

MONTAGEM E TESTE DE DESEMPENHO DE UM
REFRIGERADOR SOLAR POR ADSORÇÃO FÍSICA
COM PRODUÇÃO DE GELO

03/90

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MONTAGEM E TESTE DE DESEMPENHO DE UM
REFRIGERADOR SOLAR POR ADSORÇÃO FÍSICA
COM PRODUÇÃO DE GELO

VIVALDO SILVEIRA JUNIOR
Engenheiro de Alimentos

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ ANTONIO DERMENGI RIOS

Parcer

*Este exemplar corresponde a
edição final da Tese defendida
por Vivaldo Silveira Junior
e aprovada pela Comissão
Julgadora em 26.03.90.
Campinas, 26 de março /90.*

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



BANCA EXAMINADORA



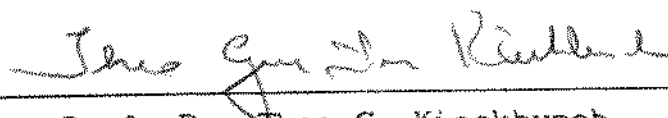
Prof. Dr. José Antônio Dermengi Rios
(Orientador)

Suplente

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(Membro)



Prof. Dr. José Thomaz Vieira Pereira
(Membro)



Prof. Dr. Theo G. Kieckbusch
(Membro)

Campinas, 26 de março de 1990

AGRADECIMENTOS :

* Prof. Dr. José Antonio Dermengi Rios, pela orientação, colaboração e desempenho para este trabalho.

* Carlos Pinelli - Lab. de vácuo do Instituto de Física da UNICAMP, pelos testes de estanqueidade das partes do protótipo.

* Alunos de iniciação científica:

+ Cesar Augusto de Mattos Gaia : pela calibração da instrumentação;

+ Joel C. Zukowski Jr. : pela contribuição na montagem do protótipo;

+ Igor Moutinho : pela contribuição na montagem do protótipo;

+ Wesley B. Ambrosio : pelos testes de verificação da eficiência do protótipo após um período de desativação.

* Prof. Dr. Kamal A. R. Ismail (Eng. Mecânica - UNICAMP) - pelo empréstimo do piranômetro.

* Prof. Lincoln Camargo Neves Filho (Eng. de Alimentos - UNICAMP) - pelo empréstimo do Digistrip.

* Sr. José Dantas Bulhões - funcionário do D.E.A. - pelo auxílio mecânico da construção da estrutura do protótipo.

* CNPq, pelo financiamento de partes dos materiais e equipamentos para construção do protótipo.

* FAPESP, pelo financiamento de partes dos materiais e equipamentos para construção do protótipo.

* CIBA GEIGY - Química S.A. - Depto. Materiais plásticos (Campinas) , pelas resinas epoxi doadas.

* Pirelli , ICOS , BOSH , WORCESTER , BRASTEMP , pelos materiais doados de instrumentação e montagem do protótipo.

* Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos, pelo fornecimento das cópias deste trabalho.

Í N D I C E

INDICE DE TABELAS	i
INDICE DE FIGURAS	ii
NOMENCLATURA	v
RESUMO	x
SUMMARY	xi
I-INTRODUÇÃO	1
II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II-1. Sistemas alternativos para produção de baixas temperaturas	4
II-2. Fundamentos de adsorção	6
II-2.1. Adsorção em superfície	7
II-2.2. Adsorção em microporos	8
II-2.2.1. Utilização da equação de Dubinin-Astakov	13
II-3. Carvões ativados	15
II-3.1. Ativação de carvões	15
II-3.1.1. Mecanismo de ativação de carvões	17
II-3.2. Estrutura porosa de adsorventes	18
II-3.3. Pares adsorvente / adsorvato para sistemas de refrigeração por adsorção	20

III- MATERIAIS E MÉTODOS	22
III-1. Materiais	22
III-1.1. Elementos do protótipo	22
III-1.2. Descrição da construção do equipamento e da montagem.	23
III-1.2.1. Coletor solar	24
III-1.2.2. Caixa do coletor solar	28
III-1.2.3. Condensador	29
III-1.2.4. Garrafa para medição do volume condensado	31
III-1.2.5. Evaporador	32
III-1.2.6. Recipiente armazenador do gelo ..	34
III-1.2.7. Estrutura de sustentação	34
III-1.2.8. Flange com pinos passantes	36
III-1.2.9. Instrumentação	37
III-1.2.9.1. Pressão	38
III-1.2.9.2. Temperatura	38
III-1.2.9.2.1. Construção dos termopares	39
III-1.2.9.2.2. Montagem e instalação.	40
III-1.3. Adsorvente e adsorvato	41
III-2. Métodos:	43
III-2.1. Ciclo de refrigeração por adsorção	43
III-2.1.1. Princípio de funcionamento	44
III-2.1.2. Balanço de massa e energia	48
III-2.1.2.1. Balanço de massa	48
III-2.1.2.2. Balanço de energia	49

III.2.1.2.3. C.O.P.s para sistemas de	
refrigeração por energia	
solar	53
III.2.2. Energia solar	55
III-2.3. Testes de estanqueidade	57
III.2.3.1. Formas de detecção de vazamentos ...	58
III.2.3.2. Escolha do teste de estanqueidade ..	60
III-2.4. Tratamento do adsorvente e adsorvato	61
III-2.5. Tomada de dados	62
III-2.5.1. Volume de condensado	63
III-2.5.2. Pressão	63
III-2.5.2.1. Calibradores dos transdutores	
de pressão	63
III-2.5.3. Radiação solar	65
III-2.5.4. Temperaturas	65
III-2.5.4.1. Calibração	71
III-2.6. Tratamento dos dados	74
III-2.6.1. Correção das grandezas medidas	74
III-2.6.1.1. Temperatura	74
III-2.6.1.2. Pressão	77
III-2.6.1.3. Radiação solar	77
III.2.6.2. Gradientes Axiais e Radiais no	
no tubo do reator	78
III-2.6.3. Determinação dos parâmetros da	
equação de Dubinin-Raduskevich	
para o par : Carvão Ativado	
(Deion) / metanol	81

IV- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISES	93
IV-1. Histórico temporal das grandezas	93
IV-2. Ciclo experimental	100
IV-2.1. Comentários e discussões	101
IV-3. Comparação dos parâmetros do carvão ativado (Deion) / metanol com outros pares	103
IV-4. Comparações das condições simuladas para o sistema utilizado com o de Pons e Guillemot (1986)	105
IV-5. Estimativa qualitativa para estudos de otimização dos sistemas por adsorção	109
V- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	118
VI- BIBLIOGRAFIA	122
VII - ANEXOS	130
VII-1. Características da resina epoxi [CIBA-GEIGY]	131
VII-2. Histórico dos ciclos experimentais	134
VII-3. Histórico comparativo de T e P experi- mentais e calculados no condensador.....	141
VII-4. Ciclos experimentais	144
VII-5. Históricos Radiais e Axiais de Tempera- turas no tubo do reator	147

INDICES DE TABELAS

Tab. III.1.	Coeficientes lineares das curvas de calibração dos termopares	72
Tab. III.2.	Coeficientes das equações da isosteras três ciclos e Δm_{exp}	86
Tab. III.3.	Resumo dos parâmetros calculados em cada ciclo com as combinações das condições estimadas de T , P e Δm_{exp}	87
Tab. III.4.	Parâmetros mínimos, máximos e médios da equação de D-R para o par C.A. (Deion) / metanol	88
Tab. III.5.	Comparação das massas cicladas estimadas com as experimentais em quatro ciclos	88
Tab. IV.1.	Diferenças entre os valores experimentais e calculados de P e T para suposta condição de equilíbrio térmico entre o condensador e o ambiente externo	95
Tab. IV.2.	Condições experimentais de quatro ciclos e coeficientes de performance calculados	97
Tab. IV.3.	Parâmetros da equação de Dubinin-Astakov para diferentes tipos de carvões ativados/metanol .	104
Tab. IV.4.	Massas cicladas de diferentes carvões ativa- dos para mesmas condições do ciclo experimen- tal n° 52	105
Tab. IV.5.	Comparação das condições estimadas com os protótipos : utilizado , o da literatura e os simulados com referência de 1 m ²	107
Tab. IV.6.	Coeficientes médios de absorção de energia solar e de perda de calor pelo coletor	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. II.1. Modos de obtenção do efeito frigorífico a partir da energia solar [Vodianitskaia(1984)]	4
Fig. II.2. Tipos de Isotermas de adsorção de van der Waals [$p/p_o \times V_{ads}$]	7
Fig. II.3. Desvios da representação de Dubinin - Raduskevich , FONTE (RAND (1976))	14
Fig. III.1. Esquema do sistema fechado de refrigeração por adsorção	23
Fig. III.2. Tipo de coletor plano (multitubular)	25
Fig. III.3. Tubo do coletor solar	26
Fig. III.4. Caixa isolada do coletor solar	29
Fig. III.5. Suporte e vista do condensador	30
Fig. III.6. Garrafa de medição do volume de condensado com visor de nível	32
Fig. III.7. Evaporador e recipiente armazenador de gelo .	33
Fig. III.8. Estrutura de sustentação do protótipo	35
Fig. III.9. Flange cego com pinos passantes	37
Fig. III.10. Método matricial de construção de termopares	39
Fig. III.11. Posicionamento dos termopares no tubo do reator [método matricial]	40
Fig. III.12. Diagrama de estado do Carvão Ativado AC-35 / metanol com o ciclo teórico de refrigeração .	43
Fig. III.13. Esquema do período de funcionamento do equipamento:	
Fig. III.13.1. Diurno	44
Fig. III.13.2. Noturno	44
Fig. III.14. Tipos de vazamentos em sistemas de vácuo lacrados	59

Fig. III.15. Esquema de montagem dos termopares e transmissão da f.e.m.	66
Fig. III.16. Diferença de sensibilidade dos termopares padronizados e não padronizados utilizados com dois tipos de constantan	67
Fig. III.17. Erro de leitura de termopares não padroni- zados em indicadores de temperatura com compensação automática de junta fria à T_{amb} .	68
Fig. III.18. Esquema de calibração de termopares	72
Fig. III.19. Curva de resposta de um termopar com recalibração após instalado	73
Fig. III.20. Esquema de correção de temperatura	76
Fig. III.21. Esquema de correção da pressão	77
Fig. III.22. Exemplo do ciclo experimental em um diagra- ma de estado [$\ln P \times (-1/T)$]	82
Fig. III.23. Linearização de isosteras para três ciclos experimentais	85
Fig. III.24. Isosteras referentes aos parâmetros calcu- lados [médios e desviados]	90
Fig. III.25. Isotermas, segundo equação de estado de Dubinin-Raduskevich para carvão ativado (Deion) / metanol	90
Fig. III.26. Isóbaras, segundo equação de estado de Dubinin-Raduskevich carvão ativado (Deion) / metanol	91
Fig. IV.1. Ciclo nº 52 sobreposto às isosteras do carvão ativado (Deion) / metanol	103
Fig. IV.2. Temperaturas máximas alcançadas em reatores com diferentes quantidades de carvão ativado (Deion) e com 30 kg de cobre para diferentes	

eficiências de aquecimento	113
Fig. IV.3. Quantidade de massa de metanol ciclada para reatores que possam atingir temperaturas máximas médias do leito para diferentes eficiências de aquecimento	113
Fig. IV.4. Estimativa da temperatura máxima do leito para reatores similares que mantém a relação M_{cu} / M_{ca} com eficiência de aquecimento de 100 %	116
Fig. IV.5. Estimativa da quantidade de massa ciclada de metanol em função da temperatura média máxima atingida em reatores similares, que mantem a relação " ξ " para eficiência de aquecimento de 100 %	116

NOMENCLATURA

a	- atividade do vapor	-
a_v	- valor de adsorção	[g / kg]
B	- constante = $k \cdot R^2$	-
b	- constante	-
Co_1	- material constantan tipo 1	-
Co_2	- material constantan tipo 2	-
Cu_1	- material cobre tipo 1	-
$C.O.P.$ bruto solar	- coeficiente de performance bruto solar	-
$C.O.P.$ ciclo	- coeficiente de performance teórico do ciclo	-
$C.O.P.$ medio solar	- coeficiente de performance médio solar	-
$C.O.P.$ util solar	- coeficiente de performance útil solar	-
Cp_{agua}	- calor específico da água	[kcal / kg °C]
Cp_{ca}	- calor específico do carvão ativado	[kcal / kg °C]
Cp_{cu}	- calor específico do cobre	[kcal / kg °C]
Cp_1	- calor específico do adsorvato	[kcal / kg °C]
Cp_{gab}	- calor específico do gabinete	[kcal / kg °C]
Cp_{gelo}	- calor específico do gelo	[kcal / kg °C]
D	- constante = B / β^2	-
D_{ext}	- diâmetro externo	[mm]
D_{int}	- diâmetro interno	[mm]
D_{nom}	- diâmetro nominal	[mm]
E_{agua}	- variação de entalpia da água durante a solidificação	[kcal / kg]
E_i	- f.e.m. da junção i	[μV]
E_l, E_{l1}	- calor latente do adsorvato	[kcal / kg]
$\bar{G}$	- energia solar incidente até o instante que o reator atingiu T_{max}	[kJ / m ²]
$\bar{G}_{diario}$	- energia solar incidente diária	[kJ / m ²]

G_i	- potência solar instantânea recebida	[kcal / s . m ²]
Q_s	- calor de adsorção em sítios homogêneos	[kcal / kg]
I	- corrente elétrica	[mA]
$\bar{K}_g$	- coeficiente médio de perda de calor pelo coletor	[kJ / h m ² °C]
k	- constante	-
k_o	- constante de Boltzman	-
M_{agua}	- massa de água contida no reservatório do gabinete	[kg]
M_{ca}	- massa do carvão ativado anidro	[kg]
M_{cu}	- massa da parte metálica do coletor (cobre)	[kg]
M_i e M_{met}	- massa absoluta de metanol ciclada	[g]
M_{ev}	- massa de adsorvato contida no evaporador	[g]
m	- massa adsorvida específica [g _{adsorvida} / kg _{adsorv. anidro}]	
m'	- média de massa residual adsorvida no C.A.	[g / kg]
m_1 ou m_2	- massa específica adsorvida	[g / kg]
m_i , m_j	- massa específica adsorvida para as isosteras i e j	
n	- constante da equação de D-A	-
n_a	- número do dia do ano	-
p	- pressão absoluta	[torr]
P_{cond}	- pressão absoluta no condensador	[torr]
P_i , P_{ii}	- pressões absolutas do leito nas condições i e ii	
P_{reat}	- pressão interna no reator	[torr]
P_s , p_o	- pressão de vapor saturante à temperatura T_o	[torr]
Q_i	- entalpia para o aquecimento sensível ou latente	[kcal / kg]
Q_{ads}	- entalpia ou calor de adsorção	[kcal / kg]
Q_{ev}	- energia trocada no evaporador	[kcal]
Q'_{ev}	- calor trocado para resfriar o meio até 0° C	[kcal]
$Q_{\text{ev } i}$	- efeito frigorífico global produzido	[kcal]
Q_{gelo}	- energia para formação de gelo a partir de água a 0° C a T_{fin}	[kcal]

