II-9})$$

$$\rho = d_c / D \quad (\text{II-10})$$

onde: d_c = diâmetro da superfície de contato

A equação geral do modelo de Bauer e Schlünder para o cálculo da condutividade térmica efetiva de um leito empacotado fixo é:

$$K_l/K_g = [1 - (1 - \varepsilon)^{0,5}] \left[\frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) + K_g/K_g^*} + \varepsilon \cdot (K_r/K_g) \right] + (1 - \varepsilon)^{0,5} \left[\varphi \cdot K_s/K_g + (1 - \varphi) \cdot K_{so}/K_g \right] \quad (\text{II-11})$$

Esta equação geral corresponde à soma de duas partes, onde a primeira corresponde ao fluxo de calor por condução e por radiação na fase gasosa, e a segunda, à soma do fluxo de calor pelo contato sólido e do fluxo em série entre as partículas e o menisco gasoso que os separa. A condutividade térmica K_{so} corresponde a este último fluxo e é dada por:

$$K_{so}/K_g = \frac{2}{M} \left[\frac{B (K_s/K_g + K_r/K_g - 1) \cdot (K_g/K_g^*) / (K_s/K_g)}{M^2} \ln C + \frac{(B + 1)}{2 \cdot B} \left[(K_r/K_g) \cdot (K_g/K_g^*) - B \cdot (1 + (K_g/K_g^* - 1) \cdot (K_r/K_g)) \right] - \frac{(B - 1)}{M} (K_g/K_g^*) \right] \quad (\text{II-12})$$

onde:

$$M = \left[1 + (K_r/K_s - B / (K_g/K_g^*)) / (K_s/K_g) \right] \cdot (K_g/K_g^*) - B \cdot (K_g/K_g^* - 1) \cdot (1 + (K_r/K_g) \cdot (K_s/K_g)) \quad (\text{II-13})$$

$$C = \frac{(K_s/K_g + K_r/K_g) / (K_g/K_g^*)}{B \cdot \left[(1 + (K_g/K_g^* - 1) \cdot (K_s/K_g + K_r/K_g)) \right]} \quad (\text{II-14})$$

A equação II-12 não está definida, quando M tende a zero e, portanto:

$$\lim_{M \rightarrow 0} \frac{K_{so}}{K_g} = \frac{(K_{\bullet}/K_g)}{B \cdot (B - 1) \cdot \left[1 + (K_g/K_g^* - 1) \cdot (K_{\bullet}/K_g + K_r/K_g) \right]} \times \frac{2}{3} \frac{(B^3 - 1)}{(B - 1) \cdot \left[1 + (K_r/K_g) / K_{\bullet}/K_g \right]} + (B + 1) \cdot (K_r/K_g - 1) \quad (\text{II-15})$$

Um estudo de sensibilidade do modelo de Bauer e Schlünder foi realizado por Gurgel (1989), onde se concluiu que, para a determinação dos parâmetros desconhecidos, são necessárias medidas da condutividade térmica do leito a diversas pressões (10^{-4} a 200 mBar), utilizando-se um gás inerte com propriedades físico-químicas bem definidas (gás hélio).

Utilizando-se o valor da condutividade térmica do leito a altas pressões ($\delta/D \ll 1$), determina-se o valor de K_{\bullet} , considerando $\varphi = 0$ e $a = 0,4$ (Gurgel, 1989). Este procedimento é válido, pois, nessas condições, os dois parâmetros (φ e a) têm pouca influência sobre a condutividade do leito.

Com os valores de K_{\bullet} e K_l a baixas pressões ($\delta/D \gg 1$), calcula-se φ , mantendo $a = 0,4$, uma vez que K_{\bullet} e "a" não têm influência sobre a condutividade térmica do leito a baixas pressões. Através de um cálculo iterativo, obtém-se o valor de φ e K_{\bullet} .

Utilizando-se um valor de K_l a pressões intermediárias (1 a 40 mbar), com os valores anteriormente calculados (φ e K_{\bullet}),

determina-se o valor do fator de acomodação, que, nesse caso, tem uma grande influência sobre a condutividade térmica do leito.

A partir de 200 mBar, K_g não pode ser considerada constante, pois o gás, penetrando nos macroporos das partículas de carvão, contribui para o aumento da sua condutividade térmica (Gurgel, 1989).

2.3.2 - MODELO DE KUNII E SMITH

O modelo de Kunii e Smith (K.S.) trata os casos de leitos empacotados fixos formados por partículas esféricas e analisa a transferência de calor nas vizinhanças dos pontos de contato de duas partículas (tipo III).

O volume elementar é composto de duas semi-esferas onde os centros estão sob uma linha de fluxo, além da parte gasosa que os rodeia. Neste volume (figura 3), o fluxo de calor é decomposto em duas partes paralelas:

- Um fluxo Q_p , que escoia diretamente pelo gás, através de uma seção igual à porosidade ϵ do leito.

- A parte complementar Q_s , que escoia por condução em série, através da fase sólida e da fase gasosa, na vizinhança do ponto de contato.

Os autores admitem que a transferência de calor por radiação e por contatos sólidos são independentes da pressão e da natureza do gás. Além disso, o modelo é válido para os casos onde as pressões sejam relativamente altas, de tal forma que a condutividade térmica do gás seja independente da pressão e onde a transferência de calor por radiação seja desprezível.

l_s - comprimento efetivo do sólido
 l_g - comprimento efetivo do gás

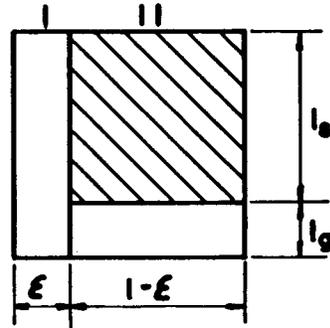


FIG. 3 - Esquema do volume elementar do modelo de Kunii e Smith.

A condutividade térmica do leito é definida da seguinte forma:

$$K_l = K_c + \epsilon \cdot K_g + (1 - \epsilon) \cdot K_s \quad (\text{II-16})$$

onde: K_c = condutividade térmica residual devido aos contatos sólidos
 K_s = condutividade térmica da parte em série

O valor de K_c pode ser determinado diretamente, medindo-se a condutividade térmica do leito anidro sob vácuo ($K_g = K_s = 0$).

K_s pode ser escrito da seguinte forma:

$$K_{\bullet} = \frac{\beta \cdot D}{\Phi} \quad (\text{II-17})$$

$$\Phi = \frac{l_{\bullet}}{K_s} + \frac{l_g}{K_g} \quad (\text{II-18})$$

onde: D = diâmetro da partícula

β = coeficiente dependente da porosidade

O valor $\beta \cdot D$ é a distância média entre as projeções do centro de duas esferas adjacentes sobre as linhas de fluxo. Para o caso de leito composto por esferas de mesmo diâmetro, a maior porosidade possível é $\epsilon = 0,476$ e $\beta = 1$. No caso inverso (leito bem compactado), $\epsilon = 0,260$ e $\beta = 0,9$.

Para o caso de um empilhamento aleatório, β será determinado através de uma interpolação linear entre os valores extremos das porosidades.

Os autores fizeram uma análise da transferência de calor no gás que se encontra nas vizinhanças dos pontos de contato, considerando K_g constante e independente da pressão. Isto ocorre quando o percurso livre médio das moléculas do gás é bem menor que a distância característica entre as paredes, por onde ocorre a transferência de calor.

A transferência de calor através da fase gasosa, na vizinhança de duas partículas esféricas em contato, pode ser analisada de acordo com a figura 4.

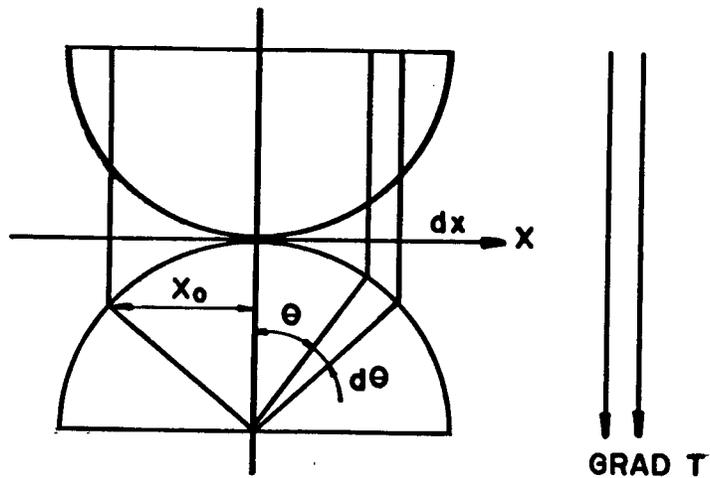


FIG. 4 - Esquema da transferência de calor através da fase gasosa, de acordo com o modelo de Kunii e Smith.

Na figura 4, aparece somente um ponto de contato, mas para cada partícula existem outros pontos por onde o fluxo de calor se divide. Desta forma, o modelo parte da hipótese de que o fluxo de calor associado a um ponto de contato atravessa uma seção de raio X_0 , correspondendo a um ângulo limite θ_0 , tal que:

$$\frac{1}{n} = \frac{\pi \cdot X_0}{\pi \cdot R^2} = \text{sen}^2 \theta_0 \quad (\text{II-19})$$

onde θ_0 depende dos n pontos de contato da partícula.

Kunii e Smith fizeram uma análise geométrica da disposição das partículas no leito, a fim de estimar o valor de n . Para um

arranjo solto ($\epsilon = 0,476$), $n = 1,42$ e, num arranjo compacto ($\epsilon = 0,260$), $n = 6,93$. No caso de um arranjo aleatório, deve ser feita uma interpolação entre os dois valores.

A avaliação de um fluxo de calor Q_s , relativo a um só ponto de contato, permite calcular Φ e K_s :

$$Q_s = \frac{\pi \cdot \Delta T \cdot (R \cdot \text{sen } \theta_o)^2}{\Phi} \quad (\text{II-20})$$

Por outro lado, Q_s pode ser calculado, integrando-se o fluxo de calor sobre o conjunto de linhas de fluxo (figura 4):

$$Q_s = \pi \cdot \Delta T \cdot R \int_0^{\theta_o} \frac{\text{sen } \theta \cdot \cos \theta}{\frac{(1 - \cos \theta)}{K_g} + \frac{\cos \theta}{K_s}} d\theta \quad (\text{II-21})$$

Integrando-se a equação (II-21) tem-se:

$$Q_s = \pi \cdot \Delta T \cdot R \left\{ \frac{A_o}{A_1^2} \left[\ln \left(\frac{A_o + A_1 \cdot \cos \theta_o}{A_o + A_1} \right) + \frac{(1 - \cos \theta_o)}{A_1} \right] \right\} \quad (\text{II-22})$$

$$A = \frac{1}{K_g} \quad (\text{II-23})$$

$$B = \frac{1}{K_{\bullet}} - \frac{1}{K_g} \quad (\text{II-24})$$

Com as equações (II-20, II-22, II-23 e II-24) sendo substituídas na equação (II-18), tem-se que:

$$K_{\bullet} = \frac{2 \cdot \beta'}{\text{sen}^2 \theta_0} \frac{A_0}{A_1^2} \left[\ln \left(\frac{A_0 + A_1 \cdot \cos \theta_0}{A_0 + A_1} \right) + \frac{A_1}{A_0} (1 - \cos \theta_0) \right] \quad (\text{II-25})$$

As equações (II-16) e (II-25) permitem calcular a condutividade térmica efetiva do leito. Pode-se ainda, a partir de um K_1 determinado experimentalmente, calcular K_{\bullet} (eq. II-24).

3 - UTILIZAÇÃO DO PAR CARVÃO ATIVADO-METANOL PARA A PRODUÇÃO DE EFEITO FRIGORÍFICO

Através do ciclo de adsorção e dessorção do adsorvato no adsorvente, pode-se ter um efeito frigorífico a partir de uma fonte de calor, sendo que uma das mais importantes é o sol.

Existem, na literatura, diversos estudos sobre estes tipos de protótipos (Passos, 1979; Guillemintot et alii, 1980; Guillemintot e

Meunier, 1981; Meunier, 1982; Grenier, 1984; Vodianitskaia, 1984; Pons e Grenier, 1985; Aittomäki e Härkönen, 1986; Passos et alii, 1986; Pons e Guilleminot, 1986; Guilleminot et alii, 1987; Pons e Grenier, 1987; Douss e Meunier, 1988; Grenier et alii, 1988; Guilleminot e Meunier, 1989; Guilleminot e Gurgel, 1990; Silveira e Rios, 1990).

O ciclo teórico de refrigeração por adsorção, em condições de equilíbrio, pode ser representado num diagrama de estado do tipo logaritmo natural da pressão em função do inverso negativo da temperatura (figura 5).

Durante parte do dia (das 7:00 h às 10:00 h), há o aquecimento do coletor que contém o carvão ativado e o metanol, devido à transformação da radiação solar em energia térmica (do ponto A ao ponto B). No ponto B, a pressão de vapor do metanol atinge um valor igual a sua pressão de saturação, à temperatura no condensador. Quando isto ocorre, é aberta a válvula de interligação entre o coletor e o condensador.

A partir deste ponto, com o contínuo aquecimento (das 10:00 h às 16:00 h), há a dessorção de metanol (do ponto B ao ponto D). Neste ponto, o leito tem uma massa adsorvida mínima (m_d) e, num ciclo ideal, a pressão de condensação (P_c) se mantém constante de B até D.

Conforme a radiação solar diminui (das 16:00 h às 18:00 h), o leito vai se resfriando gradualmente, perdendo calor sensível (ponto D ao ponto F) numa linha de massa constante (isóstera).

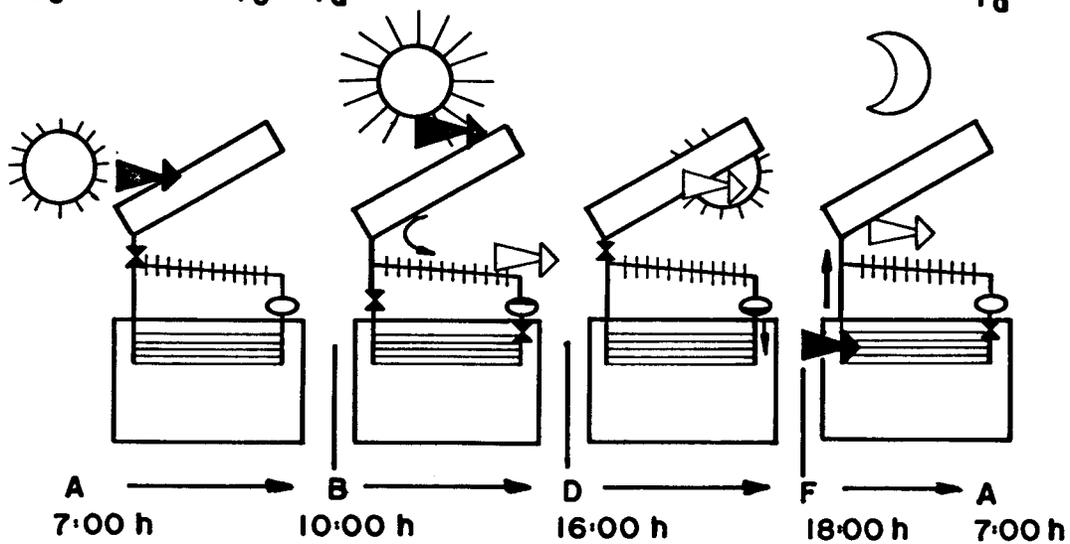
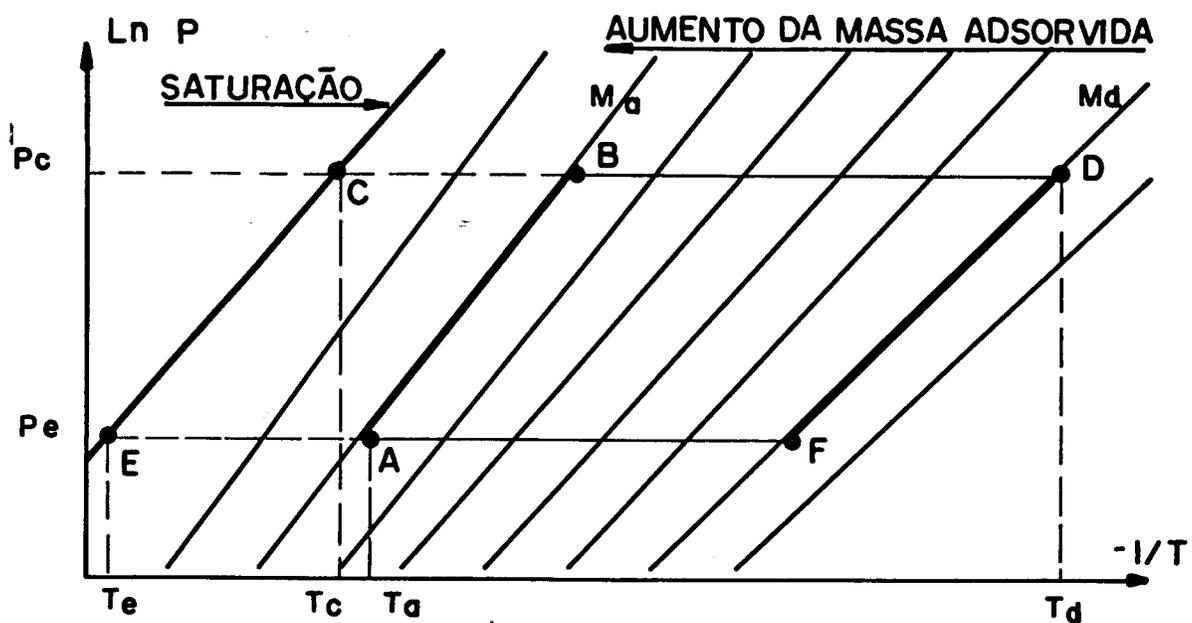


FIG. 5 - Esquema do ciclo de refrigeração por adsorção.

No ponto F, a pressão no interior do coletor se igualou à pressão de saturação do metanol (P_s), à temperatura do evaporador. Nesse ponto, a válvula de comunicação entre o coletor e o evaporador é aberta.

Com a diminuição da temperatura do coletor (das 18:00 h às 7:00 h), há uma redução na sua pressão interna, ocasionando um gradiente de pressão entre o coletor e o evaporador. Este gradiente faz com que o metanol se evapore, produzindo o efeito frigorífico e seja reabsorvido pelo carvão (ponto F ao ponto A). A adsorção cessa, quando o adsorvente contido no coletor atinge uma condição de equilíbrio, correspondente a sua massa adsorvida máxima (m_a).

III - MATERIAIS E MÉTODOS

1 - MATERIAIS

Na figura 6, temos o esquema geral de montagem dos equipamentos utilizados para determinação da condutividade térmica efetiva do leito empacotado fixo formado por carvão ativado e metanol ou gás hélio.

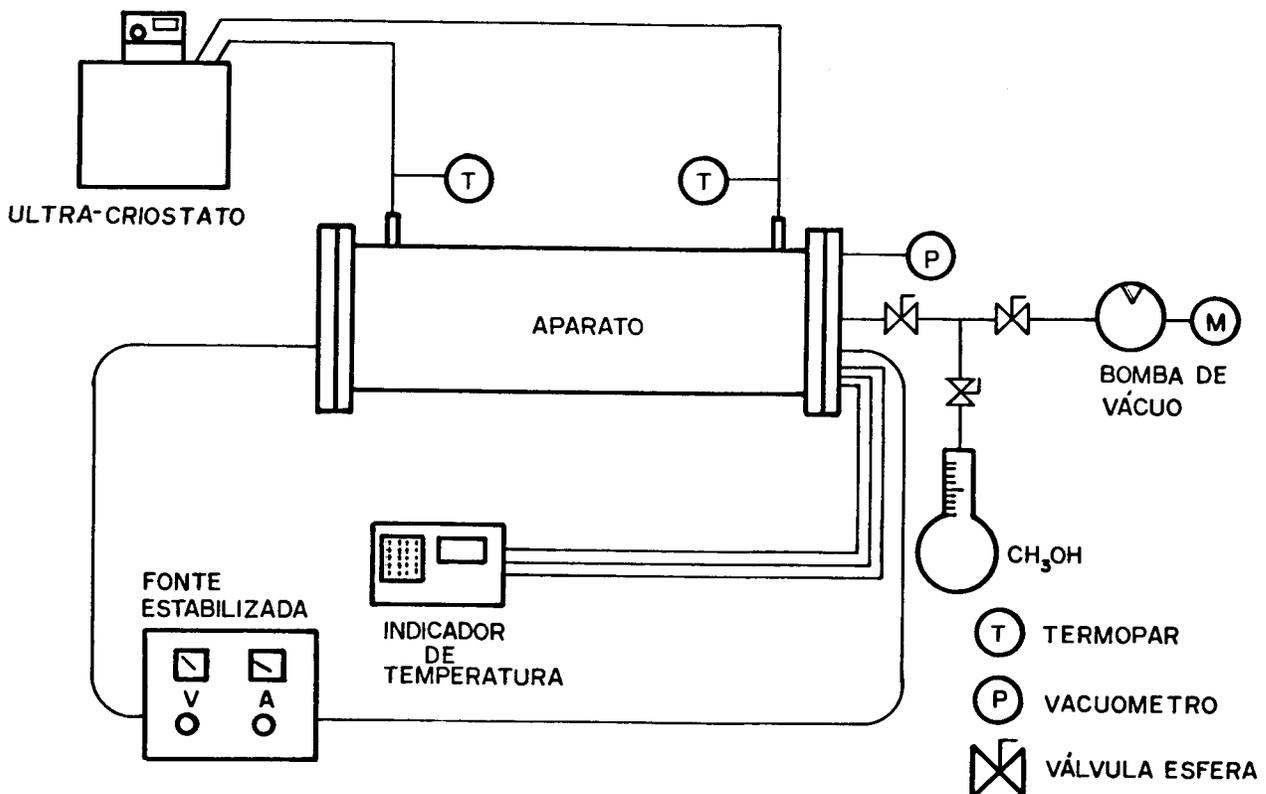


FIG. 6 - Esquema de montagem dos equipamentos para determinação da condutividade térmica.

- Célula de medida utilizada para determinação da condutividade térmica.

Características:

A célula de medida da condutividade térmica foi projetada por Silveira Jr e Rios (1987) e construída no Laboratório de Vácuo do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas. O material utilizado foi aço inoxidável 316, sendo que o formato da célula é cilíndrico com uma camisa externa, por onde passa o fluido térmico (figuras 7a e 7b).

A célula é constituída de quatro flanges:

- conexão para a bomba de vácuo e a garrafa de metanol;
- saída dos termopares e um dos fios que conectam a resistência elétrica à fonte de tensão;
- conexão para a tomada de pressão;
- saída do outro fio da resistência elétrica.

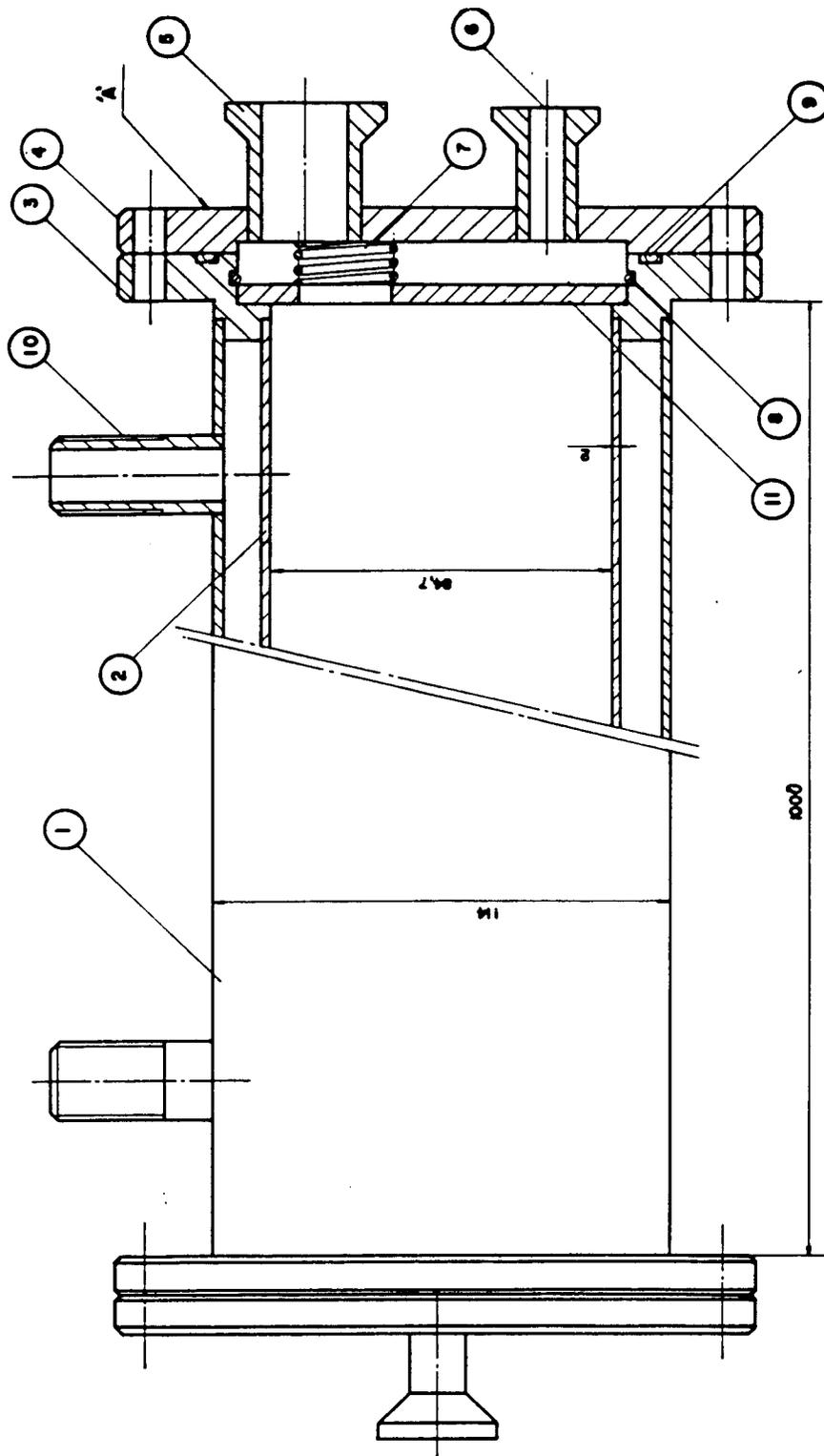
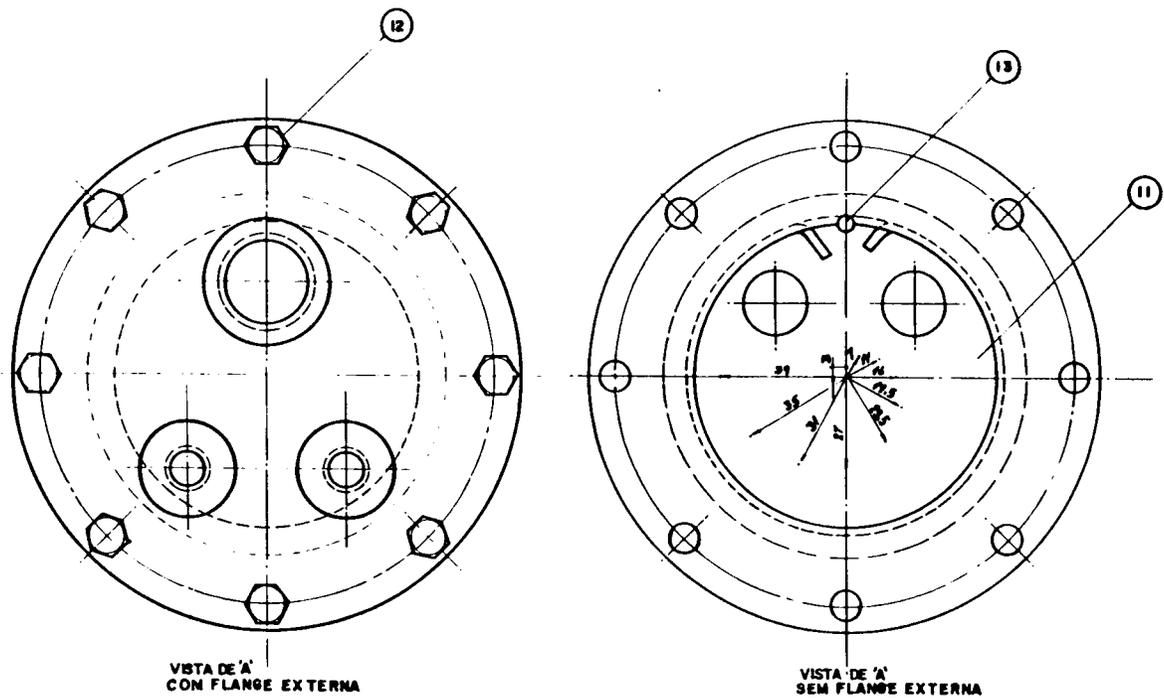


FIG. 7a - Esquema da célula de medida utilizada para determinação de condutividade térmica (corte lateral).



13	PIÑO LOCALIZADOR	02	ACO INOX 304
12	PARAFUSO e PORCA M8	16	LATAO
11	PLACA DE VEDACAO	02	TEFLON
10	TUBO ROSCADO	02	ACO INOX 304 (NPT 3/4")
09	ANEL O'RING	02	BUNA
08	ANELELASTICO DE TRAVA	02	ACO CARBONO
07	MOLA	04	ACO MOLA
06	FLANGE PARA VACUO	03	ACO INOX 304
05	FLANGE PARA VACUO	01	ACO INOX 304
04	FLANGE EXTERNA	02	ACO INOX 304
03	FLANGE INTERNA	02	ACO INOX 304
02	CAMISA INTERNA	01	ACO INOX 304
01	CAMISA EXTERNA	01	ACO INOX 304
PEÇA	DESCRIMINACAO	QUANT.	MATERIAŁ

FIG. 7b - Esquema da célula de medida utilizada para determinação de condutividade térmica (corte frontal).

- Fonte de tensão modelo ETB-252, da Entelbra Ind. Eletr. Ltda.

Características:

Fonte microprocessada, estabilizada, linear, regulável em corrente e tensão. A tensão varia de 50 mV a 25 V, com passos de 10 mV. A corrente varia de 50 mA a 2,5 A, com passos de 10 mA.

Precisão de saída (a 25°C): tensão - 5 mV + 0,02%

corrente - 10 mA + 0,2%

Regulação de linha: tensão - $\pm 0,005\%$

corrente - $\pm 0,05\%$

Regulação de carga: tensão - $\pm 0,005\%$

corrente - $\pm 0,05\%$

- Banho criotermostatizado Haake-Optherm modelo EFV, da Opto Técnica Instrumental Ltda.

Características:

- Unidade de controle:

Temperatura de operação: - 50°C a +150°C

Sensor de temperatura: Pt 100

Precisão de ajuste da temperatura: 0,5%

Precisão de indicação da temperatura: 0,5%

Resolução de indicação da temperatura: 0,1%

Controle da temperatura: a potência de aquecimento é automaticamente ajustada à carga térmica (Wattomatic)

Potência de aquecimento: 2000 W

Bomba de circulação: vazão máxima - 20 l/min

pressão máxima - 200 mbar

Potência máxima consumida: 2050 W

- Unidade de refrigeração:

Temperatura de trabalho: -30°C a +40°C

Volume da cuba: 8 litros

Compressor: hermético de 1/6 HP

Gás refrigerante: R 502

Isolamento: resina de poliuretano

Potência de refrigeração: 1100 BTUs/h

- Chave seletora eletrônica modelo CSE-24, da IOPE Instrumentos de precisão Ltda.

Características:

Número de canais: 24

Temperatura ambiente de trabalho: -40 a +70°C

Tensão máxima de comutação: 60 mV

Impedância de entrada: 400 MΩ

Corrente máxima de saída: 40 mA

Alimentação: 110/220 V, 50/60 Hz

Consumo médio: 0,3 W

- Transmissor de pressão absoluta, programável, modelo LD 300 A2, da Smar Equipamentos Ind. Ltda.