G_i	- potência solar instantânea recebida	[kcal / s . m ²]
Q_s	- calor de adsorção em sítios homogêneos	[kcal / kg]
I	- corrente elétrica	[mA]
$\bar{K}_g$	- coeficiente médio de perda de calor pelo coletor	[kJ / h m ² °C]
k	- constante	-
k_o	- constante de Boltzman	-
M_{agua}	- massa de água contida no reservatório do gabinete	[kg]
M_{ca}	- massa do carvão ativado anidro	[kg]
M_{cu}	- massa da parte metálica do coletor (cobre)	[kg]
M_i e M_{met}	- massa absoluta de metanol ciclada	[g]
$M_{i \text{ ev}}$	- massa de adsorvato contida no evaporador	[g]
m	- massa adsorvida específica [g _{adsorvida} / kg _{adsorv. anidro}]	
m'	- média de massa residual adsorvida no C.A.	[g / kg]
m_1 ou m_2	- massa específica adsorvida	[g / kg]
m_i , m_j	- massa específica adsorvida para as isosteras i e j	
n	- constante da equação de D-A	-
na	- número do dia do ano	-
p	- pressão absoluta	[torr]
P_{cond}	- pressão absoluta no condensador	[torr]
P_i , P_{ii}	- pressões absolutas do leito nas condições i e ii	
P_{reat}	- pressão interna no reator	[torr]
P_s , p_o	- pressão de vapor saturante à temperatura T_o	[torr]
Q_i	- entalpia para o aquecimento sensível ou latente	[kcal / kg]
Q_{ads}	- entalpia ou calor de adsorção	[kcal / kg]
Q_{ev}	- energia trocada no evaporador	[kcal]
Q'_{ev}	- calor trocado para resfriar o meio até 0° C	[kcal]
$Q_{\text{ev } i}$	- efeito frigorífico global produzido	[kcal]
Q_{gelo}	- energia para formação de gelo a partir de água a 0° C a T_{fin}	[kcal]

$\bar{Q}_{\text{ens}}$	- energia disponível para o aquecimento do coletor	[kJ]
Q_{sol}	- energia solar incidente no coletor	[kcal / m ²]
$Q_{\text{sol}} \text{ diária}$	- energia solar incidente diária sobre o reator	[kcal / m ²]
$Q_{\text{sol } i}$	- energia solar incidente instantânea	[kcal / m ²]
$Q_{\text{sol util}}$	- energia solar incidente útil para aquecimento do reator até T_{max}	[kcal / m ²]
R	- constante dos gases perfeitos	[cal / kg K]
T	- temperatura absoluta	[K]
T_{amb}	- temperatura ambiente	[K]
$T_{\text{ads}}, T(D)$	- temperatura do reator no início da adsorção	[K]
T_{cond}	- temperatura de condensação dos vapores de metanol no condensador	[K]
$T_{\text{des}}, T(B)$	- temperatura do reator no início da dessorção	[K]
T_{ev}	- temperatura no interior do evaporador	[K]
T_{fin}	- temperatura final do componente	[K]
T_i, T_{ii}	- temperaturas do leito nas condições de estado i, ii	[K]
T_{in}	- temperatura inicial do componente	[K]
$T_{\text{max}}, T(C)$	- temperatura máxima do reator	[K]
$T_{\text{min}}, T(A)$	- temperatura mínima do reator	[K]
t	- tempo	[s]
V, V_{ads}	- volume adsorvido	[ml / g _{sólido}]
v^*	- volume molar da substância adsorvida	[ml / mol]
V_R	- volume de controle	-
W	- volume dos microporos preenchidos	[cm ³ / g]
W_0	- volume máximo adsorvível	[cm ³ / g]

Z_{leak} - taxa de vazamento no volume de controle [torr . l / s]

SIMBOLOS GREGOS

α - coeficiente de expansão -

$\bar{\alpha}_{\text{abs}}$ - coeficiente médio de absorção de
energia solar [%]

β - coeficiente de afinidade -

β_s - ângulo de inclinação do plano com a horizontal [°]

ΔH - entalpia ou calor de adsorção [kcal / kg]

Δm_1 e Δm_2 - variação da massa adsorvida por unidade
de adsorvente na dessorção ou na
adsorção [g / kg]

Δm_{est} - variação da massa específica ciclada estimada [g/kg]

Δm_{exp} - variação da massa específica ciclada
experimental ou então condensada. [g / kg]

Δm_{i-j} - variação da massa específica residual
entre as isosteras i e j [g / kg]

ΔP_{leak} - variação da pressão no volume de controle [torr]

Δt - intervalo de tempo [s]

δ - ângulo de declinação solar [°]

ϵ - trabalho molar diferencial de adsorção

φ - latitude local [°]

γ - ângulo de azimute de superfície [°]

λ - comprimento de onda [Å]

η_{aq} - eficiência de aquecimento do reator [%]

$\eta_{\text{med util}}$ - rendimento médio de aquecimento do coletor [%]

η_{cond} - eficiência média de condensação [%]

η_i - rendimento instantâneo de aquecimento do coletor [%]

η_{total} - rend. médio para o aquecimento total do coletor [%]
 $\rho(T)$ - densidade do líquido [g / ml]
 θ - fração volumétrica adsorvida em microporos -
 θ_{max} - fração volumétrica máxima adsorvida em microporos -
 θ_s - ângulo de incidência solar [°]
 θ_z - ângulo de azimute [°]
 ξ - razão M_{cu} / M_{ca} -
 ω_s - ângulo horário solar [°]

R E S U M O

Este trabalho descreve com detalhes a construção, montagem, instrumentação, e testes de estanqueidade do protótipo experimental de um refrigerador solar por adsorção física, que usa o par carvão ativado / metanol .

São analisados quatro testes de desempenho do equipamento.

Os dados experimentais utilizados foram : energia solar incidente, temperatura e pressão do reator, temperaturas ambiente, do gabinete e da água estocada no reservatório.

Este protótipo produziu 3,0 kg de gelo num ciclo de 24 horas com um Coeficiente de performance solar de 0,042 , usando um coletor solar plano multitubular contendo 9,9 kg de adsorvente.

Os parâmetros (W_0 e D) da equação de Dubinin - Raduskevich foram calculados com os dados experimentais para o par carvão ativado (Deion) e metanol .

A faixa ótima da temperatura máxima do coletor foi estimada entre 90 e 100° C . Este conhecimento será útil para futuros estudos de otimização do sistema.

S U M M A R Y

This study details the construction, instrumentation, and leak tests of an experimental prototype of a solar refrigerator by physical adsorption, using an activated carbon / methanol pair .

Four performance tests of the equipment are analyzed.

The experimental data utilized are : solar energy , temperature and pression of the reator, ambient temperature , temperature of the gabinet and temperature of water stornaged .

The prototype produced 3,0 kg of ice in a 24 h cycle with a C.O.P._{solar} of 0,042 , using a multipipe flat-plate solar collector containing 9,9 kg of adsorvent.

The Dubinin-Raduskevich's equation parameters (W_0 and D) are calculated with the experimental data for activated carbon (Deion) / methanol pair .

The optimum temperature range for the collector was predicted between 90 and 100° C . This knowledge will be useful to future studies to optimize the system .

I- INTRODUÇÃO

Este trabalho descreve a construção, montagem, instrumentação e testes de desempenho de um sistema de refrigeração solar autônomo por adsorção física, utilizando o par carvão ativado, marca Deion, e metanol para produção de gelo. Este refrigerador pode funcionar como um armazenador de energia a baixas temperaturas, propiciando condições para a conservação de alimentos e produtos farmacêuticos em regiões com disponibilidade de energia solar, especialmente em clima tropical.

A utilização da energia solar é especialmente adequada para sistemas a adsorção, pois este sistema não exige concentração da energia incidente, o que possibilita o seu uso com coletores solar planos, tornando-o viável mesmo em regiões cuja insolação característica é intermitente e de baixa intensidade.

Os sistemas de refrigeração por adsorção são também compatíveis com a utilização de qualquer fonte quente acima de 60 °C, para seu funcionamento, o que inclui a possibilidade de seu uso a partir de biogás, lenha, combustíveis fósseis, eletricidade e outras.

Este sistema pode ser utilizado em instalações rurais e domésticas, como por exemplo para câmaras frigoríficas (câmaras de estocagem), ou em simples refrigeradores.

A viabilidade da aplicação da adsorção física em ciclos de refrigeração tem sido comprovada pelo desenvolvimento de vários sistemas, entre os quais: bombas de calor [Rios (1984)], refrigeradores [Vodianistkaia (1984)] e congeladores para produção de gelo [Pons e Guillemínnot (1986)].

Uma das características dos ciclos por adsorção física é a sua intermitência. O ciclo é composto por duas etapas : de aquecimento do adsorvente (dessorção) com condensação do adsorvato e outra de resfriamento (adsorção) com a evaporação do fluido refrigerante, nos respectivos trocadores de calor.

A natural intermitência da fonte de calor favorece a aplicação dos ciclos por adsorção à energia solar.

Para cada aplicação, uma vez determinados os níveis de temperatura, pode-se definir um par adsorvente/adsorvato que melhor se adapte. Em geral a escolha recai sobre uma das formas de zeolita (cerca de 50 naturais e 150 sintéticas), gel de sílica ou carvão ativado como adsorventes, e água, álcool metílico e outros como fluido frigorígeno.

No capítulo II, foram revisados conceitos de adsorção superficial e comparados com os fundamentos da adsorção por preenchimento de volume em adsorventes microporosos , caso do carvão ativado, para o entendimento do comportamento do sistema de refrigeração por adsorção sólida com energia solar.

No capítulo III, a construção do equipamento e sua instrumentação foram descritos em detalhes, enfatizando-se os cuidados com a operação e com a coleta dos dados experimentais e suas respectivas correlações, com os quais foi possível determinar os parâmetros da equação de Dubinin-Raduskevich para o par utilizado.

No Capítulo IV, é descrita a evolução das grandezas medidas em quatro ciclos, mostrando os coeficientes de performance obtidos e comparando-os com os do protótipo de Pons e Guillemot (1986) de Orsay (França). Propôs-se algumas situações hipotéticas, a fim de mostrar a viabilidade de utilização do carvão ativado nacional, caso os rendimentos dos

trocadores de calor utilizados fossem maiores . Ainda com alguns parâmetros médios determinados com os dados experimentais, fez-se uma estimativa qualitativa do sistema para uma posterior otimização, determinando alguns parâmetros médios do equipamento.

No capítulo V são indicadas as prováveis melhorias para o sistema utilizado, suas limitações, e uma proposição indicativa de otimização. São propostos algumas sugestões para complementação dos estudos deste tipo de sistema de refrigeração e também foi feita uma comparação dos resultados obtidos com aqueles encontrados na literatura.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II-1 Sistemas alternativos para produção de baixas temperaturas

É possível classificar-se, como Vodianitskaia (1984), em três as formas pelas quais pode-se obter o efeito frigorífico, a partir do aproveitamento da energia solar (Fig. II.1.): efeito fotovoltaico, efeito fotossintético e efeito térmico .

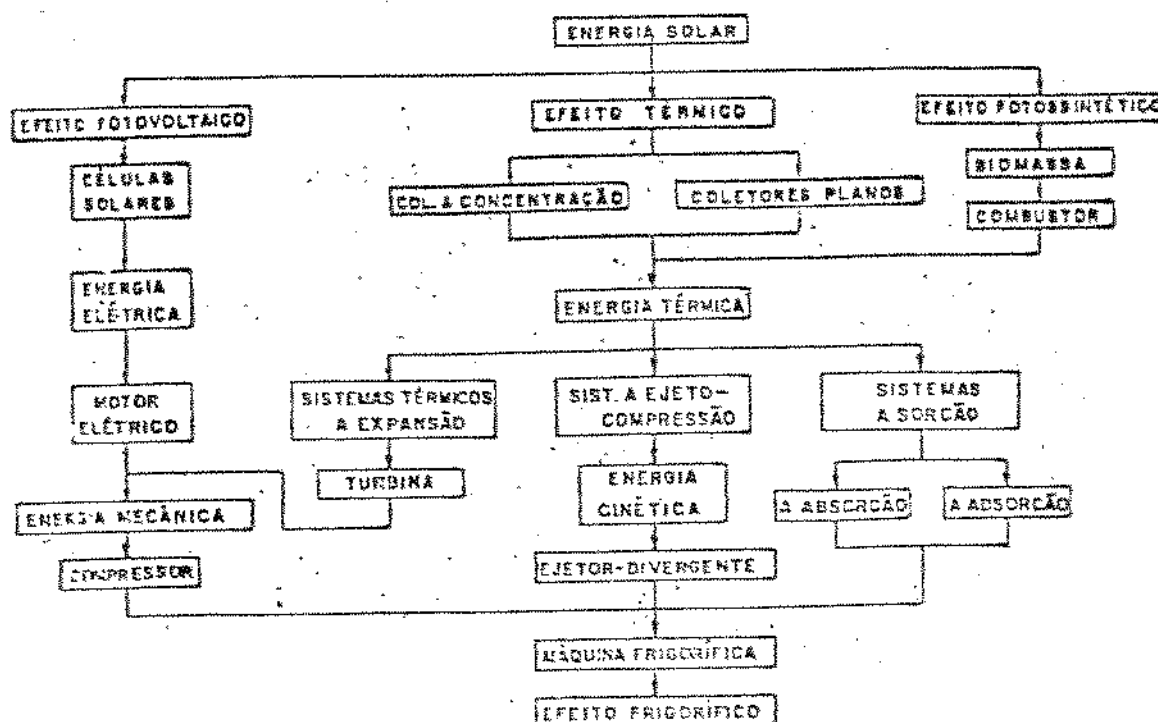


Fig. II.1. MODOS DE OBTENÇÃO DO EFEITO FRIGORÍFICO
A PARTIR DA ENERGIA SOLAR
(VODIANITSKAIA (1984))

Dentre os sistemas que utilizam o efeito térmico, encontra-se os sistemas a ejeto-compressão, térmicos a expansão e a sorção.

Um sistema de refrigeração por sorção, pode ser obtido por dois efeitos: absorção (líquida ou sólida) e adsorção.

Os sistemas por absorção líquida possuem algumas limitações devido às características dos pares utilizados, tais como:

a) NaSCN / Amônia : limitado para utilização a uma temperatura ambiente máxima em torno de 25° C , citado por Vodianitskaia (1984) ;

b) LiBr / água : limitado às temperaturas em que podem provocar uma cristalização da solução à concentrações críticas, [Vodianitskaia (1984) e Pons e Guillemot (1986)].

c) Água/Amônia: necessita de altas temperaturas para seu funcionamento. Sistemas de refrigeração por absorção, utilizando este par já foram bastante estudados e também comercializados, mas com o uso de outras fontes de energia.