Características:

Sensor de pressão: célula capacitiva

Faixa de calibração (span): 0 a 400 mbar, correspondente a um sinal de saída de 4 a 20 mA

Precisão: $\pm 0,2$ % do span (inclui efeitos de linearidade, histerese e repetibilidade)

Limites de temperatura de operação:

- Ambiente: -25°C a +70°C

- Fluido de processo na célula: -20°C a 100°C

- Limite de sobrepressão: 140 kgf/cm²

Efeito da temperatura:

- Erro total no span máximo: $\pm 0,025$ % do span por °C

- Erro total no span mínimo: $\pm 0,225$ % do span por °C

Programação: Programador Smar, via modulação de pulso na linha, de 4 a 20 mA

- Memória RAM: 8 Kbytes

- Memória EEPROM: 32 Kbytes expansíveis

- Visor: 32 dígitos

- Alimentação: 9 V

- Indicador digital de temperatura modelo ID4 K-8, da S&E Instrumentos de Teste e Medição Ltda.

Características:

Calibração: -20 a $+199,99^{\circ}\text{C}$, para termopar tipo T

- Detector de vazamentos Spectron 3000S, da Edwards High Vacuum International.

Características:

O Spectron 3000S é um detector de vazamentos com espectômetro de massa, que trabalha baseado na técnica de localização e medida de vazamento do gás hélio. O equipamento é formado por um console de vácuo, onde se encontra o sistema de bombeamento e controle de vácuo, e o módulo de controle de processo, onde estão os visores e a maioria dos controles.

Sensibilidade (equivalente de ar): 2×10^{-11} mbar.l/s, na velocidade normal de bombeamento e 2×10^{-12} mbar.l/s, na velocidade reduzida de bombeamento.

Vazamentos maciços: sistema automático em dois estágios, que permite detectar vazamentos maiores que 2000 mbar l/s.

Bomba de baixo vácuo: mecânica rotativa de dois estágios E2M18. Vazão de $25 \text{ m}^3/\text{h}$ e pressão mínima de 10^{-4} mbar.

Bomba auxiliar: mecânica rotativa de dois estágios E2M2. Vazão de $3,4 \text{ m}^3/\text{h}$ e pressão mínima de $2,5 \times 10^{-4}$ mbar.

Bomba de alto vácuo: difusora a vapor de óleo E203S. Vazão de $288 \text{ m}^3/\text{h}$ e pressão mínima de 5×10^{-7} mbar.

Medidores de pressão: Pirani PRM 10K (1000 a 10^{-3} mbar) e PRL 10K (1000 a 10^{-4} mbar), e um "Plus-Built-In Ion Monitor" (10^{-3} a 10^{-7} mbar).

- Estufa de secagem e esterilização modelo 320 SE, da FANEM Ltda. Temperatura máxima: 300°C .

- Bomba de vácuo mecânica de duplo estágio modelo D 15, da HF Vácuo Ind. Com. Ltda.

Características:

Capacidade: 15,5 m³/h

Pressão mínima: 7×10^{-3} mbar

Motor: 1 HP

Rotação da bomba: 540 r.p.m.

- Potenciômetro portátil modelo 3196 DY da Foster Instrument CO.
- Tubo de ferro, com 1 m de comprimento e 8 mm de diâmetro, com uma resistência elétrica de 8 ohms no seu interior.
- 4 flanges de resina com pinos passantes.
- Garrafa para o metanol, construída em vidro Pyrex com volume de 3 litros.
- 3 válvulas de esfera, 1/4", modelo A-105 da Válvulas Worcester do Brasil Ltda.
- 2 válvulas de esfera, 1/4", modelo CF 8M, da Valmicro Ind. Com. de Válvulas S.A.
- Fio de cobre Pireterm, da Pirelli S.A., bitola 0,254 mm.
- Fio de constantan Consterm, da aços Citral Ltda, bitola 0,254 mm com resistência de 9,83 Ω /m a 25°C.
- Solda TRINÚCLEO tipo I12 M10/P142 da Best Soc. Bras. de Metais.
- 3 termômetros padrão, com divisões de 0,1°C, da Incotherm, nas faixas de -38 a 12°C, -30 a 50°C e 48 a 102°C.

- 2 termômetros padrão, com divisões de $0,1^{\circ}\text{C}$, da ASTM, nas faixas de 75 a 105°C e 95 a 155°C .

- Carvão ativado Carbono 119, das Ind. Químicas Carbomafra S.A.

Características:

Número de iodo: $850-1.000$ mg de I_2/g

Dureza: mínimo 90 %

Umidade: máximo 10 %

Cinzas: máximo 10 %

- Metanol (para análise), da Merck S.A. Indústrias Químicas.

- óleo térmico Syltherm 800, da Dow Corning.

- Adesivo Rhodiastic da Rhodia.

- Resina AV-8 da Ciba Geigy.

2 - MÉTODOS

2.1 - Escolha do método de determinação da condutividade térmica efetiva do leito empacotado fixo formado por carvão ativado e metanol ou gás hélio

Foi escolhido um método estacionário, absoluto, radial, de geometria cilíndrica (vide item 2 da Introdução).

O método transiente não é apropriado para materiais adsorventes em presença do adsorvato, devido ao calor de adsorção e dessorção. O reequilíbrio do adsorvato, após uma perturbação térmica, ocasiona transferências de calor e massa, que se superpõem aos efeitos da condutividade térmica.

A geometria cilíndrica foi escolhida por dar resultados melhores que o método do plano, e pela maior facilidade de construção, quando comparada com o da esfera.

A razão entre o comprimento e o diâmetro interno da célula de medida da condutividade térmica construída é, aproximadamente, 12. Este valor é suficiente para que o efeito de transferência de calor nas extremidades da célula seja desprezado.

No centro da célula há uma resistência elétrica, mantida sob uma tensão constante por meio de uma fonte estabilizada regulável. As paredes externas são mantidas a uma temperatura constante por meio do banho termostaticado com óleo térmico.

As medidas de temperatura são feitas de hora em hora ou no fim do dia e início do outro até o regime estacionário ser atingido, (6 a 20 h), e a condutividade térmica efetiva do leito é dada por:

$$K_l = \frac{Pot}{2 \cdot \pi \cdot L} \ln \frac{r}{r_o} \left(\frac{1}{T_r - T_o} \right) \quad (\text{III-1})$$

onde: K_l = condutividade térmica efetiva do leito
 Pot = potência dissipada pela resistência elétrica
 L = comprimento do cilindro
 T_r = temperatura na posição radial r
 T_o = temperatura na posição radial r_o
 r_o = raio interno da célula

Os valores das temperaturas nas diversas posições radiais são colocados na forma de temperatura em função de $\ln(r_o/r)$. Através de uma regressão linear, temos o coeficiente angular (m) da reta dado pela equação:

$$m = (T_o - T_r) / \ln(r_o/r) \quad (\text{III-2})$$

portanto:

$$K_l = \frac{Pot}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot m} \quad (\text{III-3})$$

2.2 - Termopares

2.2.1 - Construção

Foi utilizado o método matricial (Silveira, 1990), onde 2 a 3 fios de cobre são soldados a um único fio de constantan, de acordo

com a posição dos mesmos na célula de medida (figura 8).

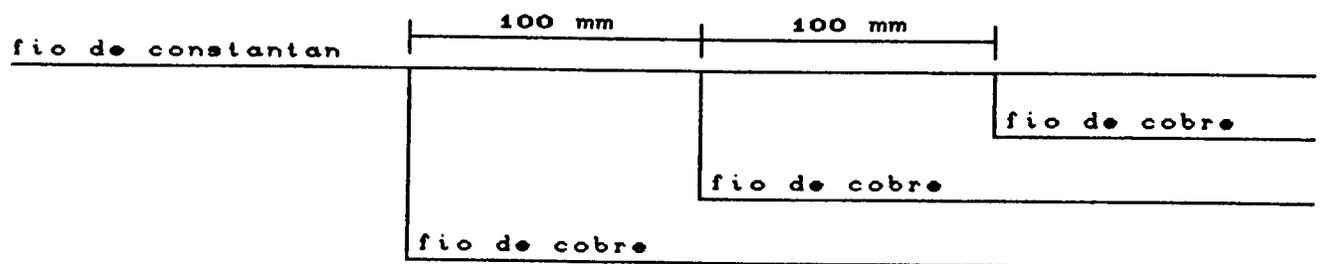


FIG. 8 - Método matricial de montagem dos termopares.

Inicialmente, os fios foram decapados por abrasão mecânica (lixamento) somente nos locais em contato com a solda, aplicando-se um fluxo à base de cloro. O uso do fluxo permitiu obter-se uma remoção completa dos óxidos de níquel e, ao mesmo tempo, provocou porosidades dentro das quais foi introduzido o estanho da solda.

A dimensão média dos pontos de junta quente, assim obtidos, foi muito próxima a de uma esfera com diâmetro de 1,8mm, a fim de possibilitar um maior número de contatos entre a junta e o adsorvente.

A montagem matricial possibilitou uma redução do número de fios, facilitando a instalação dos termopares no interior do cilindro de inox.

2.2.2 - Calibração

Foi utilizado o seguinte procedimento (figura 9):

- introdução da junta quente do termopar no banho termostaticado.
- introdução da junta fria do termopar em um banho de gelo fundente.
- ajuste do banho termostaticado a uma temperatura pré determinada, numa faixa entre 10 e 150°C , em intervalos de 5°C .
- uma vez atingida esta temperatura, foi efetuada uma leitura simultânea do termômetro padrão e da força eletromotriz (f.e.m.) no potenciômetro.
- com os pontos de f.e.m. em função da temperatura, construiu-se uma curva de calibração.

Foi realizada, também, uma calibração conjunta do termopar com o indicador de temperatura, na faixa de 0 a 100°C .

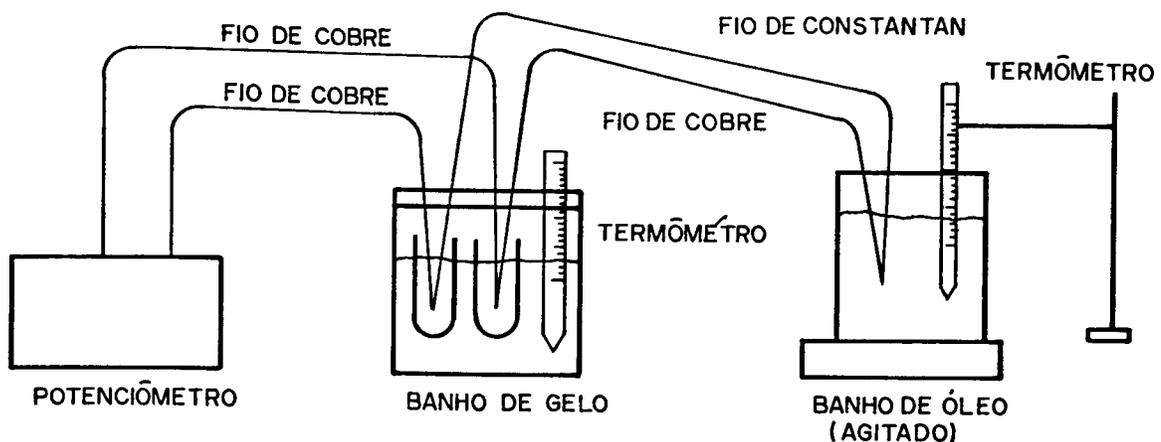


FIG. 9 - Esquema de calibração dos termopares.

2.3 - Construção dos flanges de resina para a saída dos fios dos termopares e da resistência elétrica.

Apesar da disponibilidade de flanges com pinos passantes no mercado, foi necessária a sua construção, devido à incompatibilidade dos fios existentes nos flanges comerciais e os utilizados para construção dos termopares.

Foram construídos 3 flanges de resina, nas seguintes formas construtivas:

- 1 flange para a passagem do fio de cobre ligado à resistência.

- 2 flanges para a passagem de 5 fios de constantan e 18 fios de cobre.

O esquema de construção pode ser visto na figura 10.

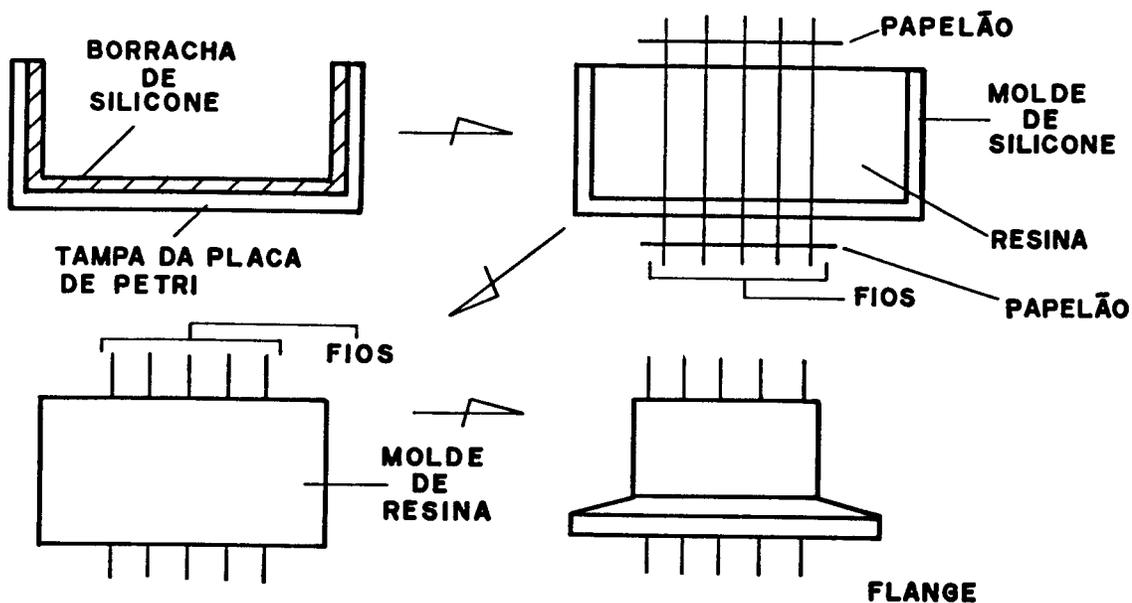


FIG. 10 - Esquema de construção dos flanges.

Colocou-se a borracha de silicone no interior da tampa da placa de Petri e fez-se o molde. Aqueceu-se com o soprador térmico (300°C) até que a borracha de silicone secasse, ficando, porém, maleável.

O molde, já com os fios colocados, foi preenchido com resina e permaneceu em estufa 24 horas, a uma temperatura de 100 a 110°C. Após o endurecimento da resina, retirou-se o molde de borracha e a resina moldada foi usinada em torno mecânico, o que lhe deu a forma desejada.

2.4 - Instalação dos termopares e da resistência elétrica

Após a confecção e calibração dos termopares e a confecção dos flanges, procedeu-se à instalação dos termopares no interior do cilindro de inox.

A extremidade do termopar, na qual se tem apenas o fio de constantan, foi presa, através de conectores tipo Sindal, ao disco de teflon de uma das extremidade no cilindro. A outra extremidade do termopar, na qual se encontram ambos os fios (cobre e constantan), foi conectada ao flange.

2.5 - Caracterização do carvão ativado

2.5.1 - Classificação

O carvão foi classificado através de um conjunto de peneiras

padronizadas no sistema Tyler, com aberturas de 1,68, 1,19 e 0,841 milímetros, além do fundo.

2.5.2 - Umidade

Uma amostra do carvão foi colocada num cilindro, com volume de 500 ml e dotado de conexão para bomba de vácuo.

O cilindro com carvão ativado foi pesado, colocado num banho a 120°C e bombeado sob uma pressão de 7×10^{-8} mbar durante 24 horas.

Após este período, o cilindro foi pesado e novamente bombeado. Foi feita nova pesagem após 8 horas e assim, sucessivamente, até o peso ficar constante.

2.5.3 - Densidade

A determinação da densidade do carvão foi feita, utilizando-se um picnômetro calibrado de 25 ml. A amostra de carvão foi pesada e umidificada com água, a fim de preencher os poros internos e, assim, determinar-se somente o seu volume externo.

O carvão foi colocado no picnômetro e completou-se o volume com diferentes líquidos: água, óleo térmico e óleo de soja.