Os sistemas por absorção sólida apresentam como limitação a grande variação de volume do sal absorvente em função da quantidade absorvida.

O reator destes sistemas precisa de um dimensionamento que leve em conta a necessidade de espaço livre para a expansão, comprometendo assim o contato térmico entre as paredes e o absorvente sólido. Como exemplo, para o binário cloreto de cálcio/amônia há uma expansão de cerca de 10 vezes o seu volume anidro, conforme citado por Vodianiskaia (1984) .

Os sistemas por adsorção sólida possuem diversas vantagens, se justificando pela sua estrutura simples, sem partes móveis, sem restrições quanto a estabilidade

físico-química das substâncias a temperaturas alcançáveis em coletores solares planos.

Estes sistemas ainda apresentam uma importante vantagem de funcionarem sem a necessidade de concentração da energia solar ou de altas temperaturas.

II.2 Fundamentos de adsorção :

Sendo a adsorção é um fenômeno de superfície na qual a quantidade adsorvida está relacionada com as condições de estado termodinâmico, então pode-se quantificá-la pelas propriedades de temperatura e pressão em que a superfície suporta.

Do ponto de vista energético, a adsorção é um fenômeno exotérmico e a dessorção ou a regeneração é um processo endotérmico (inverso da adsorção).

A dessorção é obtida pela alteração do estado de equilíbrio com o aumento da temperatura do leito e/ou redução de pressão de vapor.

A adsorção física está ligada às propriedades físico-químicas do adsorvente.

Davies e Legros (1986) mencionam que a adsorção pode ser explicada da seguinte maneira: as partículas (moléculas ou átomos) no interior de um sólido se ligam sob a ação de forças que agem em todas as direções. Quando estas forças se encontram desbalanceadas, a resultante pode provocar a adsorção de uma terceira partícula na superfície.

Davies e Legros (1986) ainda relatam que estas forças de atração são também responsáveis pela mudança de estado do vapor para um estado "condensado" que fica retido no sólido. Estas forças de intensidade variadas e relativamente fracas, são

chamadas de forças de van der Waals. Não ocorre portanto reação química entre os componentes.

As propriedades físico-químicas do estado condensado ainda não são completamente conhecidas, embora, segundo Dubinin (1966), próximas às do estado líquido.

Brunauer et alii (1940), Langmuir (1918) e Dubinin (1966) e outros autores utilizam as isotermas de sorção com diferentes considerações, para interpretar este fenômeno nos diferentes tipos de adsorventes.

No caso do sólido ser um composto microporoso, a adsorção ocorre nas superfícies dos canais de dimensões moleculares.

Uma isoterma de sorção é a representação de equilíbrio à uma temperatura constante, entre uma quantidade do componente adsorvido e a pressão de vapor circundante, que é representada pela pressão relativa $[p / p_0]$ ou atividade do vapor $[a]$.

II-2.1. Adsorção em superfície

Brunauer et alii [1940] apresentam em seu trabalho cinco tipos de isotermas na adsorção de gases por forças de van der Waals . (Fig. II.2.):

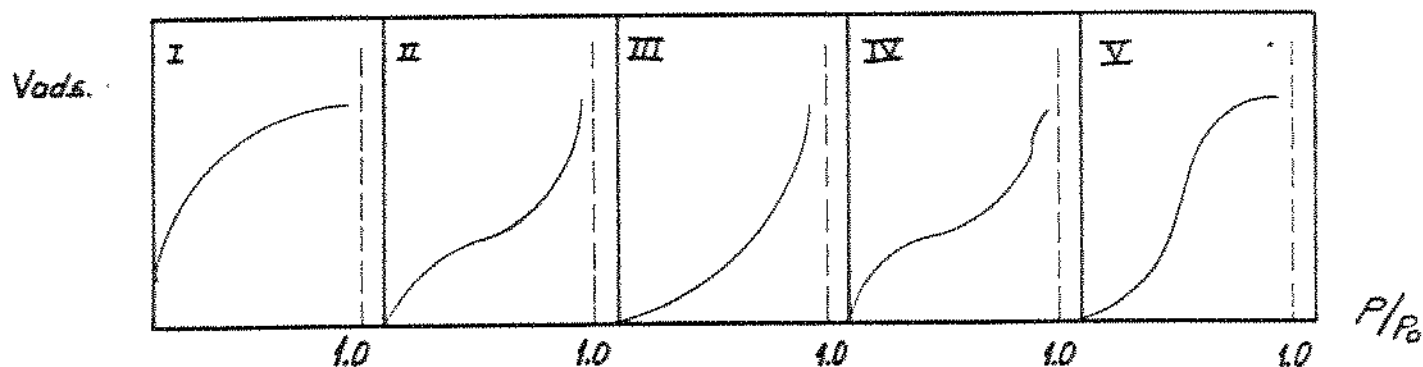


Fig. II.2. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE van der Waals $(P/P_0 \times V_{ads})$

O tipo I é conhecida por isoterma de adsorção de Langmuir, definida em apenas uma única camada molecular adsorvida.

Brunauer et alii [1938] derivaram uma equação de isoterma para adsorção de gases em multicamadas, que inclui as isotermas de Langmuir (tipo I) e a de forma em S (tipo II) como casos especiais. Para o tipo III, foi sugerida uma equação em uma superfície livre para adsorção em multicamadas.

Para as isotermas do tipo III, as forças de atração entre o adsorvente e adsorvato são pequenas, e para o tipo II as forças entre as moléculas do gás e o adsorvente são maiores que as forças entre as moléculas no estado líquido.

As isotermas do tipo IV e V são derivadas para casos particulares .

O modelo mais usual para adsorção superficial foi a isoterma designada abreviadamente por B.E.T., devido ao trabalho de Brunauer et alii [1938] , mas que emprega-se, segundo Labuza [1968], entre atividades de vapor de 0,1 a 0,5 em sólidos que não sejam microporosos.

II-2.2. Adsorção em microporos

Dubinin [1967] considera que o fenômeno de adsorção em microporos difere radicalmente da adsorção em superfícies. Esta diferença de mecanismo de adsorção se faz justamente pela dimensão da estrutura porosa dos adsorventes.

Um fator característico da adsorção em microporos é um aumento substancial na energia de adsorção e conseqüentemente o potencial de adsorção de cerca de 1,6 vezes comparado ao valor correspondente a adsorventes com macro ou mesaporos ou ainda

adsorvente não porosos de mesma natureza química. A caracterização de macro, mesa e microporos está descrita no item II.3.2. , página 19 .

No caso de adsorventes com mesapores, a especificidade da ação do campo de adsorção determina a seletividade, principalmente na primeira camada. A adsorção nas camadas subseqüentes e a condensação por capilaridade resulta na formação de uma fase condensada própria e independente da natureza do adsorvente.

Para os adsorventes microporosos a especificidade de adsorção nos espaços internos, mostra um deslocamento característico de um componente adsorvido por outro. Esta é a principal diferença entre a adsorção nas superfícies dos mesapores, e nos capilares dos microporos, os quais exercem um efeito notável na adsorção.

Em relação a estas diferenças do fenômeno de adsorção entre os microporos e as superfícies dos mesapores , macro e não porosos, houve a necessidade de abordar teorias próprias para descrição e interpretação da adsorção em adsorventes microporosos.

As teorias existentes (B.E.T. e Langmuir) da adsorção física em superfície se assemelham para adsorventes porosos e não porosos [Dubinin (1967)]. Estas teorias sugerem conceitos quanto à geometria da superfície como interface, na qual ocorre a adsorção com a formação de uma ou mais camadas adsorvidas sucessivas.

Entretanto, a teoria de adsorção do potencial de Polany , citada por Dubinin (1966, 1967) e Bering et alii (1966), introduziu o conceito das superfícies equipotenciais, posições próximas da superfície ativa que possuem o mesma força de

atração, ou seja, o mesmo potencial de adsorção. Eles admitem a forma geométrica da superfície do adsorvente e a formação de sucessivas camadas.

Dubinin (1966) afirma que em adsorventes microporosos não há histerese, como é verificado em adsorventes com meso ou macroporos.

O espaço volumétrico dos microporos em corpo sólido está diretamente relacionado ao volume das moléculas adsorvidas independente da natureza das interações de adsorção.

O microporo pode conter centros de adsorção discretizados, cátions localizados ou não localizados, os quais aumentam os efeitos eletrostáticos das interações de adsorção. Assim a adsorção de moléculas não forma camadas sucessivas, e sim ocorre o *preenchimento de volume* dos microporos.

Dubinin [1967] desenvolveu esta teoria de equilíbrio de adsorção de gases e vapores em microporos com base no mecanismo de *preenchimento de volume* de acordo com a teoria de Polany. A teoria apresenta duas funções que associam as propriedades de equilíbrio de adsorção:

A primeira função é :

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_s}{p} \dots\dots\dots \text{Eq. (II.1)}$$

a qual é interpretada, termodinamicamente, como o decréscimo na energia livre na adsorção, sendo que o estado padrão é o volume líquido a uma temperatura T, em equilíbrio ao seu vapor saturado à pressão p_s . Esta diminuição na energia livre representa o trabalho molar diferencial de adsorção " ε " [Dubinin (1967)].

A segunda função, defendida por Dubinin [1967] é o volume preenchido do espaço de adsorção, W :

$$W = a_v \cdot v^* \dots\dots\dots \text{Eq. (II.2)}$$

onde v^* é o volume molar da substância adsorvida e a_v é o valor de adsorção.

Bering et alii (1966) menciona que a equação III.3 (semi empírica) foi sugerida por Dubinin et alii (1947) a partir da análise de resultados experimentais em adsorção de vapores de diferentes substâncias em carvões ativados, e posteriormente foi substantiada teoricamente por Radushkevich [1949], na forma explícita:

$$W = W_0 \cdot \text{EXP} \left[- B \cdot \frac{T^2}{\beta^2} \cdot \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \dots\dots \text{Eq. (II.3)}$$

onde W_0 é uma constante que representa o volume máximo disponível para adsorção e B é uma constante independente da temperatura que representa a característica básica da estrutura porosa do adsorvente, e β é o coeficiente de afinidade.

Assim a equação (II.3) expressa a distribuição dos volumes preenchidos W , para adsorventes microporosos , concordando com os trabalhos molares diferenciais e .

O principal parâmetro geométrico em adsorventes microporosos é o volume máximo disponível, W_0 , sobre o qual não se aplica o conceito superficial de adsorção por não possuir significância física. W_0 é expresso como o volume máximo de microporos para adsorção por unidade de massa do adsorvente anidro, ou seja, cm^3 / g .

Nesta teoria, as propriedades das substâncias adsorvidas por adsorventes microporosos diferem daquelas correspondentes a sua fase líquida. Porém, para baixas temperaturas, ou abaixo do ponto de ebulição do líquido à pressão atmosférica, o volume molar da substância adsorvida v^* pode ser igual, com satisfatória aproximação, ao volume molar do líquido puro. Bering et alii (1966) também admitem que, para temperaturas acima do ponto de ebulição, o volume molar (v^*) depende linearmente da temperatura até suas condições críticas ($v_c = 118 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ e $T_c = 512,6 \text{ K}$, para o caso do metanol).

Alguns autores [Grenier et alii (1983); Passos et alii (1986)] escrevem esta equação com as simplificações:

$$\theta = \frac{W}{W_0} \quad \text{e} \quad D = \frac{B}{\beta^2} \quad , \text{ resultando :}$$

$$\ln \theta = - D \cdot \left[T \cdot \left(\ln \frac{P_s}{p} \right) \right]^2$$

O calor diferencial de adsorção molar é dedutível, mas é citado por Bering et alii [1966] como :

$$H_{\text{sor}} = E_1 + \frac{2,3 \cdot \beta \cdot R}{B^{1/2}} \cdot \left[\left(\ln \frac{W_0}{a \cdot v} \right)^{1/2} + \frac{\alpha \cdot T}{2} \cdot \left(\ln \frac{W_0}{a \cdot v} \right)^{-1/2} \right]$$

.....Eq. (II.4)

onde α = coeficiente de expansão , e E_1 = calor latente.

Assim com esta equação de estado (eq. II.3) proposta por Dubinin - Radushkevich , denominada por eq. D - R , para

adsorventes microporosos e adsorvatos puros, é suficiente conhecer as características do adsorvato [α , β , v^* e E_1] e as do adsorvente [W_0 e B] para descrever condições específicas de estado.

Huber et alii [1978] apresentam outra equação empírica de estado de equilíbrio para carvões altamente ativados, semelhante a de D-R.

Rios [1984] também propõe um modelo empírico de equação de estado para adsorventes microporosos, semelhante à equação de Clausius-Clapeyron :

$$\ln p = A(m) + \frac{B(m)}{T} ,$$

onde $A(m)$ e $B(m)$ são polinômios de 3^o grau.

II-2.2.1. Utilização da equação de Dubinin-Astakov

Rand [1976] comenta que a equação de Dubinin-Radushkevich (eq.II.3) , quando aplicada para adsorção de vapores em carvões microporosos, frequentemente mostra três tipos (A, B e C) de desvios da linearidade, quando graficado $\ln W$ em função de ϵ^2 , conforme indicado na figura II.3. .

Rand [1976] comenta que Marsh e Rand [1970] demonstram que a extrapolação da equação de D-R (eq. II.3) para obter volume máximo de microporos (W_0) deve ser realizada com muito cuidado, sendo que raramente há linearidade para amplas faixas de pressão o que poderia levar a valores errôneos no caso dos exemplos citados pela figura II.3 .

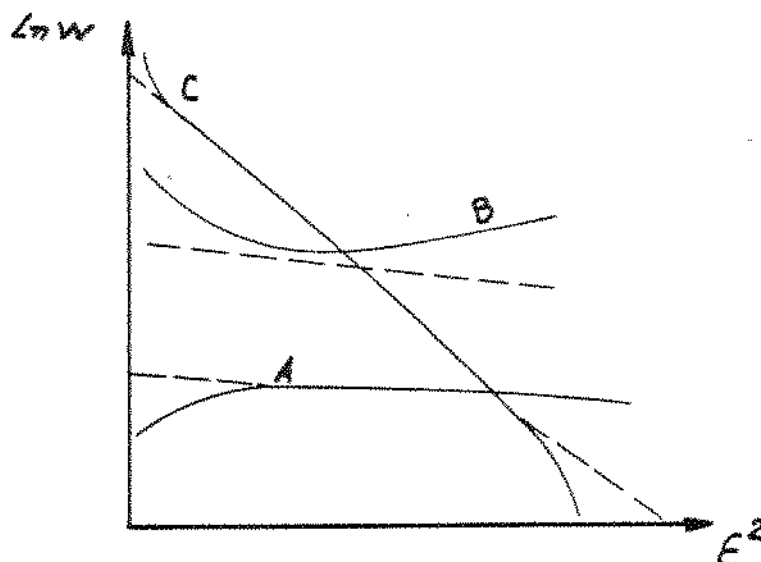


Fig. II.3. - Desvios da Representação D - R
Fonte [Rand (1976)]

Logo, Rand [1976] endossa a aplicação da equação de Dubinin - Astakov (eq. II.5):

$$W = W_0 \cdot \text{EXP} \left[- D \left(T \cdot \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right] \dots\dots\dots \text{Eq. (II.5)}$$

pois ela é mais suscetível à linearização do que a equação original de D-R (EQ. II.3), com um ajuste do parâmetro " n " para ϵ baixo ou elevado, ou seja, para uma variação de $\frac{W}{W_0}$ de 0,06 a 0,94 .

Quanto aos tipos de desvios, tem-se a curva do tipo A na figura II.3 que apresenta um desvio negativo para baixo valor de ϵ (potencial de adsorção); a curva do tipo B mostra-se com uma tendência convexa para ampla faixa de pressão e a do tipo C se apresenta com uma certa inflexão, devido a uma distribuição dupla dos tamanhos dos microporos ou simplesmente por uma

discontinuidade de ϵ .

Rand [1976], ainda cita alguns métodos gráficos para determinação do parâmetro n com melhor precisão, dependentes da faixa em que há o maior desvio da linearidade, quando graficado $\ln W$ em função de ϵ^2 . Orienta também que, na falta de um método melhor de interpretação, é aplicável $n = 2$ como uma seleção arbitrária, mas com utilização limitada. Afirma como Huber et alii [1978] que o valor de n diminui com progressiva ativação, ou seja, com o aumento do raio dos microporos.

Com isto o parâmetro n descreve a heterogeneidade energética da adsorção em adsorventes microporosos. Como exemplo, tem-se o valor de $n < 2$ para adsorventes com curva característica tipo B, e para os do tipo C, $n > 2$.

Rand [1976], ainda enfatiza em seu trabalho que a equação de Dubinin-Astakov (eq. II.5) é semi-empírica e deve ser usada com precauções.

II-3. Carvões Ativados

II-3.1. Ativação de carvões

As matérias primas usadas na manufatura de carvões ativados em escala industrial podem ser de origem mineral ou vegetal, como por exemplo: casca de coco, madeira, carvões minerais, turfa e outros materiais vegetais.

O processo de produção consiste, primeiramente, em sujeitar o carvão a temperaturas moderadas no forno, sob condições controladas para evitar combustão. Este tratamento remove materiais voláteis dos microporos, porém, até este ponto a estrutura porosa não é adequada para uma adsorção eficiente.

Posteriormente, a maiores temperaturas, esta estrutura pode ser desbloqueada para criar microporos que estão ligados aos meso e/ou macroporos [Davies e Legros (1986)].

Existem dois processos para ativação do carvão: físicos e químicos [Houghton e Wildman (1971)].

O tipo do método de ativação é responsável pela qualidade do produto final ativado.

O melhor produto é normalmente produzido pela ativação química com ácido fosfórico [Houghton e Wildman (1971)], o qual produz um carvão com uma grande superfície, consistindo de poros de dimensões moleculares. Outra técnica de ativação química é praticada em madeira ou turfa, como matérias primas, envolvendo o uso de cloreto de zinco e substâncias similares.

O método químico consiste em saturar ou embeber o leito de carvão numa solução , como por exemplo em solução aquosa de cloreto de zinco, seguido por aquecimento à alta temperatura e assim o carvão ativado é então lavado com ácido hidrocloreídrico e água e então secado .

O processo usual de ativação é o processo físico que, por exemplo, envolve o uso de vapor de água a temperaturas seleccionadas e elevadas, promovendo uma oxidação seletiva dos materiais e resultando na produção de poros também de dimensões moleculares [Houghton e Wildman (1971)].

No método físico , o carvão é ativado com ausência de ar pela passagem de nitrogénio, CO_2 , vapor de água ou por outro gás inerte pré-aquecido num forno a alta temperatura por um período de tempo definido nas várias patentes existentes de produção de carvão ativado.

II-3.1.1. Mecanismo de ativação de carvões

Muitas teorias tem sido propostas para explicar o aumento do poder de adsorção desenvolvidos nos carvões após ativação.

Knight et alii [1927] consideram que a superfície interna dos carvões é enormemente aumentada durante a ativação e apenas o aumento da superfície é responsável pela atividade desenvolvida, porém, o mecanismo exato pelo qual este aumento na superfície é obtido não é estabelecido.

Barker (1930) cita que Chaney [1919] considera que a carbonização primária das substâncias vegetais produz a estrutura capilar e sua superfície, as quais são responsáveis pela adsorção obtida no carvão ativado. Ainda nesta etapa certos hidrocarbonetos oleaginosos são formados e adsorvidos pelas superfícies, os quais podem ser consumido pela queima, sem danificar a estrutura do carvão ativado.

Barker [1930] considera que o aumento na densidade do carvão produz uma contração interna, resultando na formação de numerosos pequenos espaços dentro do carvão com a produção de uma superfície cristalina. Assim a ativação produz uma superfície interna mais ativa e maior, bem como um maior volume total maior de muitos pequenos capilares.

Notou-se também que a proporção de hidrogênio e oxigênio residuais diminuem durante a ativação. Mesmo nos melhores carvões ativados existem uma considerável quantidade destes dois componentes, e a proporção de carbono aumenta. Acredita-se que estes componentes estão presentes em carvões não ativados ou primários, atuando como um agente aglomerador para a estruturação do grão.

Ainda, neste trabalho, Barker [1930] conclue que os mecanismos de ativação promovem:

1) a conversão parcial de carvão primário em uma estrutura cristalina de carbono grafite, elevando-se sua densidade de 1,45 para 2,15.

2) o ganho de uma grande energia superficial devido à presença de elétrons livres na superfície da rede de pequenas partículas de grafite contidas no carvão ativado.

3) o aumento da área superficial interna, produzindo um grande volume total de pequenos capilares e modificando as características da superfície interna, conforme especificação anterior.

II-3.2. Estrutura porosa de adsorventes

Os poros em carvões ativados são divididos em três classes referentes ao diâmetro do poro, conforme convencionado pela IUPAC:

$< 40 \text{ \AA}$	=	microporo
$40 - 1000 \text{ \AA}$	=	mesoporo
$> 1000 \text{ \AA}$	=	macroporo

Mas Dubinin [1966] e Bering et alii [1966] consideram para macroporo, um diâmetro maior que $1000 \text{ a } 2000 \text{ \AA}$. Esta escolha do limite mínimo significa que o preenchimento do volume dos macroporos pelo mecanismo de condensação por capilaridade se dá somente a pressão relativa próxima da unidade.

Algumas características dos macroporos dadas por Dubinin [1966] são : volumes = 0,2 a 0,8 cm³/g ; raio efetivo = 5000 a 20000 Å ; área superficial específica = 0,5 a 2,0 m²/g .

Com esta pequena área superficial, os macroporos não desempenham papel importante no valor ou no mecanismo de adsorção, pois são apenas canais de passagem das moléculas .

Para Dubinin [1966] a dimensão dos mesoporos, ainda, é muito maior que o tamanho linear das moléculas de adsorvato e a adsorção de vapores pode ser tanto monomolecular como polimolecular, ou seja, formação de mono ou multicamadas adsorvidas. Entretanto o volume preenchido dos mesoporos é regido pelo mecanismo de condensação por capilaridade.

Dubinin (1966) considera também que os diâmetros para os mesoporos são de 15 - 16 a 1000 - 2000 Å, ampliando a faixa de aceitação da IUPAC .

As características dos mesoporos de carvões ativados comuns são : volume = 0,02 a 0,1 cm³/g ; área superficial específica = 20 a 70 m²/g .

Entretanto, mesmo nos carvões ativados ou adsorventes com porosidade desenvolvida de mesoporos apresentam as seguintes características : volume = 0,7 cm³/g e área superficial = 200 a 450 m²/g ; raio efetivo = 40 a 200 Å (ex: sílica gel).

As características dos microporos para Dubinin [1966] e Dubinin e Plavnik [1968] são : raio efetivo menor que 15 - 16 Å e a área superficial específica sem significância .

Um fator característico da adsorção em adsorventes microporosos é um substancial aumento na energia de adsorção comparados aos valores correspondentes de macro, meso e não porosos de mesma natureza química.

Dubinin (1966) apresenta um gráfico com dados experimentais de "a" (atividade) em função de Q (energia de adsorção), no qual os valores de Q para carvões ativados são superiores, cerca de 1,6 vezes, em relação aos carvões não porosos ou com mesaporos.

Dubinin [1966] diferencia substancialmente as propriedades entre os adsorventes à base de carvão e os outros, tais como a sílica gel e alumina gel. Estas diferentes características são:

1) Em geral, os carvões ativos contêm os três tipos de poros, sendo que a sílica gel não possui microporos;

2) A propriedade de adsorção de carvões ativos está intimamente associada com sua estrutura porosa, constituída por microporos que desempenham a principal função de adsorção, dependendo do tamanho da molécula a ser adsorvida. Nesta concepção, os conceitos convencionais de mecanismo de adsorção superficial são inaplicáveis para gases e vapores em carvões ativados ou em adsorventes similares de mesma estrutura porosa.

II.3.3. Pares adsorvente/adsorvato para sistema de refrigeração por adsorção

Pons e Guillemot (1986); Passos (1986); Grenier e Pons (1983); Passos et alii (1986); Pons e Grenier (1986), citam que para a construção de sistemas de refrigeração para produção de gelo é adequado a utilização do carvão ativado AC-35, produzido pela empresa francesa, CECA, pois este possui ótimas propriedades de adsorção com o metanol para condições de

temperatura e pressão utilizadas em sistemas com coletores planos a energia solar.

Outros adsorventes foram utilizados para construção de sistemas de refrigeração e bomba de calor por adsorção, como por exemplo a sílica gel, usado por Vodianitskaia (1984) e também diferentes tipos de zeolitas, usado por vários pesquisadores [Guillemínót (1978); Tchernev (1981); Ismail et alii (1983); Grenier et alii (1983); Rios (1984) e Grenier (1984)].

Para obter temperaturas de evaporação do fluido refrigerante abaixo de 0°C e produzir gelo, Pons e Guillemínót (1986) utilizaram o metanol.

Comentam, ainda, que este refrigerante possui outras propriedades adequadas para o sistema de refrigeração por adsorção:

1) alta entalpia de vaporização ($E_v = 1190 \text{ kJ} / \text{kg}$) a 0°C .

2) pequeno tamanho molecular ($4 \text{ \AA}$), possibilitando uma adsorção propícia em microporos com diâmetro menor que $20 \text{ \AA}$;

3) baixo ponto de congelamento ($- 93,9^{\circ}\text{C}$), possibilitando sua evaporação abaixo de 0°C .

Pons e Guillemínót (1986) mencionam que ocorrem reações a temperaturas acima de 150°C entre carvão ativado e metanol. Esta limitação se adequa para o aquecimento deste leito em coletores planos, os quais não alcançam este limite de temperaturas.

Comentam, ainda, que o par zeólita / metanol é inadequado para temperaturas acima de 100°C , na qual este adsorvente atua como catalizador na reação de decomposição do metanol em água e éter dimetílico.

III- MATERIAIS E MÉTODOS

III-1. Materiais

III-1.1. Elementos do protótipo

O protótipo utilizado neste trabalho faz com que o metanol circule em um sistema fechado (Figura III.1.) e é constituído por três elementos principais :

1) Coletor solar (reator + caixa): Atua analogamente a um compressor reversível, determinando o sentido do escoamento da massa do fluido refrigerante, metanol , conforme forem as condições de temperatura e pressão do leito adsorativo.

2) Condensador: Em tubos de cobre com aletas de alumínio troca calor com o ar ambiente e é responsável pelo resfriamento e condensação dos vapores dessorvidos no coletor. Foi dotado de um vaso graduado para a medida do volume condensado em cada ciclo.

3) Evaporador: Trocador de calor, integrado a um gabinete de refrigerador doméstico comercial, isolado termicamente, tem como objetivo o resfriamento de um reservatório de água por contato direto e a produção de gelo. O gelo então produzido, é utilizado como fonte/absorvedouro de energia térmica a baixas temperaturas para qualquer tipo de aplicação como resfriamento ou conservação de produtos farmacêuticos ou alimentícios.

Os elementos secundários do protótipo são acessórios de controle de vazão (válvulas) e dutos para interligação dos trocadores de calor.

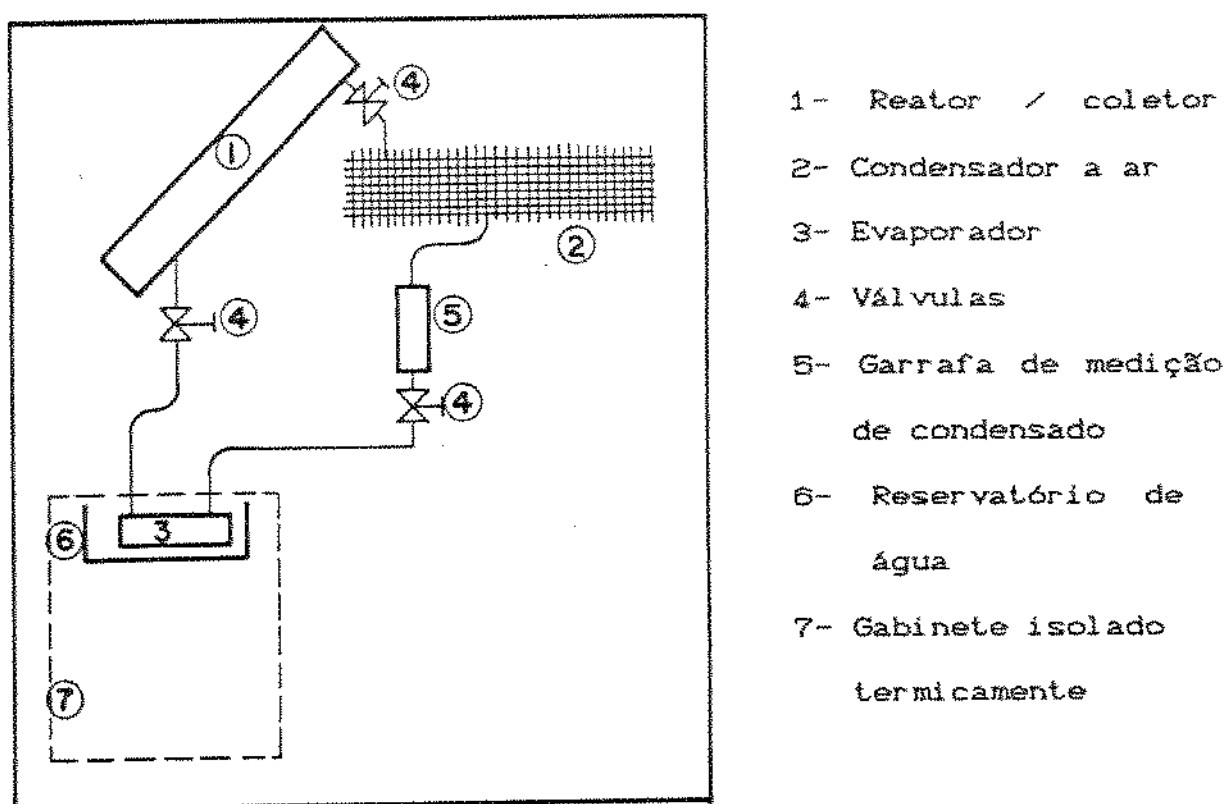


Fig. III.1. ESQUEMA DO SISTEMA FECHADO DE REFRIGERAÇÃO POR ADSORÇÃO

III-1.2. Descrição da construção do equipamento e da montagem.