Para confirmar as medidas, foram feitas determinações utilizando microesferas de vidro com densidade aparente conhecida e que não penetravam nos poros do carvão. O carvão foi colocado no picnômetro, mantido sob vibração e as microesferas de vidro foram colocadas até completar o seu volume (Buczek e Geldart, 1986).

2.5.4 - Tratamento

O carvão ativado foi tratado com o propósito de se retirar o máximo de umidade e substâncias estranhas adsorvidas ou presentes no sistema.

O leito de carvão foi aquecido dentro da célula de medida a 120°C e, simultaneamente, bombeado com vácuo mecânico (pressão de sucção de 7×10^{-9} mbar) por um período de 8 horas. Após este período, a célula foi deixada sob vácuo à temperatura ambiente, por 16 horas.

Foi adsorvido metanol previamente desaerado, até ser atingida uma pressão de equilíbrio com o leito (pressão de saturação à temperatura ambiente). Após 24 horas, o leito saturado com metanol foi, novamente, aquecido a 120°C e bombeado por 8 horas.

Este processo de "lavagem" foi repetido mais duas vezes, de tal forma que todos os contaminantes entrassem em equilíbrio com o metanol e fossem retirados do sistema.

2.6 - Colocação do carvão ativado na célula de medida da condutividade térmica

A célula foi apoiada sobre um vibrador e o carvão foi sendo colocado de tal forma que houvesse uma acomodação uniforme dentro do cilindro (figura 11).

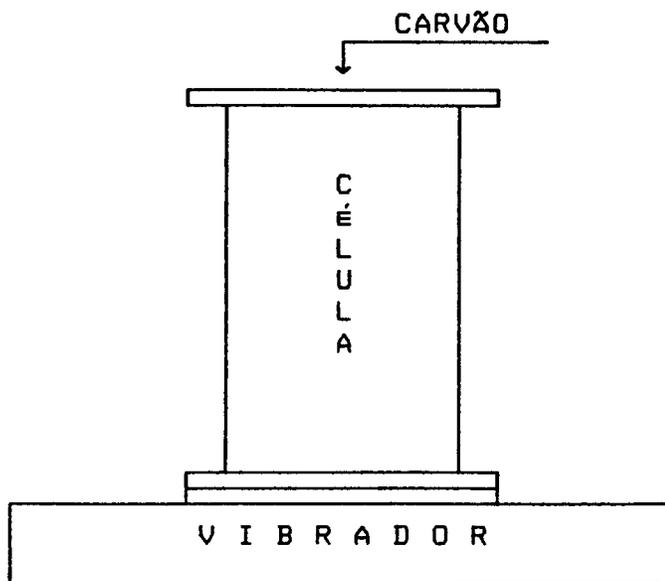


FIG. 11 - Esquema de colocação do carvão ativado na célula de medida da condutividade térmica.

2.7 - Detecção de vazamentos na célula de medida da condutividade térmica

Foi utilizado um detector de vazamentos com espectômetro de massa (Spectron 3000S), que fez o bombeamento do sistema até o mesmo atingir pressões de alto vácuo ($< 10^{-5}$ mbar).

Em seguida, foi aspergido gás hélio nos locais susceptíveis de vazamentos. Havendo alguma falha na vedação do sistema, o gás é succionado e detectado pelo espectômetro, que indica uma taxa de

vazamento em mbar.litro/segundo, correspondendo a um aumento de pressão de 1 mbar por segundo em um volume de 1 litro (Moutinho et alii, 1975).

Todas as válvulas e conexões utilizadas no experimento foram testadas por este método.

2.8 - Determinação da massa de metanol adsorvido pelo leito de carvão ativado

Antes de cada adsorção, eram medidos o volume e a temperatura do metanol líquido contido numa garrafa graduada. Utilizando a equação III-4 (Yaws, 1977), que fornece a relação entre a densidade do metanol e a temperatura, foi possível calcular a massa de metanol contida na garrafa.

$$\rho_m = 1,28331 \cdot 10^3 - 3,3389 \cdot T + 8,65165 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,01655 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$

$$\text{Faixa de validade: } 179,3 \text{ K} < T < 337,9 \text{ K} \quad (\text{III-4})$$

onde: ρ_m = densidade do metanol (g/l)

T = temperatura do metanol (K)

Após a adsorção e com a temperatura do metanol dentro da garrafa estabilizada, repetia-se o processo descrito anteriormente e, por diferença, determinava-se a massa adsorvida pelo leito.

2.9 - Cálculo do percurso livre médio das moléculas de gás hélio e metanol

Foi utilizada a seguinte expressão para o cálculo do percurso livre médio (Cussler, 1984):

$$\delta = \frac{k.T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot P} \quad (\text{III-5})$$

onde: δ = percurso livre médio das moléculas
k = constante de Boltzmann
d = diâmetro de colisão das moléculas
P = pressão absoluta

Os valores dos diâmetros de colisão são:

- d = 2,551 Å, para o gás hélio;
- d = 3,626 Å, para o metanol.

2.10 - Análise estatística dos dados

Para avaliar a significância da correlação nas regressões lineares, foi utilizado o teste "t" (Dunn e Clark, 1987).

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - CARVÃO ATIVADO C - 119

- Classificação

O carvão foi classificado de acordo com a sua granulometria, e os resultados obtidos estão na tabela 1.

Mesh (n ^o)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	Fração de massa retida (%)
+10	1,680	0	0
-10 +14	1,190	5.666	62,1
-14 +20	0,841	3.165	34,6
Fundo	0	296	3,3

TABELA 1 - Distribuição granulométrica do carvão C-119.

Somente as partículas de carvão classificadas entre -10 e +14 mesh foram utilizadas. As dimensões das partículas estão entre 1,190 e 1,680 mm, e a dimensão média característica da partícula (D) é igual a $1,45 \pm 0,25$ mm.

- Densidade

A densidade determinada do carvão ativado úmido (antes do tratamento) foi de $1,08 \pm 0,05$ g/cm³.

- Umidade

A umidade determinada do carvão, em base seca, foi de 9,02 % .

- Massa de carvão colocada na célula de medida da condutividade térmica

Foram colocados 2876 g de carvão ativado úmido para preencher todo o volume interno da célula (5635 cm^3). Após o tratamento, a massa de carvão anidro, calculada a partir de sua umidade inicial, foi de 2.638 g.

- Porosidade externa aparente do leito de carvão ativado anidro dentro da célula

A porosidade determinada do leito foi de $0,53 \pm 0,02$.

2 - CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Foi feita uma calibração para cada termopar, relacionando força eletromotriz (f.e.m.) à temperatura (T).

Não foi encontrada uma diferença expressiva entre as curvas de calibração dos diversos termopares, sendo este o comportamento esperado, pois todos os termopares foram confeccionados com o mesmo material e seguindo-se uma mesma metodologia.

Desta forma, temos uma única equação, utilizando os 1188 pontos de f.e.m em função da temperatura, calibrados na faixa de 10 a 150°C :

$$\begin{aligned} \text{f.e.m.} &= -337,372 + 50,395 * T & (\text{IV-1}) \\ R &= 0,999 \end{aligned}$$

onde: f.e.m. = força eletromotriz (μV)

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

R = coeficiente de correlação

Foi feita, também, uma calibração conjunta do termopar com o indicador de temperaturas, na faixa de 0 a 100°C . A equação de ajuste entre os 30 pontos foi a seguinte:

$$\begin{aligned} T &= 1,54 + 0,924 T_l & (\text{IV-2}) \\ R &= 0,999 \end{aligned}$$

onde: T_l = temperatura lida no indicador ($^{\circ}\text{C}$)

Nos dois casos, foi observada uma excelente correlação, ao nível de 0,05% de significância.

3 - TESTE DE VAZAMENTOS NA CÉLULA DE MEDIDA DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Utilizando-se o detector de vazamentos, foram obtidos valores menores que 2×10^{-12} mbar.l/s, significando que a célula não apresentava vazamentos na faixa de sensibilidade do detector.

4 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO ANIDRO SOB VÁCUO

As temperaturas, nas diversas posições radiais, foram registradas ao longo do tempo até ficarem estáveis (figura 12).

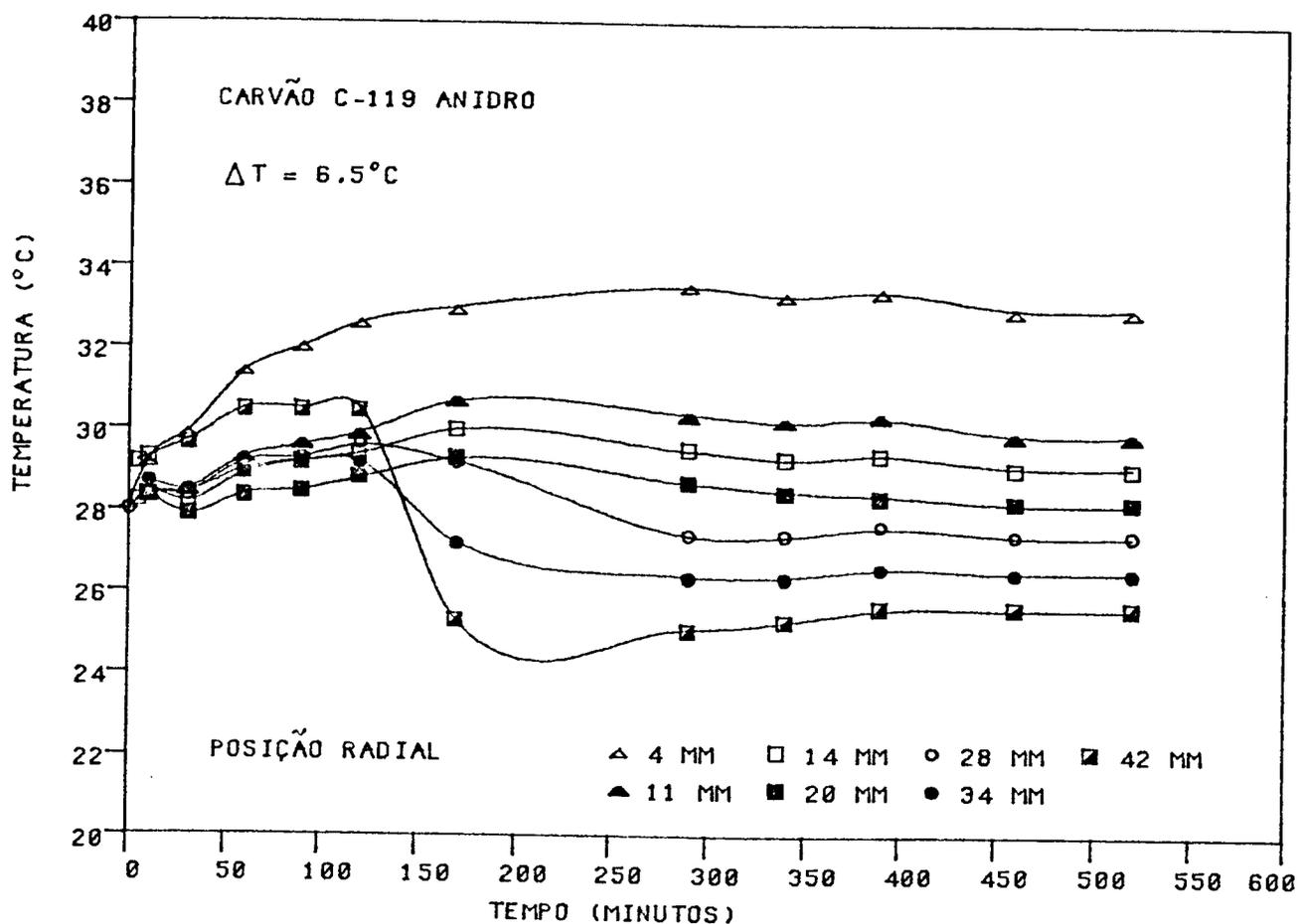


FIG. 12 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro ($^{\circ}\text{C}$) em função do tempo (min), nas diversas posições radiais ($\Delta T = 6,5^{\circ}\text{C}$).

Analisando a figura 12, pode-se verificar que as temperaturas mantiveram-se estáveis após 8 horas do início do experimento. Esta condição indica que o estado estacionário foi atingido. A partir deste momento, são graficadas as temperaturas em função do logaritmo natural da razão entre a posição radial e o raio externo da célula de medida (Figura 13).

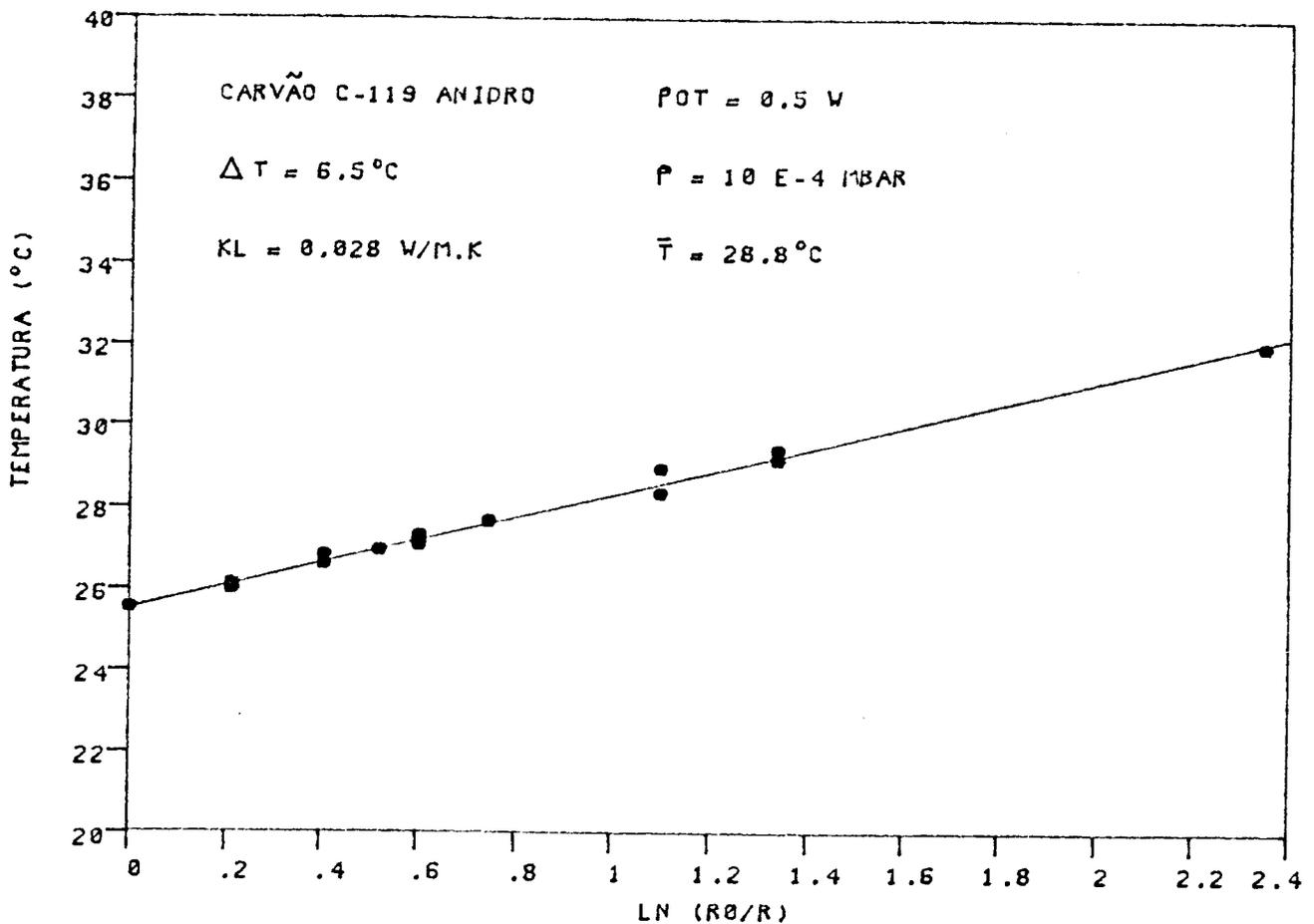


FIG. 13 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro (°C) em função de $\ln (r_0/r)$ ($\Delta T = 6,5^\circ\text{C}$).