O material utilizado nos trocadores e no reator foi o cobre, devido principalmente às seguintes propriedades:

- . compatibilidade química com o metanol ;
- . alta condutividade térmica;
- . propriedades mecânicas adequadas;
- . baixa permeabilidade aos gases da atmosfera e ao vapor de metanol em baixo vácuo e boa soldabilidade.

Além do cobre, os metais que entram em contato direto com o metanol são o latão, utilizado nos flanges para vácuo, e o aço inox 304, material das esferas das válvulas. Todos estes materiais são quimicamente compatíveis com o metanol [C.R.C. (1956)].

Utilizou-se solda oxi-acetileno e uma liga com 35% em prata, devido principalmente à sua excelente resistência química ao metanol e por apresentar ótimas características de vedação em sistemas à baixo vácuo. Quanto ao processo mecânico de soldagem, esta liga apresenta as vantagens de baixa ou nenhuma porosidade e de fluir por capilaridade quando fundida tendo, portanto, tendência natural a cobrir os micro-orifícios.

As ligações entre os trocadores de calor e demais constituintes foram de: mangueiras de silicone e latex; flanges para vácuo normalizados, com anéis de vedações (O-ring) de buna N; tubulações de cobre e tubos flexíveis de latão.

III-1.2.1. Coletor Solar

O coletor solar é constituído pelo reator e pela caixa de suporte com isolação térmica.

O reator recebeu uma camada de tinta preta fosca automotiva, adequadamente absorptiva aos raios solares. Este foi acondicionado em uma caixa com isolamento térmico em lã de rocha de espessura de 2" em suas faces laterais e inferior, sendo coberto com uma placa de vidro transparente de espessura de 4 mm na face superior.

O coletor solar assim constituído, tem as funções de um reator no qual ocorre a adsorção e dessorção. As trocas de calor que ocorrem com o exterior são:

1) pela energia solar captada e absorvida (fonte quente) durante o dia;

2) com o céu e o ar ambiente (fonte fria) à noite.

O reator foi interligado aos outros trocadores de calor (evaporador e condensador) através de tubos flexíveis de latão.

Sua construção foi feita com 20 tubos de cobre com $D_{int} = 52 \text{ mm}$, $D_{ext} = 54 \text{ mm}$ e comprimento de 1000 mm, colocados em paralelo, totalizando uma massa de 30,2 kg e área plana de captação de $1,08 \text{ m}^2$ com o volume interno de 42,5 l, Figura III.2..

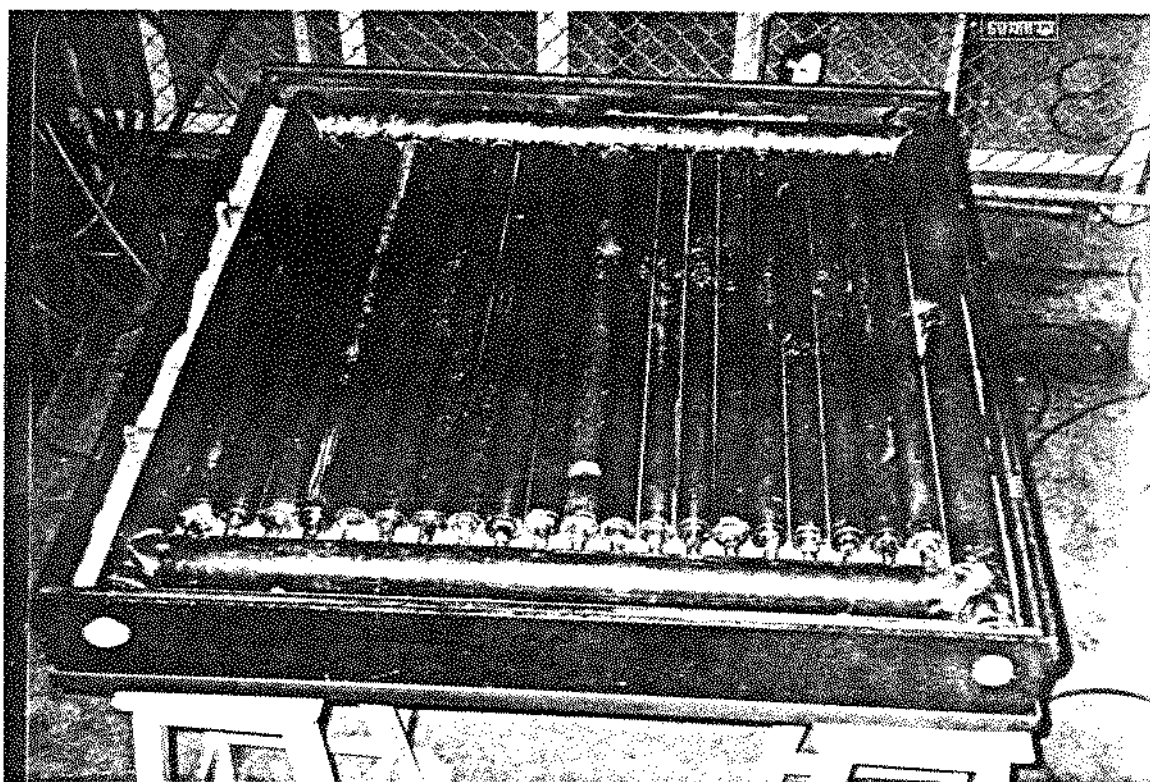


Fig. III.2. TIPO DE COLETOR PLANO (MULTITUBULAR)

As extremidades de cada um dos tubos foram soldadas em tubos distribuidores perpendiculares de $D_{int} = 77 \text{ mm}$ e estes por sua vez ligados a outros de mesma dimensão a fim de captar e

distribuir os vapores do adsorvato simetricamente ao leito de carvão ativado , figura III.2. .

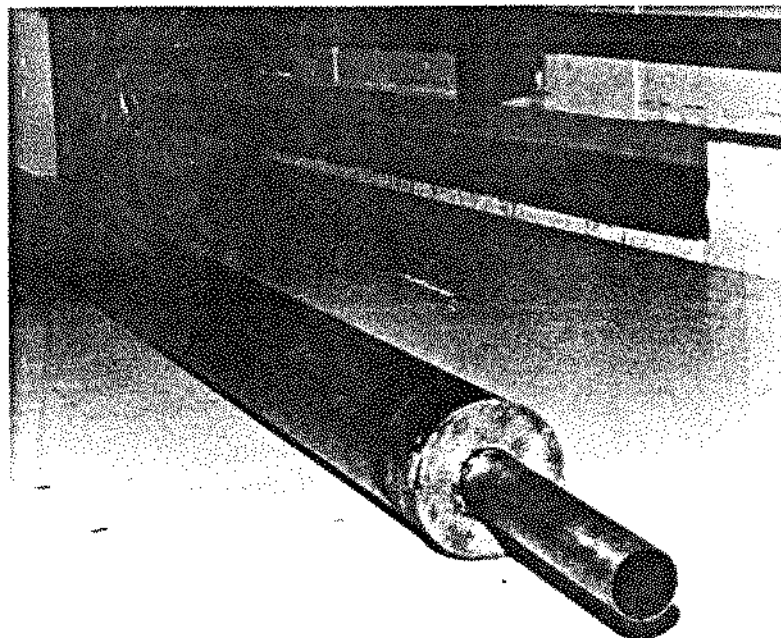


Fig. III.3. - TUBO DO COLETOR SOLAR

Os tubos captadores e distribuidores possuem grandes dimensões a fim de minimizar as perdas de carga dos vapores do adsorvato, devido ao seu escoamento.

O escoamento é determinado pela diferença de pressão existente entre dois trocadores de calor, e assim o sistema funciona circulando o fluido refrigerante.

Foi posicionado concentricamente no interior de cada tubo do reator, um segundo tubo em tela de cobre (malha 30 / fio 30), calandreado para diâmetro = 22 mm e comprimento = 1000 mm.

A região anular formada , conforme figura III.3. , foi preenchida por grãos de carvão ativado, previamente separados por peneiras da série Tyler padrão, das escolheu-se os retidos

na peneira de malha 10, pois houve uma retenção de 98,7 % da amostra.

O preenchimento do espaço destinado ao carvão foi sob vibração, a fim de compactar e acomodar os grânulos. Cada tubo comportou cerca de 500 g de carvão ativado, totalizando 9,9 kg no coletor solar .

Em ambas as extremidades dos tubos foram soldadas arruelas de $D_{int} = 21,5 \text{ mm}$ e $D_{ext} = 55 \text{ mm}$ e espessura de 1 mm e um tubo também em cobre de dimensões de $D_{nom} = 1''$, conforme simetria da figura III.3 .

Estes tubos de diâmetro menor foram utilizados apenas para permitirem uma facilidade de construção, não interferindo na transferência de massa.

O conjunto dos tubos de maior diâmetro, formado pelos tubos coletores e aqueles dispostos perpendicularmente (tubos distribuidores) formam um quadro de dimensões: 1200 mm x 1230 mm , conforme verificado na figura III.2.

A área total do coletor não tem significado para o cálculo da energia solar recebida, apenas a área utilizada pelos tubos preenchidos com o adsorvente.

Os tubos coletores apresentam uma derivação em T na metade de seu comprimento. Dessa forma tentou-se obter uma distribuição simétrica dos gases no ciclo, tanto na alimentação, pela tubulação do evaporador, durante a adsorção, como na saída dos gases para a tubulação do condensador, durante a dessorção.

Foi posicionada na entrada e na saída dos gases do reator, válvulas de esfera de passagem plena, $D_{nom} = 2''$, possibilitando sua separação e vedação dos outros componentes do sistema.

Numa das extremidades do tubo coletor superior foi soldado um flange NW 10 por onde foram efetuadas medidas de pressão. Na outra extremidade do tubo superior foi soldado um flange NW 40, onde foi conectado um flange cego com pinos passantes, conforme explicado no item III.1.2.8. e Figura III.9. .

III-1.2.2. Caixa do coletor solar

A caixa do coletor solar tem por finalidade a sustentação mecânica do reator e a sua isolação térmica durante a fase de aquecimento do ciclo.

Utilizou-se, para a construção, compensado em cedro naval de 10 mm de espessura obtendo-se uma caixa sem tampa de dimensões: largura de 1450 mm, comprimento de 1350 mm e altura de 170 mm .

Nas partes superior e inferior foram construídas duas aberturas retangulares longitudinais de 40 mm de altura com união por dobradiças. Estas "janelas", quando abertas permitem estabelecer um fluxo de ar por convecção natural, resfriando o coletor mais rapidamente . Quando fechadas, as mesmas evitam a renovação do ar aquecido, contido na caixa.

A estrutura do reator dentro desta caixa esta suportada por apoios em forma de sela, para impedir o esmagamento do isolamento térmico contido no fundo e nas laterais da caixa, Figura III.4. .

A caixa do coletor foi coberta com um vidro liso, transparente e único de espessura de 4 mm, o qual completa a vedação do ar aquecido no seu interior e permite o "efeito estufa".

O conjunto, caixa e o reator, foi sustentado por um quadro de cantoneiras de ferro.

Essa caixa foi provida de aberturas para a entrada e a saída das tubulações do reator, e nas posições dos flanges de tomadas de temperatura e pressão.

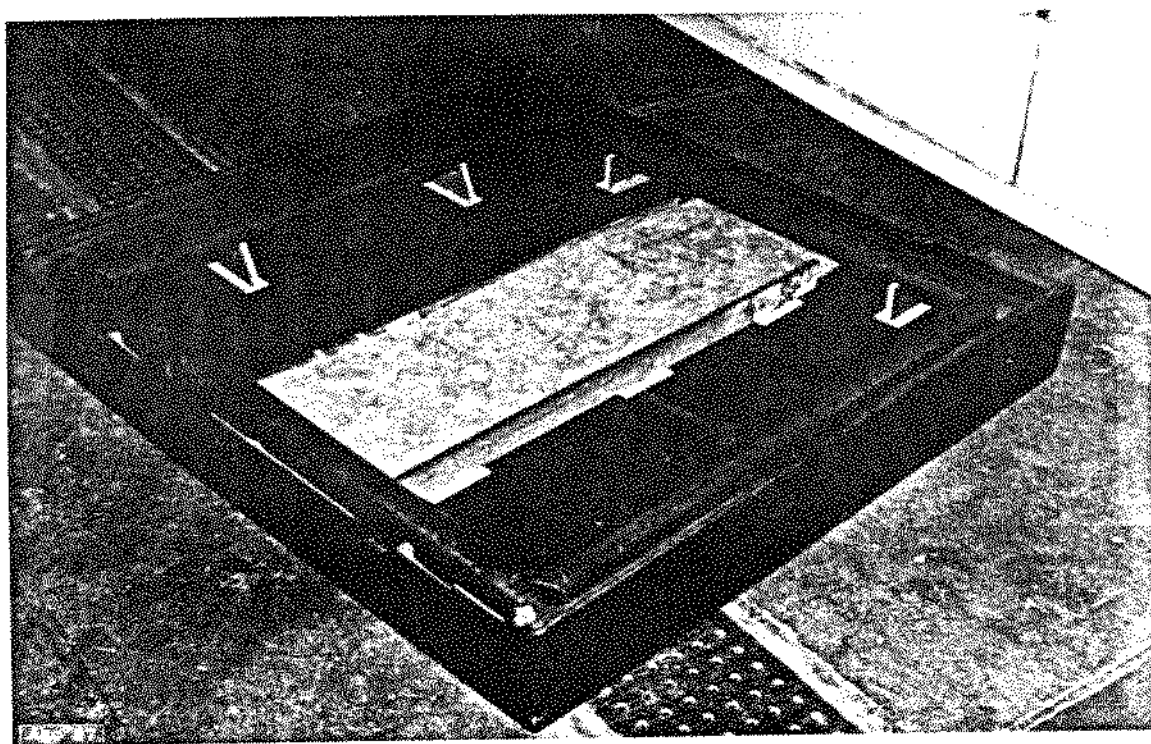


Fig. III.4. CAIXA ISOLADA DO COLETOR SOLAR

III-1.2.3. Condensador

Este componente troca calor com ar ambiente com condensação do metanol no interior dos tubos.

O condensador foi construído pela modificação de um evaporador para baixas temperaturas de uma câmara frigorífica, contendo 38 tubos de dimensões: D_{nom} de 5/8", e comprimento 1500 mm, dispostos em paralelo em uma disposição triangular, separados por uma distância de 40 mm e aletados por 148 chapas

de alumínio de dimensões: largura de 300 mm, comprimento de 510 mm e espessura de 0,4 mm, Fig. III.5.

As aletas estão espaçadas entre si de 10 mm, totalizando $2,73 \text{ m}^2$ em área de troca de calor de tubos e $21,53 \text{ m}^2$ em aletas.

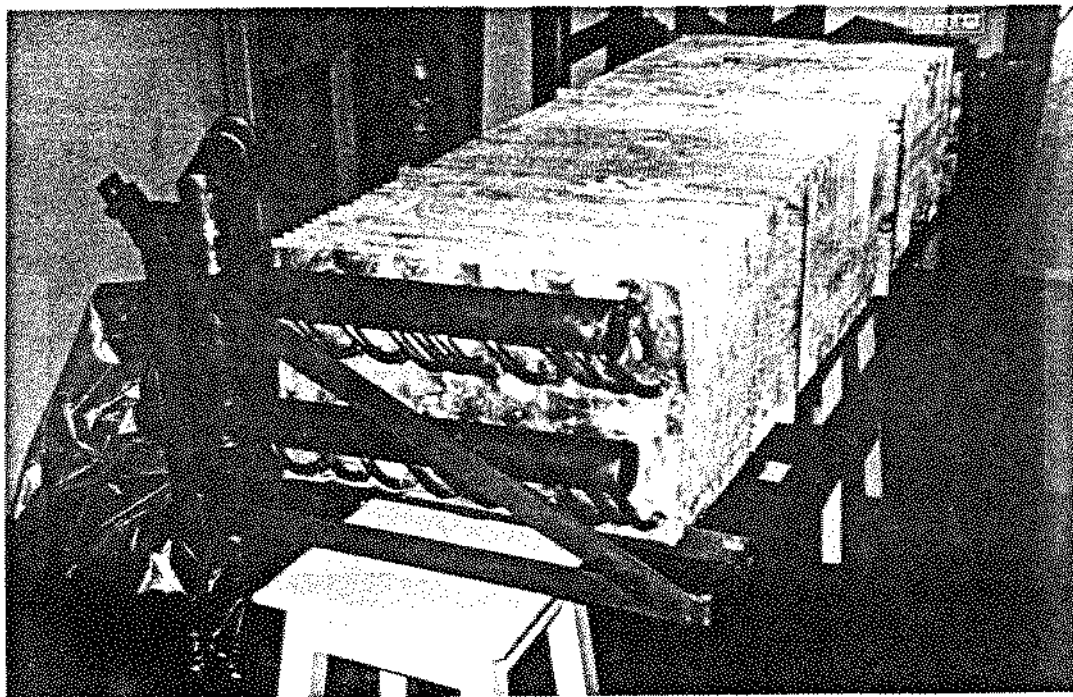


Fig. III.5. SUPORTE E VISTA DO CONDENSADOR

Com esta disposição das aletas, estas possuem uma eficiência de 52 % , segundo coeficiente médio de transferência de calor por convecção , aproximadamente de $4 \text{ kcal} / \text{h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$, calculado pela equação simplificada 7.26 de Kreith (1977) e pelos gráficos de Silva (1980), obtendo-se assim uma área útil de $13,9 \text{ m}^2$, para condensação dos vapores de metanol a uma temperatura média de 93°C .

Originalmente os tubos eram dispostos em série com curvas de 180° . Esta disposição foi modificada para tubos em paralelo alimentados por tubos distribuidores de $D_{\text{ext}} = 54 \text{ mm}$. As

conecções de ligação dos tubos em paralelo e o distribuidor foram construídas com curvas do mesmo material, seguindo uma tendência de escoamento gravitacional do condensado (Figura III.5.).

Para a fixação do condensador no protótipo foi construída uma estrutura em separado para posicioná-lo no lado externo da estrutura geral, presa nas hastes maiores por grampos fixados por parafusos, permitindo a possibilidade de movimentá-lo verticalmente. A estrutura foi concebida para ter uma inclinação de 5 a 10° e facilitar o escoamento do condensado.

Os tubos distribuidores estão localizados na entrada e saída dos tubos do trocador de calor proporcionando alimentação dos gases e coleta de condensado, respectivamente.

Estes tubos distribuidores foram soldados em flanges NW 40 na entrada superior e em NW 10 na saída inferior do trocador de calor.

III-1.2.4 Garrafa para medição do volume condensado

Foi concebida e construída uma garrafa de cobre , Figura III.6, de dimensões: D_{int} de 77 mm, comprimento de 600 mm , de volume interno de 2,7 litros para determinar o volume de fluido condensado ao fim da fase de aquecimento do coletor. Em suas extremidades foram soldados dois niples em latão na forma de "T".

Axialmente à garrafa, cada Té possui um flange NW 10 e radialmente um tubo soldado de dimensões: $D_{ext} = 14$ mm e comprimento de 35 mm, $D_{int} = 10$ mm. Essas derivações funcionam como saídas laterais (superior e inferior), aos quais foi conectado através de mangueira de silicone, um capilar de vidro

em paralelo à garrafa, formando assim um visor de nível.

Este visor permitiu a leitura do nível de condensado, quantificada com auxílio de uma graduação milimetrada.

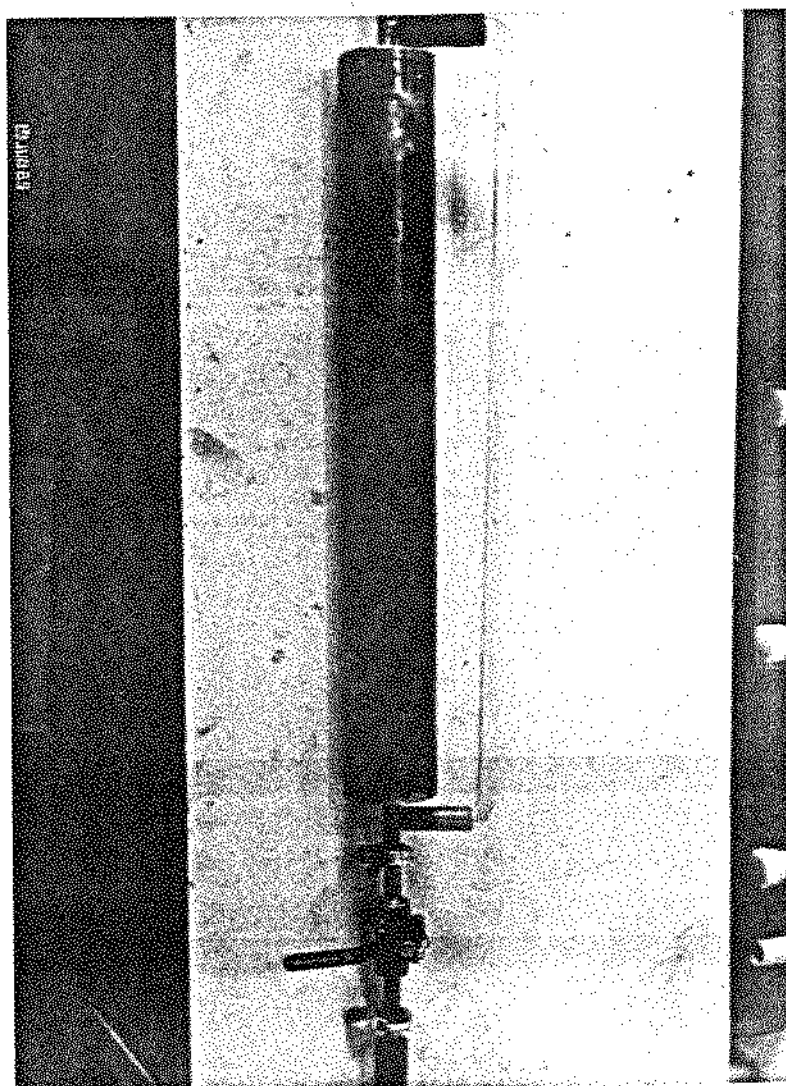


FIG. III.6. GARRAFA DE MEDIÇÃO DO VOLUME DE CONDENSADO COM VISOR DE NÍVEL

III-1.2.5 Evaporador

O evaporador foi construído em tubo de cobre, Figura III.7., de dimensões: $D_{int} = 150$ mm, espessura de 3 mm e comprimento de 360 mm. Às suas extremidades foram soldadas chapas de forma circular de mesmo material, caracterizando um

cilindro, cujo volume interno é suficiente para armazenar 6,35 litros de metanol. O peso total do evaporador foi de 5,5 kg em cobre.

Este reservatório na posição horizontal foi preenchido pelo metanol, utilizando ao longo do ciclo, apenas 40 % a 60 % de sua altura, obtendo uma maior área nas superfícies do líquido para evaporação.

Ao evaporador foram soldadas duas derivações perpendiculares, uma delas de D_{int} de 14 mm e comprimento de 150 mm, e a outra de D_{int} de 77 mm e comprimento de 150 mm. Estes tubos tem a função de entrada de líquido e saída de vapor, respectivamente. Pelo té de saída soldou-se uma redução para flange NW 40. Esta saída de diâmetro maior tem por finalidade a minimização de perda de carga na tubulação que liga o evaporador ao reator.

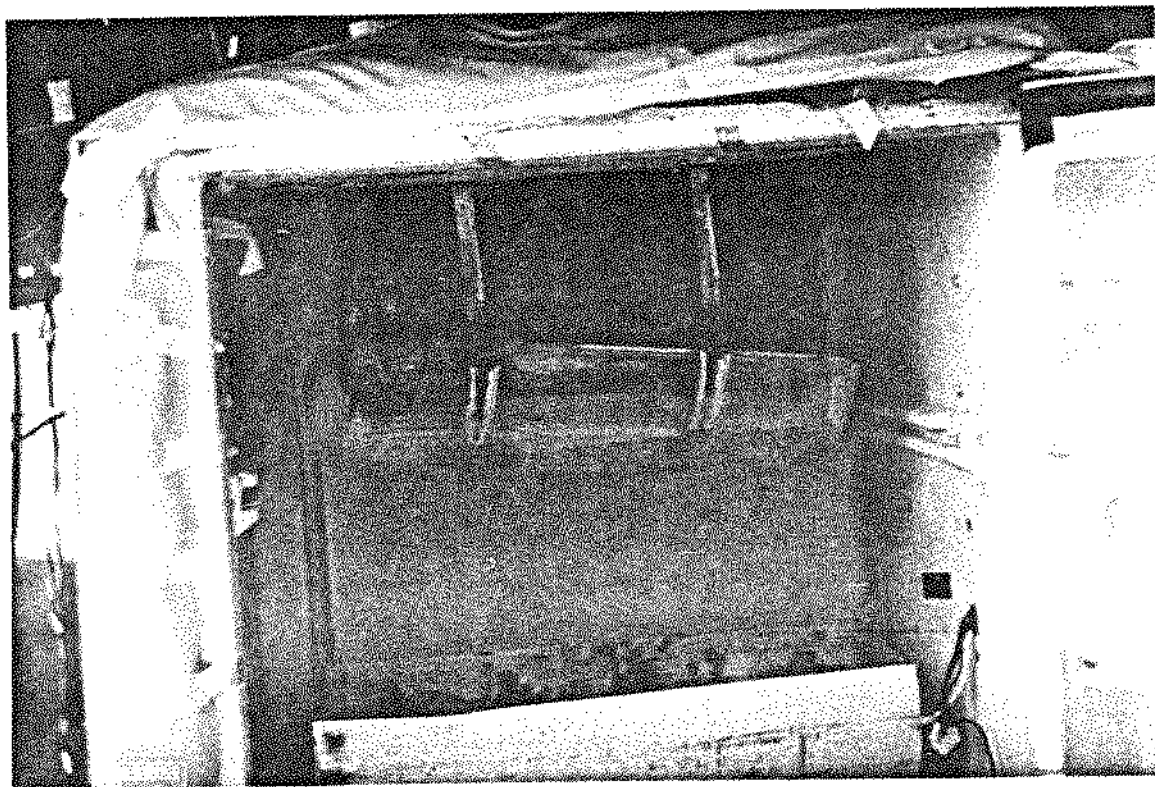


Fig. III.7. EVAPORADOR E RECIPIENTE ARMAZENADOR DO GELO

III-1.2.6. Recipiente armazenador do gelo

A proposta do protótipo do refrigerador autônomo solar por adsorção física é de obtenção de temperaturas abaixo de 0°C coma consequente produção de gelo. Desta forma o evaporador foi imerso em um recipiente com água para melhorar a transmissão de calor por contato direto, conforme Figura III.7 .

A quantidade de gelo produzida a cada ciclo é, então, medida para o cálculo do rendimento do sistema, após seu desprendimento.

Para provocar o despreendimento do gelo das paredes do evaporador , introduziu-se neste trocador de calor o adsorvato condensado à temperatura ambiente.

A adição do condensado junto a uma quantidade de adsorvato líquido a menor temperatura, resulta em um líquido a uma temperatura maior que a inicial, promovendo uma transferência de calor de dentro do evaporador para o gelo.

Este recipiente armazenador de gelo foi instalado dentro de um gabinete de refrigerador doméstico comercial.

De acordo com suas utilizações este gabinete não é dimensionado, quanto ao isolamento térmico, para temperaturas internas abaixo de 0°C e bem como para temperatura ambientes altas.

III-1.2.7. Estrutura de sustentação

Para sustentação de todas as partes do equipamento, construiu-se uma estrutura em cantoneiras de $1\frac{1}{2}'' \times \frac{3}{16}''$ de ferro , posicionada sobre 4 rodízios (2 fixos e 2 giratórios) de capacidade 60 kg/cada, conforme figura III.8 .

Esta estrutura foi desenhada para suportar o coletor solar a uma altura de 1,8 m da base, possibilitando a instalação do gabinete e outras partes no espaço inferior.

O coletor solar está ligado a estrutura através de uma dobradiça e apoiado por um tubo regulável por parafusos nas hastes maiores. A regulação deste suporte permite a variação da inclinação deste plano de 5 a 50° em relação à horizontal, possibilitando um melhor posicionamento ao ângulo de incidência solar.