Pode-se observar pela figura 13 que os 18 pontos variam de uma forma linear, podendo ser representada por uma reta cuja equação é a seguinte:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 25,5 - 2,81 * \ln(r/r_0) \quad (\text{IV-3})$$
$$R = -1,00$$

A correlação foi significativa ao nível de 0,05 %.

A partir da equação da reta, a condutividade térmica efetiva do leito de carvão anidro foi calculada conforme descrito no item 2.2 da Introdução.

$$K_1 = 0,028 \text{ W/m K}$$

$$\text{com: } P = 10^{-4} \text{ mbar}$$

$$Pot = 0,5 \text{ W}$$

$$\Delta T = 6,5 ^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{T} = 28,8 ^{\circ}\text{C}$$

Foi feita uma determinação da condutividade, seguindo o mesmo procedimento anterior, aumentando a potência dissipada pela resistência elétrica para 2,0 W.

Esta modificação aumentou o gradiente de temperatura interno do leito e a temperatura média do mesmo passou de 28,8 °C para 38,4 °C.

Na figura 14 é indicada a variação das temperaturas ao longo do tempo. Pode-se verificar que o estado estacionário foi atingido 20 horas após o início do experimento.

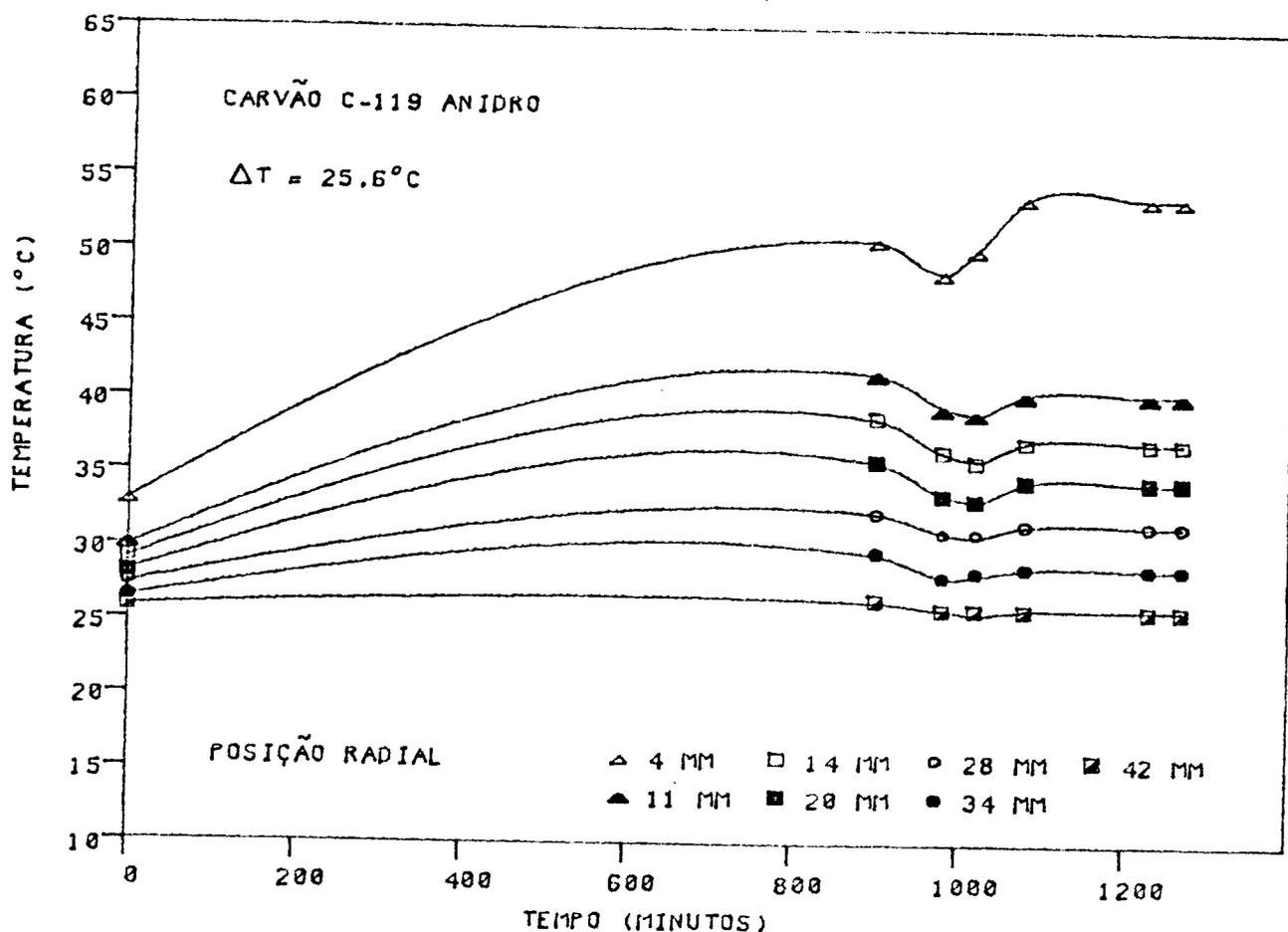


FIG. 14 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro ($^{\circ}\text{C}$) em função do tempo (min), nas diversas posições radiais ($\Delta T = 25,6^{\circ}\text{C}$).

A partir do momento em que o estado estacionário foi atingido, puderam graficar-se as temperaturas em função do logaritmo natural da razão entre o raio do cilindro e a posição radial (figura 15).

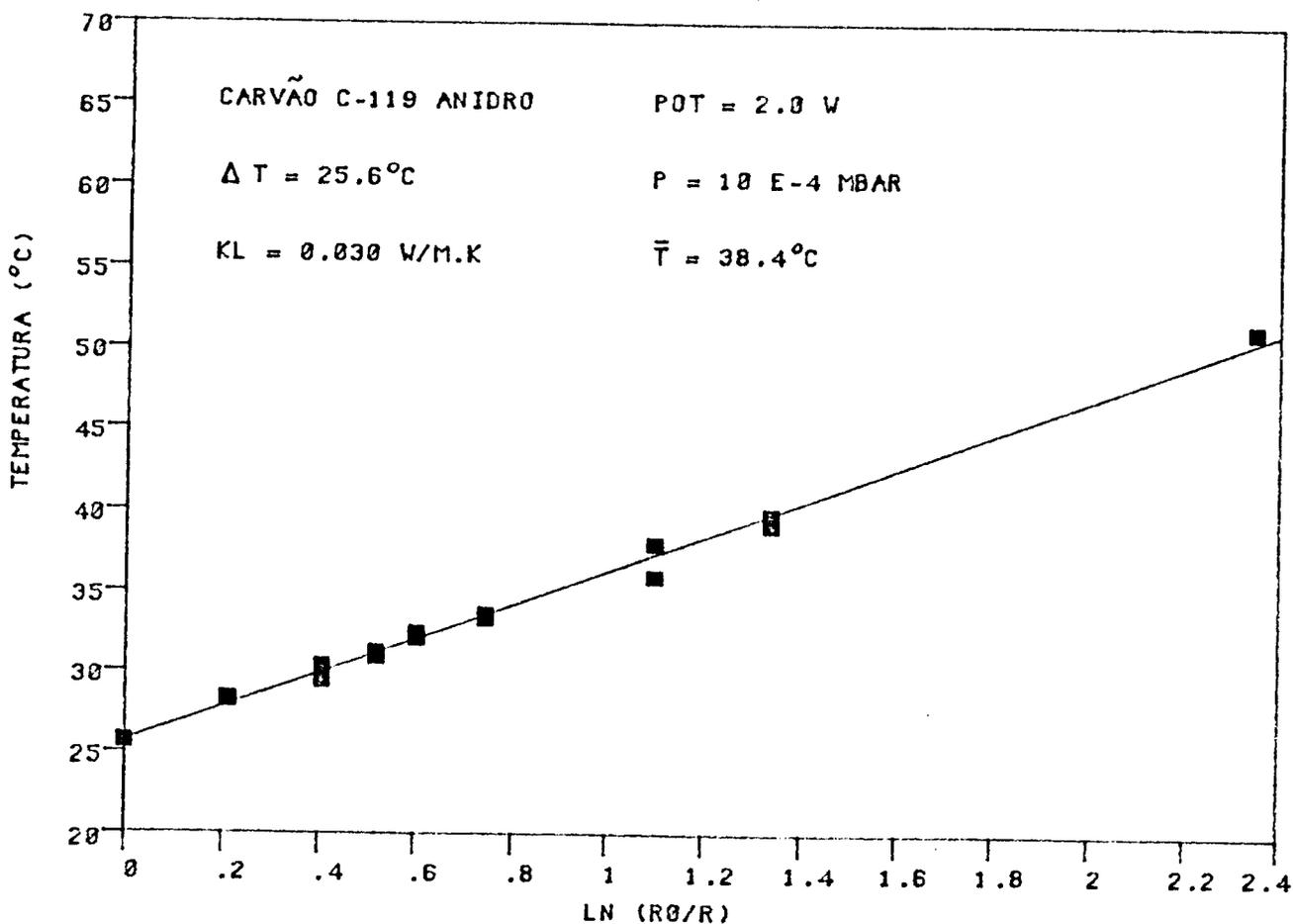


FIG. 15 - Temperatura do leito de carvão ativado anidro ($^{\circ}\text{C}$) em função de $\ln (r_0/r)$ ($\Delta T = 25,6^{\circ}\text{C}$).

Na figura 15, pôde-se verificar que houve um comportamento linear dos valores de temperatura, que pode ser representado pela seguinte equação:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 25,7 - 10,57 \ln (r/r_0) \quad (\text{IV-4})$$

$$R = -1,00$$

A correlação foi significativa ao nível de 0,05%.

A partir da equação da reta temos que:

$$K_l = 0,030 \text{ W/m.K}$$

com: $P = 10^{-4}$ mbar

$$\text{Pot} = 2,0 \text{ W}$$

$$\Delta T = 25,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{T} = 38,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

A diferença entre os dois resultados (7%) pode ser explicada pelo fato de as temperaturas terem sido maiores no segundo caso, podendo ter havido um acréscimo na condutividade devido à radiação.

A condutividade térmica do leito sob vácuo fornece o valor de uma condutividade residual, onde a transferência de calor, dentro do leito, ocorre apenas devido aos contatos sólidos e por radiação térmica entre os grãos. Esta medida permite a identificação do parâmetro ρ do modelo de Bauer e Schlünder e do valor de K_c do modelo de Kunii e Smith (itens 2.3.1 e 2.3.2 da Revisão).

5 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO + GÁS HÉLIO

Foram feitas determinações da condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado sob diferentes pressões de gás hélio (10^{-4} a 350 mbar) e os resultados estão na figura 16.

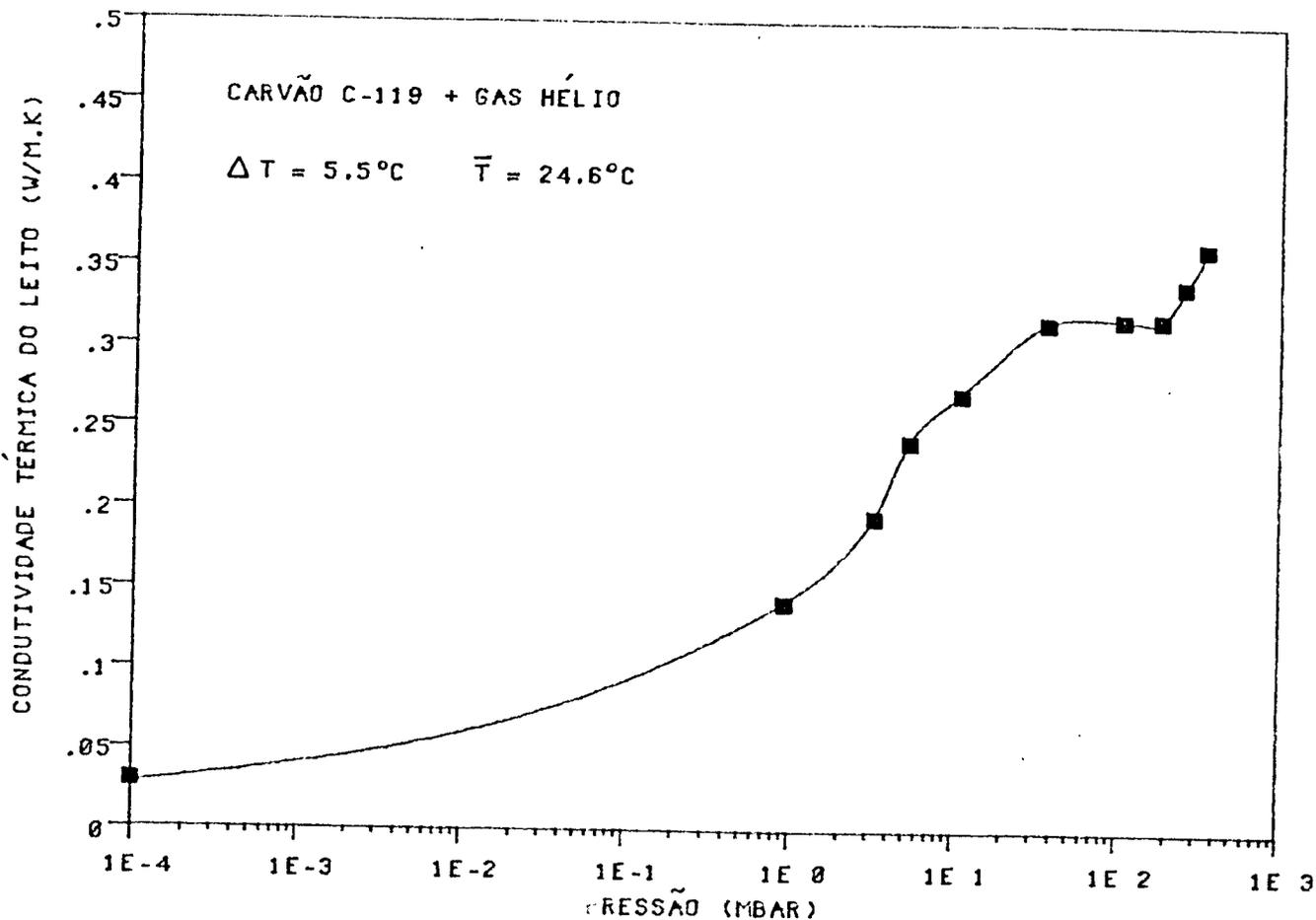


FIG. 16 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) em função da pressão de gás hélio (mbar).

A partir dos valores de condutividade em função da pressão, podemos identificar os parâmetros do modelo de Bauer e Schlünder, e determinar a condutividade da partícula sólida de carvão por esse modelo e pelo de Kunii e Smith.

A determinação das condutividades térmicas do leito foi feita da mesma forma que para o leito anidro (item 4 de Resultados). O nível de significância das correlações foi de 0,05% .

Analisando-se a figura 16, verifica-se que, de 10^{-4} a 1 mbar, há um aumento na condutividade do leito de 407 % (de 0,028 a 0,142 W/m.K), e, de 1 a 40 mbar, há um acréscimo na condutividade do leito de 123 % (de 0,142 a 0,318 W/m.K). Apesar da condutividade do gás e do sólido serem praticamente constantes, na faixa de 10^{-4} a 40 mbar, o percurso livre médio das moléculas do gás hélio tem a mesma ordem de grandeza da dimensão característica das partículas sólidas (D) (tabela 2), caracterizando-se, desta forma, um regime, onde tanto a pressão como "D" influenciam a condutividade térmica do gás ($Kn \cong 1$).

Pressão (mbar)	δ/D	δ/D'
10^{-4}	10^3	$2 \cdot 10^5$
1	0,1	180
40	$3 \cdot 10^{-3}$	5
200	$6 \cdot 10^{-4}$	0,9
350	$4 \cdot 10^{-4}$	0,5

TABELA 2 - Número de Knudsen intergranular (δ/D) e no interior dos macroporos (δ/D'), para diferentes pressões do leito (mbar) com gás hélio a 24,6°C.

De 40 a 200 mbar, a condutividade do leito se mantém constante (0,318 W/m.K), uma vez que os valores de condutividade térmica da partícula sólida e do gás hélio são constantes.