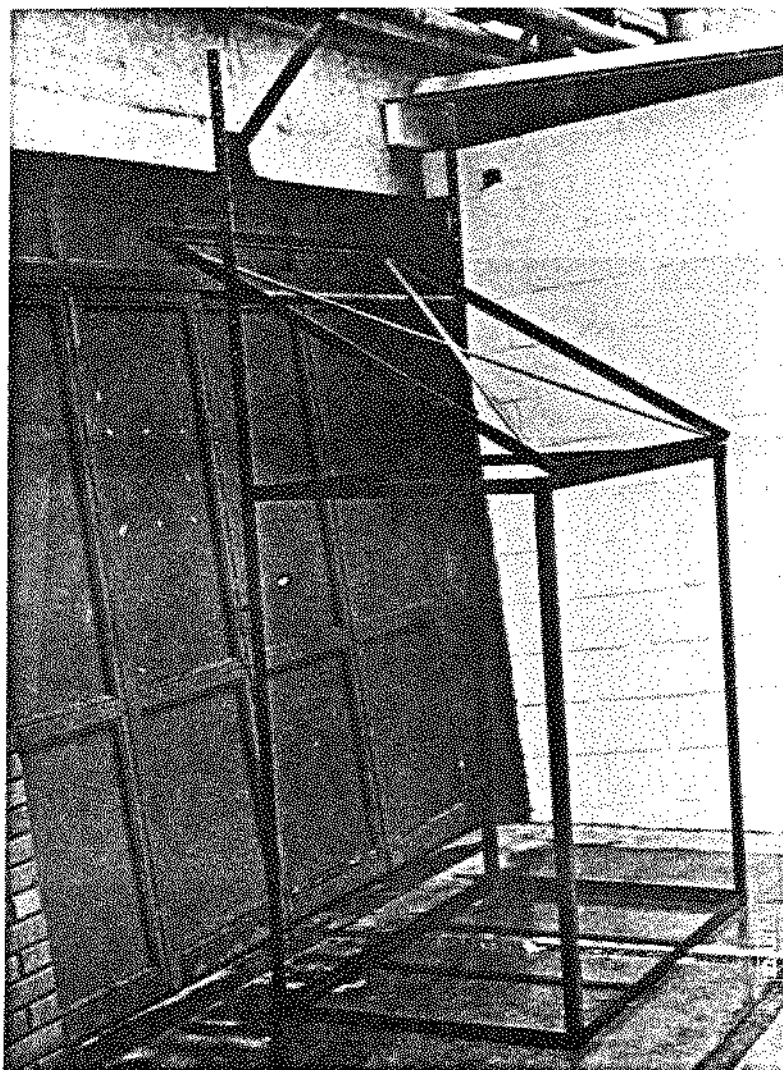


Fig. III.8. Estrutura de sustentação

III-1.2.8. Flange com pinos passantes

Devido à necessidade da medida da temperatura do leito adsortivo, o reator foi instrumentado internamente com termopares do tipo "T" (cobre / constantan).

Como o sistema é fechado e a vácuo, houve a dificuldade de passar a fiação dos sensores de temperatura do interior para o lado externo, sem que houvesse interferência nos sinais elétricos emitidos e sem a quebra da estanqueidade do sistema. Em função disto foi construído um flange cego próprio para vácuo com pinos passantes em cobre e constantan.

Um flange com pinos de materiais diferentes destes traria interferências, devido à incorporação, na linha de transmissão, de um outro material a diferentes temperaturas em seus extremos, ou seja, à temperatura do gás no lado interno e à temperatura ambiente no lado externo do flange.

Segundo a chamada "lei dos materiais intermediários" em termopares, um terceiro material não interfere nos sinais emitidos pelo sensor, caso estejam a mesma temperatura.

O isolamento elétrico e a fixação dos pinos foram feitos com um adesivo monocomponente, AV-8, à base de resina epoxi, produzido pela CIBA-GEIGY, cujas características de catálogos encontram-se no Anexo VII.1.

Além das características apresentadas salienta-se que a resina é isolante elétrica, com baixíssima pressão de vapor, após polimerizada, e sem porosidade, se curada adequadamente.

Assim usinou-se um flange cego , Fig. III.9 , inteiramente em resina , com dimensões para NW 40, sendo que no bloco de adesivo possuía , com bom espaçamento, 40 pinos, sendo 7 de constantan e 33 de cobre.

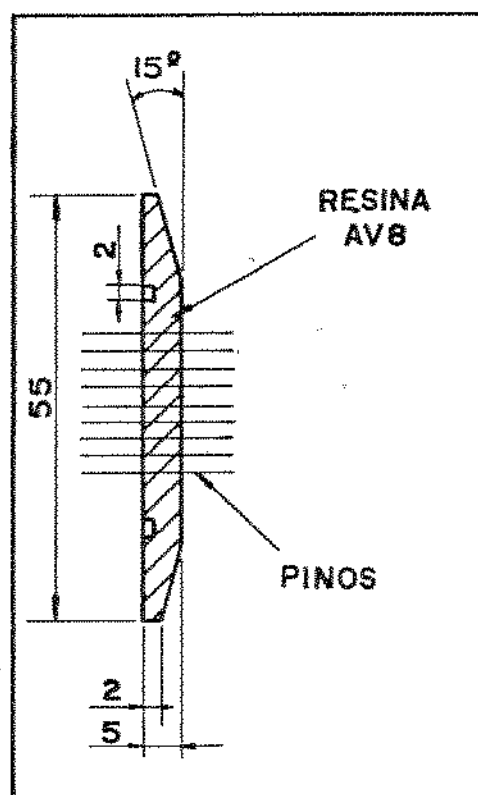


Fig. III.9. FLANGE CEGO COM PINOS PASSANTES

III-1.2.9. Instrumentação

O protótipo foi instrumentado para a determinação de pressão, temperatura, potência solar incidente e volume de líquido condensado, a fim de possibilitar o acompanhamento em tempo real das grandezas físicas que determinaram seu desempenho, através de um balanço de massa e energia.

A instrumentação consistiu em : três transmissores de pressão capacitivo com saída analógica de 4 a 20 mA , colocados no circuito do fluido frigorífico; 30 sensores de temperatura distribuídos no coletor solar, no gabinete do resfriador doméstico e no ambiente; um piranômetro para medida da radiação solar e uma ampola graduada para medir o volume de condensado.

Para a leitura intermitente das medidas realizadas foi utilizado um registrador potenciométrico.

III.1.2.9.1. Pressão

Os transmissores de pressão com sensor capacitivo de saída analógica de 4 a 20 mA foram ligados a uma fonte de alimentação de corrente contínua de 24 V.

A fim de possibilitar medidas de pressão para cada trocador de calor nas faixas de operação utilizou-se três transmissores de pressão, sendo dois absolutos e um manométrico. Estes transmissores possuem três características extremamente interessantes para os experimentos em questão:

- boa precisão ($\pm 0,1\%$ do fundo de escala);
- fundo de escala regulável;
- transmissão em sinal 4 a 20 mA proporcional ao valor da pressão medida e com ótima linearidade.

Estes aparelhos são bastante sensíveis e necessitaram de uma calibração fina de sua escala.

III-1.2.9.2. Temperatura

Foi prevista a instrumentação do reator com termopares do tipo T nas posições axiais e radiais de três tubos, o 1º, 10º e 20º.

O objetivo desta instrumentação foi de verificar : - simetrias radial e axial da adsorção no tubo; - simetria na disposição e posição dos tubos; - a temperatura representativa do leito adsortivo.

III.1.2.9.2.1. Construção dos termopares

Foram construídos os termopares do tipo T , utilizando o método "matricial", conforme figura III.10, sendo que o fio comum foi o de constantan e a este foram soldados, com estanho, os fios de cobre .

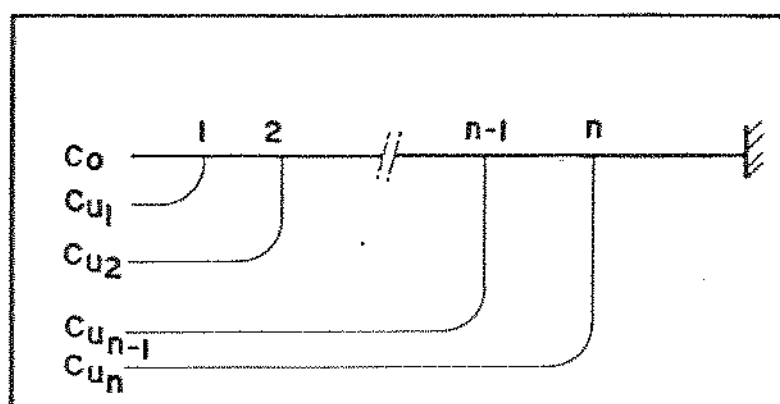


Fig. III.10. MÉTODO MATRICIAL DE CONSTRUÇÃO DE TERMOPARES

Ressalte-se que a união por solda de estanho é aquela que mais convém no projeto devido seu tamanho final ser próximo à dimensão das partículas que compõe o leito, e também pela maior resistência mecânica exigida na manipulação da montagem. Este tipo de solda foi feito apenas para os termopares instrumentados no interior do leito adsortivo.

Para outros pontos de leitura, onde mediu-se em locais distantes, a solda dos termopares foi realizada em arco-voltaico, a qual provoca a fusão dos materiais numa geometria praticamente pontual.

O método de construção matricial, se justifica na instrumentação do leito adsortivo devido a redução da quantidade de fios e na viabilização de sua montagem.

Observa-se que cada ponto da junção foi lido em tempos diferentes, ou seja, em pequeníssimos intervalos de tempo, nos quais a chave seletora é acionada para os pares de fios individualmente, não acarretando interferências pelos outros que estão conectados no mesmo fio.

III-1.2.9.2.2. Montagem e instalação

Uma vez calibrados, os termopares foram montados dentro de seus respectivos tubos.

Na figura III.11, são mostrados os pontos nos quais foram posicionados os termopares e então efetuadas as medidas de temperatura no tubo n.^o 10, localizado na parte central do reator.

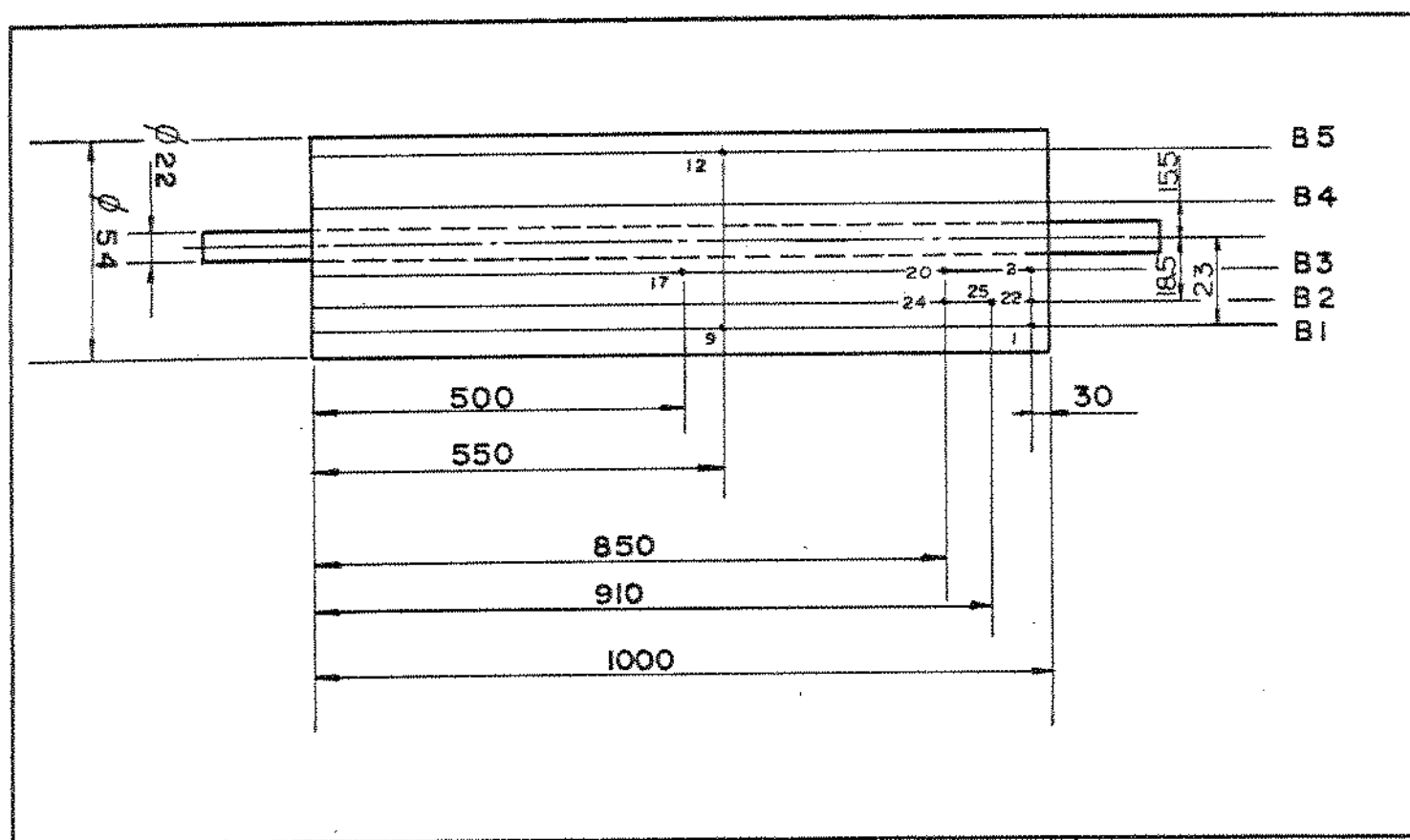


Fig. III.11. POSICIONAMENTO DOS TERMOPARES NO TUBO DO REATOR [MÉTODO MATRICIAL]

O preenchimento com carvão ativado dos tubos do reator foi feito sob vibração de forma que a compactação resultante assegurasse a posição de cada um dos termopares.

No tubo n^o 10 foram colocados 5 fios de constantan paralelos ao eixo de simetria do tubo e nos dois outros tubos apenas um fio de constantan.

Para os tubos n^{os} 1 e 20, localizados nos extremos do reator seriam efetuadas quatro medidas numa mesma secção, distantes 30 mm da lateral, a fim de certificar a simetridade da adsorção nos tubos. Infelizmente as ligações destes termopares foram rompidas na construção do reator.

Após o posicionamento dos pontos de medida de temperatura na coroa do tubo com carvão ativado, fez-se a passagem dos fios de cobre e constantan para o interior do tubo em tela e em seguida para o tubo distribuidor até atingir o flange cego, onde foram soldados aos seus pinos e então protegidas por uma capa isolante de material termo-retráctil.

III.1.3. Adsorvente e adsorvato

Utilizou-se carvão ativado, por ser um adsorvente microporoso, o qual possui um significativo volume de microporos.

Pela dificuldade de importação de carvões ativados, já caracterizados, utilizou-se um nacional, de marca Deion.

Este carvão ativado é normalmente utilizado em tratamento de águas, sendo que o fornecedor não fornece características adsorptivas deste produto.

Os parâmetros da equação de D-A para adsorção em microporos do carvão utilizado, foram determinados no item

III.2.6.2., caracterizando-o semelhante ao carvão PKST, citado por Passos (1986), e mostrado na Tab. IV.3 . Passos (1986) comenta que o PKST também é usado para tratamento de água.

Os fornecedores nacionais de carvões ativados não qualificam seus produtos no ponto de vista energético adsorptivo, mas apenas quanto a área disponível à adsorção e suas possíveis aplicações. Contudo é necessário e importante a determinação dos parâmetros para diferentes carvões, quando depende-se das características adsorptivas do par, para aplicação em ciclos termodinâmicos.

Há autores que utilizaram em seus trabalhos água ou metanol , como líquido refrigerante. Os equipamentos que utilizam água se qualificam para resfriamento de câmaras em torno de 4 °C .