Acima de 200 mbar, a condutividade do leito volta a aumentar. Nota-se, que para estas pressões relativamente altas, o percurso livre médio das moléculas do gás é da mesma ordem de grandeza dos macroporos do carvão ($D' = 10^4 \text{ \AA}$), caracterizando um regime, onde tanto a pressão como "D'" influenciam a condutividade do gás ($Kn \cong 1$), o que explica o aumento da condutividade do leito.

O comportamento da condutividade térmica do leito em função da pressão de gás hélio (figura 16) foi semelhante ao observado por Gurgel (1989) em seus experimentos (tabela 3).

Pressão (mbar)	Cond. térmica do leito + He (W/m.K)		$\Delta(\%)$
	Experimental	Gurgel (1989)	
10^{-4}	0,028	0,056	100
1	0,142	0,198	39
3	0,195	0,269	38
10	0,272	0,331	22
30	0,316	0,350	11
100	0,318	0,362	14
200	0,318	0,376	18

TABELA 3 - Comparação entre as condutividades térmicas efetivas do leito (W/m.K) adsorvido com gás hélio, obtidas experimentalmente e por Gurgel (1989).

Gurgel utilizou um leito composto de carvão ativado AC-35, cujas partículas tinham formato cilíndrico com 5 mm de diâmetro e 6 mm de comprimento e a porosidade do leito ($\epsilon = 0,39$) foi bem inferior à do nosso experimento ($\epsilon = 0,53$), sendo estes os motivos das diferenças entre os dados.

5.1 - Parâmetros do modelo de Bauer e Schlünder para o leito de carvão ativado C-119

De acordo com Bauer e Schlünder (B.S.), o fator de forma (C_f) para partículas "quebradas" é igual a 1,4 e, como a porosidade do leito é 0,53, temos que $B = 1,225$ (eq. II-4).

A dimensão característica da partícula é igual a 1,45 mm e a temperatura média do leito (\bar{T}), 24,6 °C.

Os valores da emissividade média do carvão (e), γ , diâmetro de colisão das partículas de gás hélio (d) e condutividade térmica do gás (K_g), são os seguintes (Cussler, 1984; Perry e Green, 1984; Reid et alii, 1987; Weast, 1987):

$$e = 0,8$$

$$\gamma = 5/3$$

$$d = 2,551 \text{ \AA}$$

$$K_g = 0,148 \text{ W/m.K}$$

Calculando-se a condutividade térmica devida à radiação (eq. II-5), obtém-se:

$$K_r = 0,006 \text{ W/m.K}$$

A partir destes valores, e com os dados de condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado em função da pressão de gás hélio (figura 16), além das equações II-6 a II-14, temos:

$$a = 0,86$$

$$\rho = 0,042$$

$$K_s = 0,935 \text{ W/m.K}$$

Na figura 17, são mostrados os pontos experimentais em comparação com os valores calculados pelo modelo.

Verifica-se que o ajuste do modelo de Bauer e Schlünder aos pontos experimentais foi satisfatório. A diferença média, entre os pontos calculados pelo modelo e os experimentais, foi de 4,6 %, considerando-se somente os pontos até 200 mBar.

Acima de 200 mbar, o gás, penetrando nos macroporos das partículas de carvão, contribui para o aumento da condutividade do sólido. A partir daí, o modelo de B.S. não se ajusta bem aos dados, pois considera a condutividade térmica da partícula sólida constante a qualquer pressão.

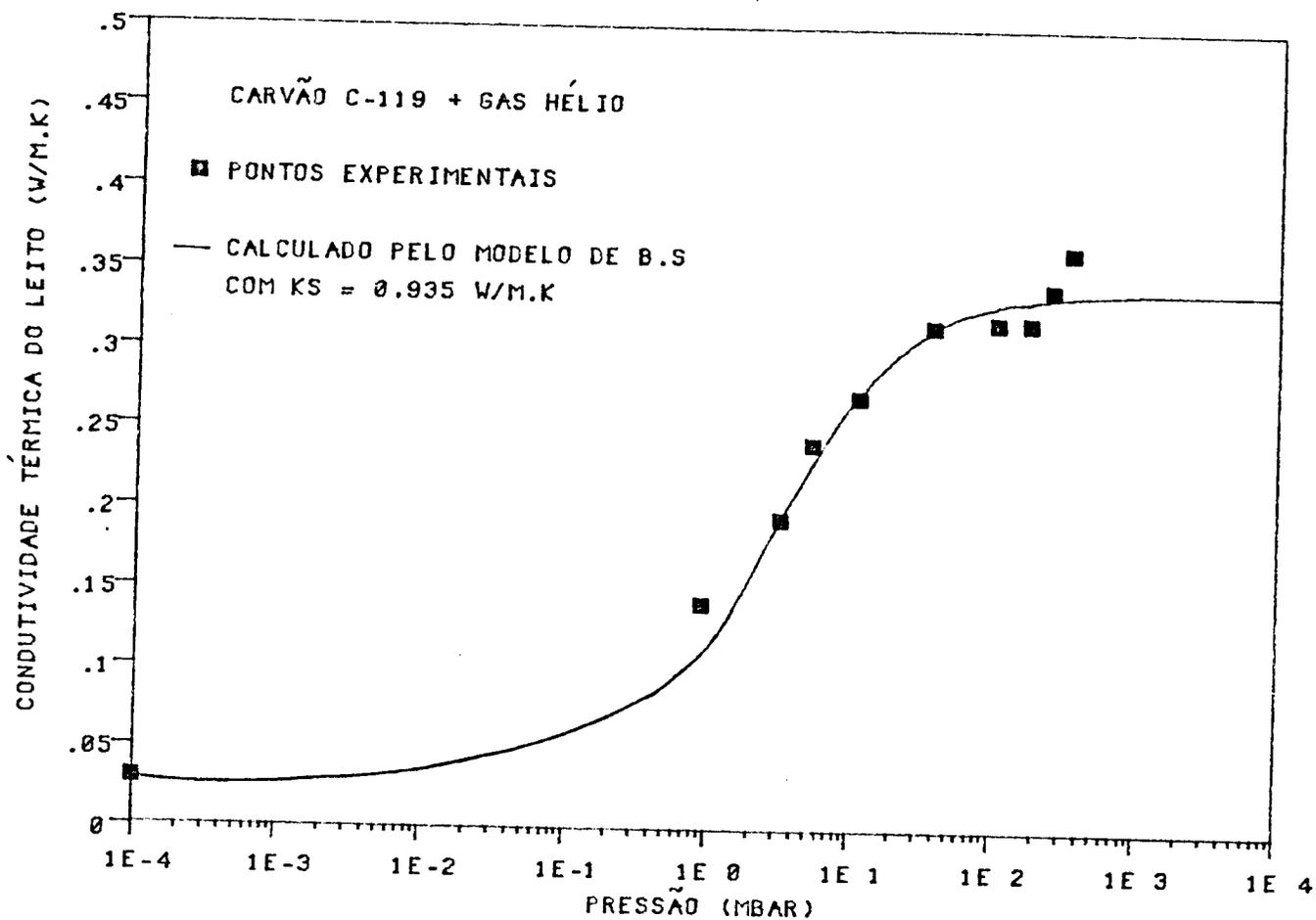


FIG. 17 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) experimental e calculada pelo modelo de Bauer e Schlünder em função da pressão de gás hélio (mbar).

5.2 - Condutividade térmica da partícula de carvão ativado C-119 determinada pelo método de Kunii e Smith

A partir dos valores de: condutividade térmica do leito de carvão sob pressão de 200 mbar de gás hélio ($K_l = 0,318 \text{ W/m.K}$), condutividade térmica residual ($K_c = 0,028 \text{ W/m.K}$), condutividade térmica do gás hélio ($K_g = 0,148 \text{ W/m.K}$) e porosidade do leito ($\epsilon = 0,53$), temos que (eq. II-16):

$$K_s = 0,450 \text{ W/m.K}$$

Utilizando os valores da condutividade térmica da parte em série (K_s), $\beta = 1$ e $n = 1,42$, temos que (eqs. II-19 e II-25):

$$K_p = 0,763 \text{ W/m.K}$$

Comparando-se os valores da condutividade térmica da partícula sólida, calculados pelos métodos de Bauer e Schlünder e Kunii e Smith, verifica-se que há uma diferença de 18% entre eles. Esta diferença é aceitável, por serem os dois métodos teóricos e estarem dentro da margem de erro prevista pelos autores (Kunii e Smith, 1960; Tsotsas e Martin, 1987).

Gurgel (1989) obteve para o carvão ativado AC-35 uma condutividade térmica da partícula de $0,540 \text{ W/m.K}$, utilizando o método de Bauer e Schlünder. A diferença nos valores de condutividade térmica da partícula é devido ao fato de os carvões serem diferentes, sendo que o C-119 é melhor condutor de calor que o AC-35.

6 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO + METANOL

Foram efetuadas medidas dos perfis de temperatura e o cálculo das diferentes condutividades térmicas efetivas do leito de carvão ativado adsorvido com diferentes massas de metanol. Para cada massa adsorvida, o leito foi submetido a diferentes gradientes de temperaturas.

A determinação das condutividades foi realizada da mesma forma que para o leito de carvão anidro sob vácuo e com gás hélio (itens 4 e 5 de Resultados). O nível de significância das correlações assim obtidas foi de 0,05 %.

Os valores de condutividade térmica do leito de carvão ativado em função de diferentes massas de metanol adsorvidas estão na figura 18.

Podemos observar, na figura 18, que as condutividades térmicas do leito, sob diferentes gradientes de temperatura, tiveram comportamentos semelhantes, até uma massa adsorvida de 216 g de metanol/kg carvão.

Até este ponto, a diferença média, entre as condutividades K_{l_1} e K_{l_2} , foi de 13,2 %; e entre K_{l_1} e K_{l_3} , foi de 32 %. Estas diferenças são devidas ao aumento da pressão com a temperatura média.

Uma pequena parte desta diferença entre as condutividades pode, ainda, ser atribuída à elevação da transferência de calor por radiação.

A partir de 216 g metanol/kg carvão, começa a haver uma convergência nos valores das condutividades, medidas sob

diferentes gradientes de temperatura, até atingirem valores próximos entre si, na faixa de 252 g de metanol/kg carvão.

Deste valor até a saturação do carvão ativado que obtivemos com 316 g de metanol/kg carvão, o valor das condutividades oscilaram em torno de $0,730 \pm 0,077$ W/m.K.

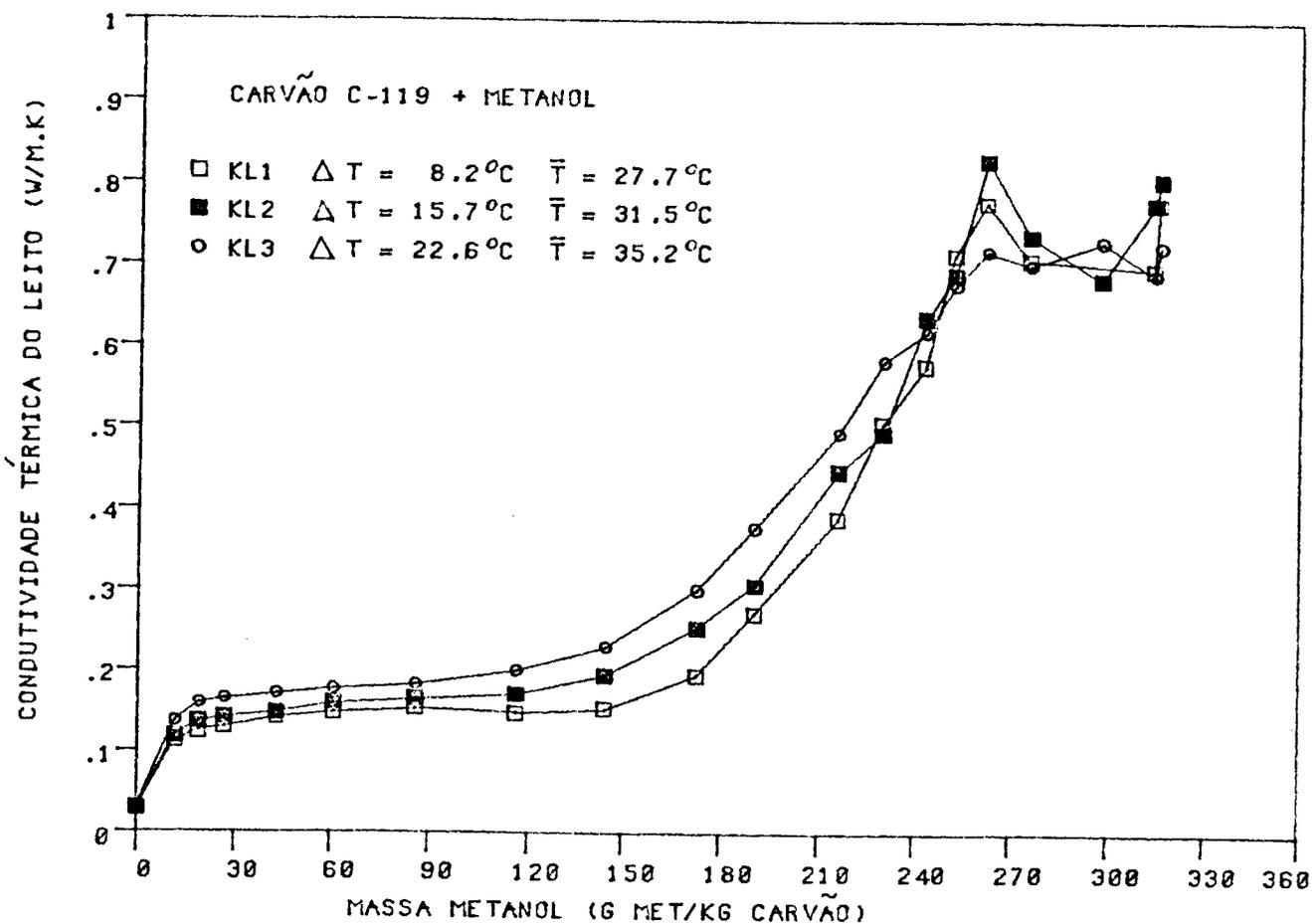


FIG. 18 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) em função da massa de metanol adsorvida (g met/kg carvão).

Foram efetuadas, também, medidas da pressão do leito para cada uma das massas adsorvidas de metanol, sob os diferentes gradientes de temperatura.

Os valores determinados para a condutividade térmica do leito em função da pressão na célula estão na figura 19.

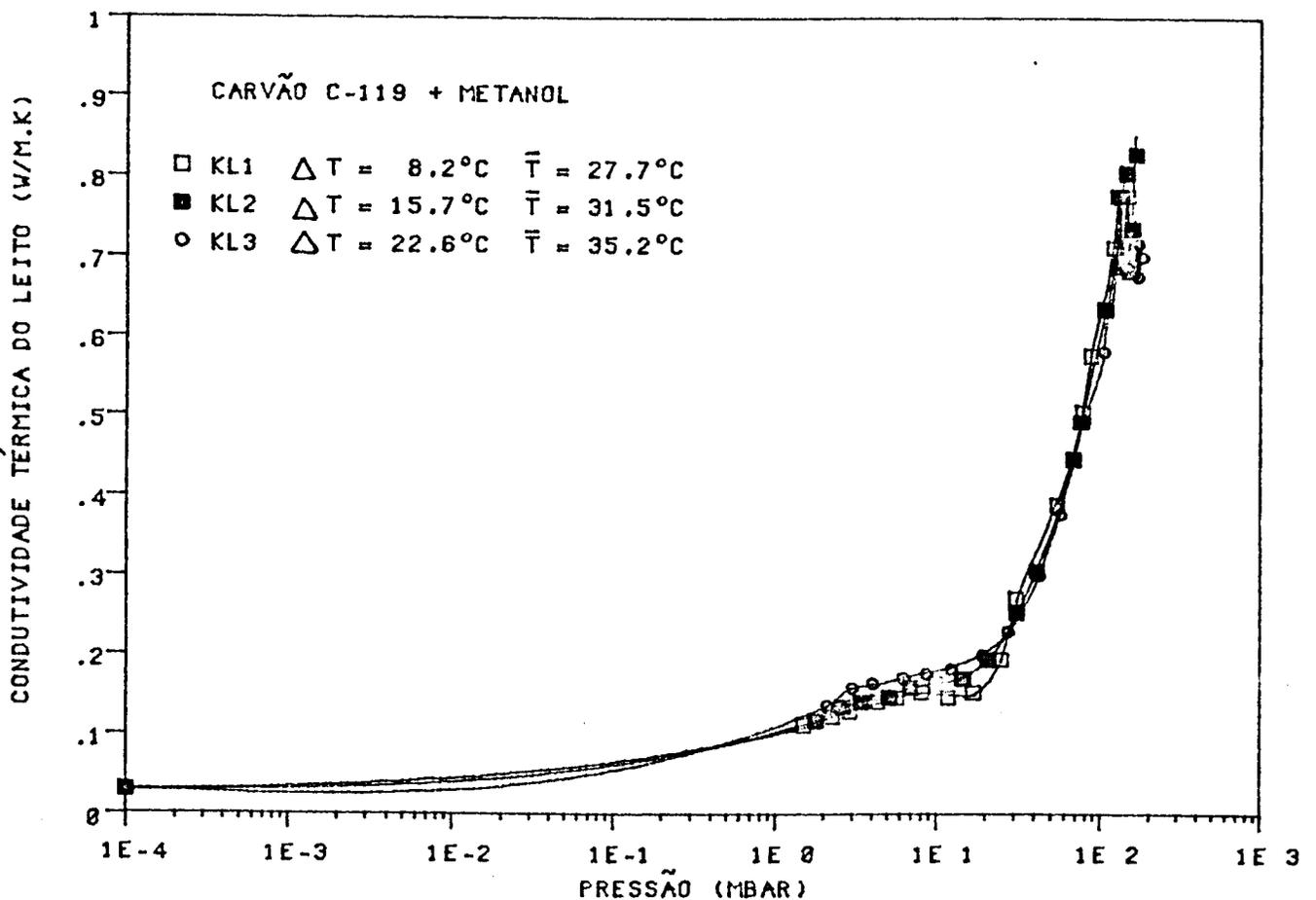


FIG. 19 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) em função da pressão de vapor do metanol puro (mbar).

Na figura 19, verifica-se que os valores determinados para a condutividade térmica do leito divergem muito pouco, para os diferentes gradientes de temperatura. Pode-se concluir que a condutividade térmica é função da pressão do leito e da massa de metanol adsorvida.

Na faixa de 1 a 20 mbar, a condutividade térmica do leito teve um aumento de 100 %, passando de 0,1 a 0,2 W/m.K. Até este valor de pressão, a condutividade se comportou de forma semelhante ao descrito por Gurgel (1989) (tabela 4).

Pressão (mbar)	Cond. térmica do leito + CH ₃ OH (W/m.K)		Δ(%)
	Experimental	Gurgel (1989)	
10 ⁻⁴	0,028	0,056	100
1	0,109	0,139	28
5	0,140	0,143	2
14	0,173	0,146	-16
22	0,193	0,147	-24
36	0,268	0,151	-44
51	0,390	0,157	-60
86	0,579	0,166	-71
109	0,636	0,170	-73

TABELA 4 - Comparação entre as condutividades térmicas efetivas do leito (W/m.K) adsorvido com metanol, obtidas experimentalmente e por Gurgel (1989).

De 20 a 180 mbar, a condutividade do leito aumentou de forma acentuada, atingindo um valor máximo de 0,829 W/m.K, que corresponde a um aumento de 315 %. Este comportamento ocorre porque, a partir de 20 mbar, começa a haver a influência do metanol gasoso que penetra no interior dos macroporos (tabela 5), aumentando a condutividade da partícula sólida e, conseqüentemente, a do leito.

Pressão (mbar)	δ/D	δ/D'
10^{-4}	500	$7 \cdot 10^5$
1	$5 \cdot 10^{-2}$	70
20	$3 \cdot 10^{-3}$	4
100	$5 \cdot 10^{-4}$	0,7
200	$2 \cdot 10^{-4}$	0,4

TABELA 5 - Número de Knudsen intergranular (δ/D) e no interior dos macroporos (δ/D'), para diferentes pressões do leito (mbar) com metanol a 31,5°C.

Para valores crescentes da massa de metanol adsorvida, há também um número maior de camadas de metanol adsorvidas nos macro e mesoporos, aumentando, portanto, a condutividade da partícula sólida.

A partir das condutividades térmicas efetivas do leito de carvão ativado em função da massa de metanol determinadas experimentalmente, e do modelo de Bauer e Schlünder, foram

calculadas as condutividades térmicas da partícula de carvão (K_p), em função da pressão do leito, na faixa de 10^{-4} a 180 mbar. Os valores utilizados para os cálculos foram (Perry e Green, 1984; Reid et alii, 1987; Weast, 1987):

$$a = 0,86$$

$$B = 1,225$$

$$\rho = 0,042$$

$$\epsilon = 0,53$$

$$e = 0,8$$

$$D = 1,45 \text{ mm}$$

$$\bar{T} = 31,5^\circ\text{C}$$

$$\gamma = 1,232$$

$$K_g = 0,015 \text{ W/m.K}$$

$$K_r = 0,006 \text{ W/m.K}$$

Os resultados obtidos são mostrados na figura 20.

A partir dos 59 pontos, obteve-se, por regressão linear, a seguinte equação:

$$K_p \text{ (W/m.K)} = 3,195 + 0,170 P \text{ (mbar)} \quad (\text{IV-5})$$

$$R = 0,976$$

O nível de significância da correlação obtida foi de 0,05%.

Este resultado indica que, ao calcular-se a condutividade térmica das partículas de carvão (K_p) pelo modelo de B.S., a partir dos nossos valores experimentais, obteve-se um comportamento linear crescente com a pressão do leito.

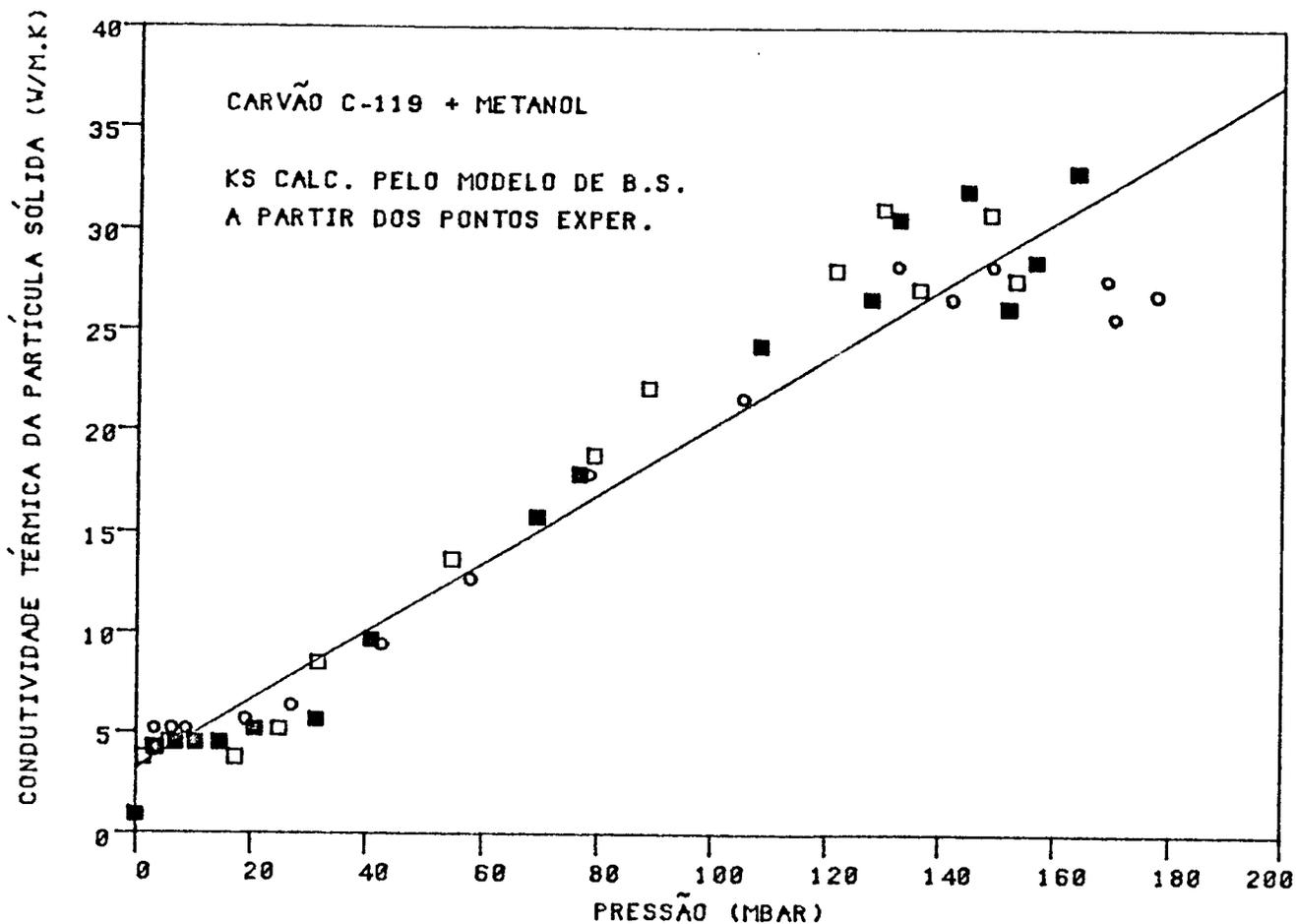


FIG. 20 - Condutividade térmica da partícula de carvão ativado (W/m.K) em função da pressão de vapor do metanol puro (mbar).

As hipóteses para o comportamento da condutividade térmica da partícula de carvão com a pressão do leito são as seguintes:

- A baixas pressões (pouca massa adsorvida) o metanol é adsorvido, preferencialmente, pelos microporos, que têm um um

potencial de adsorção maior que os macro e mesoporos. Neste caso, o metanol se encontra numa fase líquida, cuja condutividade térmica ($0,20 \text{ W/m.K}$) é cerca de 13 vezes maior que a do metanol gasoso. Desta forma, a condutividade da partícula de carvão aumenta conforme a massa adsorvida.

- A partir de 20 mbar, há a influência do metanol gasoso que penetra nos macroporos do carvão, contribuindo para o aumento da condutividade da partícula.

- Após o preenchimento dos microporos, tem início uma adsorção mono e polimolecular nos macro e mesoporos, ou seja, há a formação de sucessivas camadas adsorvidas, aumentando também a condutividade térmica da partícula.

Todos estes efeitos combinados fazem com que a condutividade da partícula sólida aumente de forma expressiva com a massa de metanol adsorvida e, conseqüentemente, com a pressão do leito.

Como conclusão, pode-se afirmar que, contrariamente ao modelo de Bauer e Schlünder, a variação da condutividade térmica da partícula sólida com a pressão deve ser levada em conta na predição do comportamento do leito.

Neste presente estudo, verificou-se que a variação da condutividade térmica da partícula sólida tem um comportamento praticamente linear com a pressão total do leito, motivo pelo qual incluímos a equação (IV-5) ao modelo de Bauer e Schlünder, para que o mesmo se ajuste de forma satisfatória aos valores determinados experimentalmente de condutividade térmica efetiva do leito empacotado fixo de carvão ativado em função da pressão de metanol (figura 21).

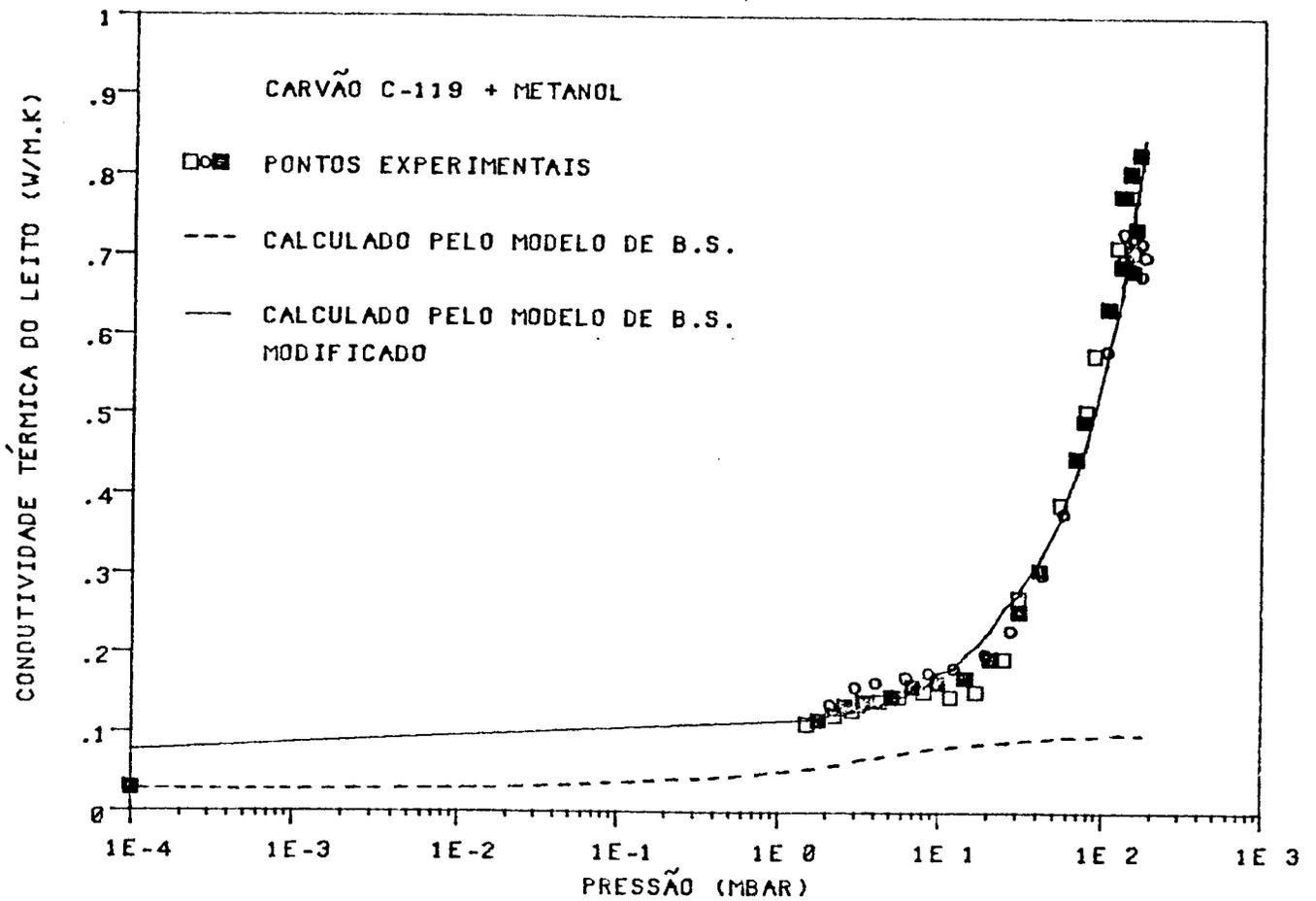


FIG. 21 - Condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado (W/m.K) experimental e calculada pelos modelos de Bauer e Schlünder, e B.S. modificado, em função da pressão de vapor do metanol puro (mbar).

A diferença média entre os pontos calculados pelo modelo modificado e os experimentais foi de 9,7 %.

A equação (IV-5) é específica para o nosso caso, onde o leito é composto por carvão ativado C-119 e metanol, e ela é válida para a faixa de 10^{-4} a 180 mbar.

Da figura 21, verifica-se que a equação de Bauer e Schlünder modificada reproduz satisfatoriamente o comportamento dos valores determinados de condutividade térmica do leito de carvão adsorvido com metanol.

Para valores baixos de pressão (10^{-4} mbar), houve uma superestimativa do valor da condutividade.

V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões:

1. A célula de medida e a instrumentação utilizada para determinação da condutividade térmica do leito microporoso adsorativo de carvão ativado C-119 foram comprovadas para obtenção de dados experimentais confiáveis.

2. Foi encontrada uma diferença de 18% entre os valores das condutividades térmicas teóricas das partículas de carvão, calculadas a partir dos modelos de Bauer e Schlünder, e de Kunii e Smith. Estes valores encontram-se dentro da margem de erro prevista pelos autores dos modelos.

3. O modelo de Bauer e Schlünder ajustou-se melhor aos valores de condutividade térmica do leito de carvão adsorvido com gás hélio, do que o modelo de Kunii e Smith, na faixa de 10^{-4} a 200 mbar. Este comportamento deve-se ao fato de o modelo de Kunii e Smith não prever a variação da condutividade térmica do leito com a pressão.

4. Foi constatado experimentalmente que, a partir de 200 mbar, a condutividade térmica do leito adsorvido com gás hélio continuava variando com a pressão, contrariando o modelo de Bauer e Schlünder que previa uma estabilização da condutividade. Comprovou-se, dessa forma, a influência do gás que, penetrando nos

macroporos, aumentou a condutividade térmica da partícula de carvão.

5. Constatou-se que a condutividade térmica efetiva do leito de carvão e metanol é função da massa de metanol adsorvida. Até uma massa adsorvida de 216 g de metanol/kg de carvão ativado, o comportamento dos valores para condutividade foram semelhantes para três diferentes gradientes de temperatura do leito. A partir deste valor de massa adsorvida, os valores de condutividade térmica convergiram e se mantiveram oscilando em torno de $0,730 \pm 0,077$ W/m.K.

6. Constatou-se que a condutividade térmica do leito de carvão e metanol é função, também, da sua pressão. Conseguiu-se observar duas fases distintas: de 10^{-4} a 20 mbar, onde a condutividade teve uma pequena variação e, de 20 a 180 mbar, onde a condutividade aumentou de forma acentuada, comprovando, novamente, a influência do regime de Knudsen na condutividade da partícula de carvão.

7. Os valores de condutividade térmica efetiva do leito de carvão ativado em função da pressão de vapor de metanol puro calculados pelo modelo de Bauer e Schlünder não descreveram, de forma satisfatória, os valores determinados a partir de dados experimentais. Foi proposta uma modificação a este modelo, de forma a ser introduzida a variação linear da condutividade térmica da partícula de carvão com a pressão do leito. A diferença média, entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo de Bauer e Schlünder modificado, foi de 9,7 %.

Sugerimos, para os futuros trabalhos de pesquisa nessa área, os seguintes tópicos:

- Determinação da condutividade térmica efetiva de leitos formados por outros tipos de carvões, com diferentes granulometrias, adsorvidos com metanol. O objetivo é obter uma relação carvão/granulometria mais apropriada para a utilização em sistemas de adsorção para produção de efeito frigorífico.

- Testes com outros tipos de adsorvatos, tais como amônia, etanol, e gases halogenados, verificando o comportamento da condutividade térmica do leito, pois estes compostos podem ser utilizados como substitutos do metanol em sistemas de adsorção.

- Verificação da validade do modelo de Bauer e Schlünder modificado, variando-se os parâmetros já mencionados (tipo de carvão, granulometria e adsorvato) na determinação da condutividade térmica do leito e comparando-se com os valores previstos pelo modelo.

VI - BIBLIOGRAFIA

- AITTOMÄKI, A. e HÄRKÖNEN, M. Zeolite heat pump adsorption of methanol in synthetic zeolites 13X, 4A e 5A. *Int. J. Refr.*, 9: 240-244, 1986.
- BARKER, M. E. The mechanism of charcoal activation. *Ind. Eng. Chem.*, 22(9): 926-931, 1930.
- BATCHELOR, G. K.; O'BRIEN, F. R. S. e O'BRIEN, R. W. Thermal or electrical conduction through a granular material. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 355(1682): 313-333, 1977.
- BAUER, R. Heat transfer to gas-solid systems. 2.8.1 Stagnant packed beds. Hemisphere Publishing Corporation, 1983.
- BAUER, R. e SCHLÜNDER, E. U. Effective radial thermal conductivity of packing in gas flow. Part II. thermal conductivity of the packing fraction without gas flow. *Int. Chem. Eng.*, 18(2): 189-204, 1978.
- BERING, B. P.; DUBININ, M. M. e SERPINSKY, V. V. Theory of volume filling for vapor adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 21: 378-393, 1966.
- BERING, B. P.; DUBININ, M. M. e SERPINSKY, V. V. On thermodynamics of adsorption in micropores. *J. Colloid Interface Sci.*, 38(1): 185-194, 1972.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S. e TELLER, E. On a theory of van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62: 1723-1732, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. e TELLER, E. Adsorption of Gases in multi-molecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309-319, 1938.

- BUCZEK, B. e GELDART, D. Determination of the density of porous particles using very fine dense powders. Powder Technology, 45: 173-176, 1986.
- CARSLAW, H. S. e JAEGER, J. C. Conduction of heat in solids. 2^a ed. 510 p. Clarendon Press, Oxford, 1976.
- CRANE, R. A. e VACHON, R. I. A prediction of the bounds on the effective thermal conductivity of granular materials. Int. J. Heat Mass Transfer, 20(7): 711-723, 1977.
- CUSSLER, E. L. Diffusion, mass transfer in fluid systems. 1^a ed. 525 p. Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- CYBULSKI, A.; VAN DALEN, M. J.; VERKERK, J. W. e VAN DEN BERG, P. J. Effective thermal conductivity of packed beds of silicon - copper particles. Chem. Eng. Sci., 30(9): 1011-1013, 1975.
- DAVIES, R. A. e LEGROS, E. F. Odour removal by adsorption on activated carbon. Filtration & Separation, 169-171, May/June, 1986.
- DIETZ, P. W. Effective thermal conductivity of packed beds. Ind. Eng. Chem. - Fundam., 18(3): 283-286, 1979.
- DOUSS, N. e MEUNIER, F. Effect of operating temperatures on the coefficient of performance of active carbon-methanol systems. J. Heat Recovery Systems, 8(5): 383-392, 1988.
- DOYLE, W. T. The Clausius-Mossotti problem for cubic arrays of spheres. J. Appl. Phys., 49(2): 795-797, 1978.
- DUBININ, M. M. Absorption in micropores. J. Colloid Interface Sci., 23: 487-499, 1967.

- DUBININ, M. M. e PLAVNIK, G. M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 6: 183-192, 1968.
- DUBININ, M. M. e STOECKELI, H. F. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.*, 75(1): 34-42, 1980.
- DUNN, O. J. e CLARK, V. A. *Applied statistics: analysis of variance and regression*. 2^a ed. 445 p. John Wiley & Sons Inc., 1987.
- GODBEE, H. W. e ZIEGLER, W. T. Thermal conductivities of MgO, Al₂O₃, and ZrO₂ powders to 850°C. II. Theoretical. *J. Appl. Phys.*, 37(1): 56-65, 1966.
- GRENIER, P. Results of the Measurements on a 12m² Solar Powered, cold store (zeolithe-water cycle). Description of a solar powered ice maker to be tested (AC 35-CH3OH cycle). *Solar Eng. Appl. to Dwel, A*, 4: 350-361, CCE, 1984.
- GRENIER, P.; GUILLEMINOT, J. J.; MEUNIER, F. e PONS, M. Solar powered solid adsorption cold store. *J. Solar Energy Eng.*, 110(8): 72-197, 1988.
- GUILLEMINOT, J. J. e GURGEL, J. M. Heat transfer intensification in adsorbent beds of adsorption thermal device. *Int. Solar Energy Conference ASME, Miami, Florida, 1-4 de abril, 1990*.
- GUILLEMINOT, J. J. e MEUNIER, F. Etude expérimentale d'une glacière solaire utilisant le cycle zéolithe 13X-eau. *Rev. Gen. Therm.*, 239: 825-834, 1981.
- GUILLEMINOT, J. J. and MEUNIER, F. Thermodynamic and economic optimizations of solar powered solid adsorbent refrigeration units. *Int. J. Solar Energy*, 8(5): 11-25, 1989.

- GUILLEMINOT, J. J.; MEUNIER, F.; MISCHLER, B. Etude de cycles intermittents à adsorption solide pour la refrigeration solaire. *Rev. Phys. Appl.*, 15: 441-452, 1980.
- GUILLEMINOT, J. J.; MEUNIER, F. e PAKLEZA, J. Heat and mass transfer in a non-isothermal fixed bed solid adsorbent reactor: a uniforme pressure non-uniform temperature case. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30(8): 1595-1606, 1987.
- GURGEL, J. M. Contribution a l'étude experimentale de la conductivite thermique de milieux granulaires (mono ou bidisperses avec ou sans adsorption). Tese de doutoramento, Universidade Pierre et Marie Currie - Paris VI, França, 1989.
- GURGEL, J. M. e GRENIER, P. Mesure de la conductivité thermique du charbon actif AC-35 en présence de gaz. *Chem. Eng. J.*, 44: 43-50, 1990.
- HAMILTON, R. L. e CROSSER, O. K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Ind. Eng. Chem. - Fundam.*, 1(3): 187-191, 1962.
- HOUGHTON, F. R. e WILDMAN, J. Manufacture and uses of active carbon. *Chem. Process Eng.*, 52: 61-64, 1971.
- JAGUARIBE, E. F. e BEASLEY, D. E. Modeling of the effective thermal conductivity and diffusivity of a packed bed with stagnant fluid. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 27(3): 399-407, 1984.
- KANNULUIK, W. G.; SCHOLAR, F. K. e MARTIN, L. H. Conduction of heat in powders. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 141(843): 144-158, 1933.
- KELLER, J. B. Conductivity of a medium containing a dense array of perfectly conducting spheres or cylinders or nonconducting cylinders. *J. Appl. Phys.*, 34(4): 991-993, 1963.

- KOYA, T. e KUNNI, D. Measurement of thermal conductivities of solid particles in packed beds. *Int. Chem. Eng.*, 12(1): 162-167, 1972.
- KUNII, D. e SMITH, J. M. Heat transfer characteristics of porous rocks. *A.I.Ch.E. J.*, 6(1): 71-78, 1960.
- LEE, T. Y. R. E TAYLOR, R. E. Thermal diffusivity of dispersed material. *J. Heat Transfer*, 100(11): 720-724, 1978.
- MASAMUNE, S. e SMITH, J. M. Thermal conductivity of beds of spherical particles. *Ind. Eng. Chem. - Fundam.*, 2(2): 136-143, 1963.
- McKENZIE, D. R.; McPHEDRAN, R. C. E DERRICK, G. H. The conductivity of lattices of spheres. II. The body centred and face centred cubic lattices. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 362(1709): 211-232, 1978.
- McPHEDRAN, R. C. e McKENZIE, D. R. The conductivity of lattices of spheres. I. The simple cubic lattice. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 359(1696): 45-63, 1978.
- MELANSON, M. M. e DIXON, A. G. Solid conduction in low dt/dp beds of spheres, pellets and rings. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 28(2): 383-394, 1985.
- MEREDITH, R. E. e TOBIAS, C. W. Resistance to potential flow through a cubical array of spheres. *J. Appl. Phys.*, 31(7): 1270-1273, 1960.
- MEUNIER, F. Réfrigération par adsorption. *Rev. Gen. Froid*, 72 (12): 631-642, 1982.
- MOUTINHO, A. M. C.; SILVA, M. E. S. F.; CUNHA, M. A. C. M. I. Tecnologia de vácuo - Universidade Nova de Lisboa, 1975.

- OFUCHI, K. e KUNII, D. Heat transfer characteristics of packed beds with stagnant fluids. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 8: 749-757, 1965.
- OKAZAKI, M.; YAMASAKI, T.; GOTOH, S. e TOEI, R. Effective thermal conductivity for granular beds of various binary mixtures. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 14(3): 183-189, 1981.
- PASSOS, E. F. Etude des couples charbon actif/methanol et de leur application a la refrigeration solaire. Tese de doutoramento, Ecole Poly Technique Federale de Lausanne, Suica, 1979.
- PASSOS, E.; MEUNIER, F. e GIANOLA, J. C. Thermodynamic performance improvement of an intermitent solar-powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon. *Heat Recovery Systems*, 6(3): 259-264, 1986.
- PERRY, R. H. e GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. 6^a ed. McGraw-Hill Book Company, 1984.
- PONS, M. e GRENIER, P. Solar ice maker working with an activated carbon-methanol adsorbent pair, *Intersol 85, Proceedings of the ISES Conference, Montreal, Pergamon Ed.*, 1985.
- PONS, M. e GRENIER, P. A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerations applied to the activated carbon + methanol pair. *Carbon*, 24(5): 615-625, 1986.
- PONS, M. e GRENIER, P. Experimental data on a solar-powered ice maker using activated carbon-methanol adsorption pair. *J. Solar Energy Eng.*, 109: 303-310, 1987.
- PONS, M. e GUILLEMINOT, J. J. Design of an experimental solar-powered, solid-adsorption ice maker. *J. Solar Energy Eng.*, 108: 332-337, 1986.

- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. e POLING, B. E. The properties of gases and liquids. 4^a ed. 741 p. Mac Graw-Hill Book Comp., 1987.
- RIOS, J. A. Contribution a l'étude d'un cycle de pompe a chaleur a adsorption a double effect utilisant le couple zeolithe 13X-eau. Tese de doutoramento, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI, França, 1984.
- ROZWADOWSKI, M. Multilayer aspects of methanol and ethanol adsorption on a carbon adsorbent. Polish J. Chem., 34: 1591-1594, 1980.
- SAHNOUNE, H. Mesure de la conductivite thermique d'une zeolithe supporte. Tese de doutoramento, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, França, 1988.
- SAHNOUNE, H. e GRENIER, P. Mesure de la conductivité thermique d'une zéolithe. Chem. Eng. J., 40: 45-54, 1988.
- SHULMAN, Z. P.; NOVICHYONOK, L. N.; BELSKAYA, E. P.; KHUSID, B. M. e MELNICHENKO, V. V. Thermal conductivity of metal-filled systems. Int. J. Heat Mass Transfer, 25(5): 643-651, 1982.
- SILVEIRA Jr, V. Montagem e desempenho de um refrigerador solar por adsorção física com produção de gelo. Tese de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- SILVEIRA Jr, V e RIOS, J. A. D. Aparato para a determinação da condutividade térmica aparente de leitos adsortivos. Anais do I Simposio Brasileiro de Transferencia de Calor e Massa, Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- SILVEIRA Jr, V e RIOS, J. A. D. Performance tests of solar refrigerator by solid adsorption using active charcoal/methanol with ice making. Anais do Latin American Congress Cold'90, outubro, 1990.

- SWIFT, D. L. The thermal conductivity of spherical metal powders including the effect of an oxide coating. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 9: 1061-1074, 1966.
- TSAO, G. T. N. Thermal conductivity of two-phase materials. *Ind. Eng. Chem.*, 53(5): 395-397, 1961.
- TURNER, J. C. R. Two phase conductivity. The electrical conductance of liquid-fluidized beds of spheres. *Chem. Eng. Sci.*, 31(6): 487-492, 1976.
- TSOTSAS, E. e MARTIN, H. Thermal conductivity of packed beds: a review. *Chem. Eng. Process*, 22: 19-37, 1987.
- VODIANITSKAIA, P. Desenvolvimento experimental de um refrigerador solar a adsorção utilizando o par frigorígeno gel de sílica-água. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 1984.
- WADDAMS, A. L. The flow of heat through granular material. *J. Soc. Chem. Ind.*, 63: 337-340, 1944.
- WAKAO, N. e KATO, K. Effective thermal conductivity of packed beds. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2(1): 24-33, 1969.
- WAKAO, N. e VORTMEYER, D. Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 26(10): 1753-1765, 1971.
- WEAST, R. C. Handbook of chemistry and physics. 67^o ed. C.R.C. Press Inc., 1987.
- WEININGER, J. L. e SCHNEIDER, W. G. Thermal conductivity of granular beds filled with compressed gases. *Ind. Eng. Chem.*, 43(5): 1229- 1233, 1951.

WILLHITE, G. P.; KUNII, D. e SMITH, J. M. Heat transfer in beds of fine particles (heat transfer perpendicular to flow). A.I.Ch.E. J., 8(3): 340-345, 1962.

WOODSIDE, W. Calculation of the thermal conductivity of porous media. Can. J. Phys., 36(7): 815- 823, 1958.

YAGI, S. e KUNII, D. Studies on effective thermal conductivities in packed beds. A.I.Ch.E. J., 3(3): 373-381, 1957.

YAWS, C. Physical Properties. 1^a ed. McGraw-Hill Publ. Co., N.Y., 1977.

ZICK, A. A. Heat conduction through periodic arrays of spheres. Int. J. Heat Mass Transfer, 26(3): 465-469, 1983.