A água como adsorvato impediria temperaturas mais baixas devido ao seu ponto de congelamento. Já com o metanol é possível obter temperaturas menores que 0°C, e assim sendo viável para a produção de gelo.

III-2. Métodos

III-2.1. Ciclo de refrigeração por adsorção

Uma representação do ciclo teórico em condições de equilíbrio pode ser graficado em um diagrama de estado do tipo Clayperon [$\ln p \times -1/T$], para o carvão ativado AC-35 / metanol, obtido pelo CNRS da França, conforme figura III.12.

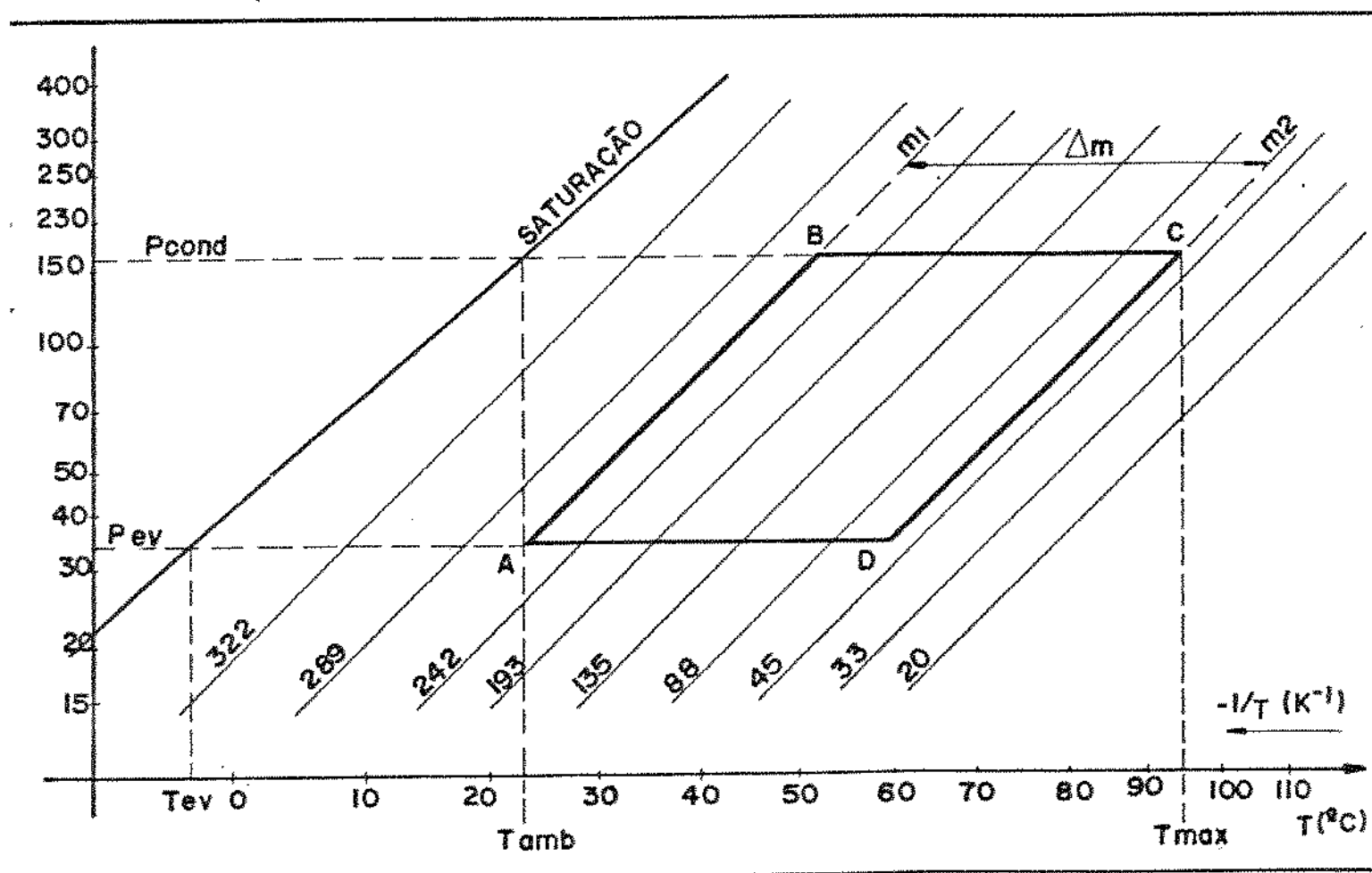


Fig. III.12. DIAGRAMA DE ESTADO DO C. A. AC-35/METANOL
COM O CICLO TEÓRICO DE REFRIGERAÇÃO
[$\ln P$ (mbar) $\times -1/T$ (K^{-1})

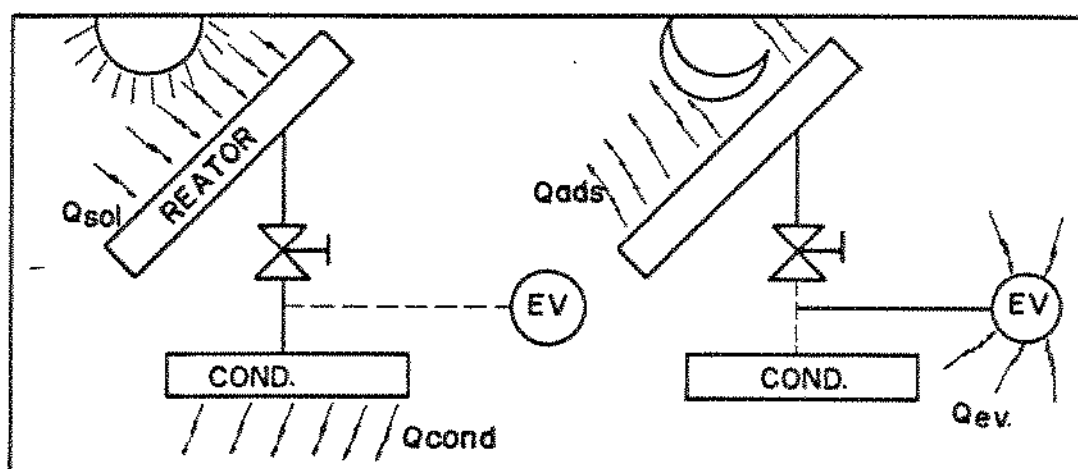
Neste diagrama de estado as condições são de saturação do adsorvato puro e de equilíbrio do leito adsortivo.

As condições de equilíbrio (pressão e temperatura) do leito à massa adsorvida constante (em gramas de vapor adsorvido por quilo de adsorvente anidro, g / kg), são denominadas de "isosteres" pela ASHRAE, motivo pelo qual foram chamadas de "isosteras" .

O ciclo ideal de refrigeração para sistemas por adsorção segue os pontos A-B-C-D, sendo que os segmentos B-C, D-A representam , transformações isobáricas do processo de dessorção e adsorção e, os segmentos A-B e C-D representam o processo de aquecimento e resfriamento do leito a massa adsorvida constante, respectivamente.

III.2.1.1. Princípio de funcionamento:

Esquemáticamente a figura III.13. (1 - 2) mostra a atuação dos trocadores de calor aos seus respectivos períodos de operação.



--- 1 - Diurno ---

--- 2 - Noturno ---

Fig. III.13. ESQUEMA DO PERÍODO DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA

O sistema de refrigeração por adsorção apresenta o ciclo fechado de simples efeito, reversível e intermitente, sendo que seu funcionamento pode ser decomposto em duas etapas, ou dois meios ciclos:

a) Adsorção: (trecho CDA , figura III.12.)

Nesta etapa, noturna, ocorre a diminuição da temperatura da unidade integrada coletor/adsorvente e também a evaporação do fluido no evaporador.

O coletor troca calor por convecção com o ar atmosférico e com o céu por radiação , conforme figura III.13.2, até que a pressão no interior do reator se iguale com a pressão de vapor saturante correspondente à temperatura do líquido contido no evaporador (transformação C-D do diagrama , figura III.12).

Assim que igualem estas pressões é aberta a válvula de comunicação entre o reator e o evaporador.

Com o progressivo abaixamento da temperatura do reator e a conseqüente diminuição de sua pressão interna, ocorre um gradiente de pressão entre os dois trocadores de calor. Esta diferença de pressão provoca a transferência de massa de vapor, ocorrendo a evaporação do fluido no evaporador, onde produz o efeito frigorífico.

A quantidade de massa evaporada é igual àquela adsorvida pelo adsorvente em seu resfriamento (transformação D-A, figura III.12.).

A adsorção cessa quando o adsorvente contido no reator atinge uma condição de equilíbrio, correspondente a sua máxima capacidade de adsorção (θ_{max}), à temperatura mínima alcançada e à pressão do vapor saturante do líquido à temperatura do

evaporador.

Finalizando a etapa de adsorção é fechada a válvula que interliga o evaporador com o coletor, impossibilitando o retorno do adsorvato pelo aquecimento / aumento de pressão do reator.

b) Dessorção ou regeneração: (trecho ABC da figura III.12.)

Nesta etapa, diurna, ocorrem o aquecimento do coletor, conforme figura III.13.1., devido a transformação da radiação solar em energia térmica, e a condensação dos vapores dessorvidos no condensador.

A elevação da temperatura do leito e da pressão no reator se dá inicialmente com massa adsorvida constante, até que esta pressão se iguale à pressão de vapor saturante do adsorvato em equilíbrio com o líquido refrigerante à temperatura do condensador. Nesta ocasião é aberta a válvula de interligação entre o coletor e o condensador, vide figura III.13. .

A partir deste instante, a todo incremento de temperatura no coletor ocorre uma transferência de massa (vapor de metanol), para o condensador.

A dessorção cessa quando o leito contido no reator atinge a temperatura máxima alcançada à pressão de equilíbrio com a do condensador. Nestas condições o leito possui uma massa adsorvida mínima ($\theta_{\min}$).

Pode-se, portanto, discriminar o aquecimento do reator em duas etapas:

* Aquecimento a massa adsorvida constante (trecho AB da figura III.12.) : a energia solar absorvida é utilizada para o aquecimento sensível dos componentes do reator ("sem

variação de massa adsorvida"), desde a temperatura mínima [T(A)] até temperatura de início de dessorção [T(B)], na qual as pressões interna do reator e do condensador se igualem.

* Aquecimento isobárico (trecho BC da figura III.12.) : a energia solar absorvida é utilizada tanto para o aquecimento sensível dos componentes, desde a temperatura de início de dessorção até a temperatura máxima [T(C)], quanto para suprir a energia de dessorção. Nesta etapa ocorre o fluxo de vapor do metanol do reator para o condensador, onde é condensado e então a massa líquida é medida em uma ampola graduada, já descrita.

Conforme pode ser verificada pela figura III.12., a massa ciclada Δm é igual aquela que foi condensada ou evaporada, para iguais condições inicial e final do ciclo. A quantidade de massa de metanol evaporada está relacionada com a quantidade de energia retirada do ambiente em questão:

$$Q_{ev} = \bar{E}_1 \cdot \Delta m$$

A quantidade de massa evaporada por quilo de adsorvente (Δm) está relacionada aos seguintes fatores:

* Temperaturas máxima e mínima do adsorvente:

Quanto maior a temperatura atingida pelo coletor e por conseguinte no leito, no fim da etapa de aquecimento isobárico, menor será a quantidade de massa residual adsorvida na condição de equilíbrio; e quanto menor a temperatura do leito, no final de seu resfriamento, maior será a quantidade de massa adsorvida, o que propicia um aumento da massa ciclada (Δm) ;

* Temperatura ambiente :

a) Na fase de aquecimento isobárico do leito, quanto menor a temperatura ambiente menor é a pressão de condensação, e portanto menor a pressão imposta ao reator. No fim do aquecimento a massa residual adsorvida é menor e como consequência é maior a massa ciclada.

b) Na fase noturna do ciclo, quanto menor a temperatura ambiente, maior é o resfriamento do reator. Assim quanto menor a temperatura do leito, para uma mesma pressão (imposta pela temperatura do evaporador), maior a massa de vapor adsorvida. Logo isto implica numa maior quantidade de energia retirada do ambiente a ser resfriado.

III.2.1.2. Balanços de massa e energia

III.2.1.2.1. Balanço de massa

Pode-se verificar num diagrama de estado como aquele mostrado na figura III.12., que as isosteras descrevem condições de equilíbrio do leito com massa adsorvida constante. Nota-se que numa mesma transformação isobárica a massa adsorvida diminui com o aumento da temperatura do leito.

Se o ciclo teórico ocorre, conforme transformações ABCD mostrado na figura III.12., então a diferença de massa adsorvida no leito (Δm) entre duas isosteras, numa transformação isobárica, pode ser definida como a quantidade de massa de metanol condensada por unidade de adsorvente (Δm_1), durante a regeneração do leito, e também como massa adsorvida ou evaporada (Δm_2) por unidade de de adsorvente, durante a etapa de resfriamento do coletor.

Se a temperatura do leito no início do aquecimento do reator for igual a sua temperatura no final do resfriamento do mesmo ciclo, então as quantidades de massa condensada e massa evaporada são iguais:

$$\Delta m = \Delta m_1 = \Delta m_2 \dots \dots \dots \text{Eq. (III.1)}$$

O estado de equilíbrio do leito no início de dessorção (ponto B da figura III.12.) é definido por sua temperatura (T_{des}) e pressão (P_{reat1}), que é igual à pressão de vapor saturante do metanol à temperatura do condensador $P_v(T_{cond})$ ou P_{cond} ; nestas condições a massa adsorvida no leito é m_1 .

No aquecimento isobárico, quando P_{reat1} é igual a P_{cond} , a temperatura do leito adsorvente aumenta de $T(B)$ para $T(C) = T_{max}$ e assim a quantidade adsorvida é m_2 . Portanto, a evolução das condições de estado do ponto B ao C no diagrama de estado (figura III.12.) resulta numa diminuição de massa adsorvida no leito de $\Delta m_1 = m_1 - m_2$, que é igual a massa condensada.

Já que Δm_1 é a quantidade de massa condensada por quilo de adsorvente, então medindo-se M_1 (massa condensada total) dada pela equação (III.2) obtem-se Δm_1 . Assim, se as condições iniciais e finais do ciclo são iguais, a massa total condensada na etapa de dessorção seja igual a massa total evaporada na etapa de adsorção ($M_1 = M_2$).

$$M_1 = \Delta m_1 \cdot M_{ca} \dots \dots \dots \text{Eq. (III.2)}$$

III-2.1.2.2 Balanço de Energia

O objetivo do balanço de energia é o de calcular a

distribuição da energia térmica entre os diferentes componentes a partir de dados experimentais de temperaturas e massas. Estes valores foram utilizados no cálculo dos coeficientes de desempenho.

As energias utilizadas para o aquecimento do reator e resfriamento do evaporador são definidas como :

a) No reator:

Como já mencionado, o aquecimento do leito adsorativo no interior do reator pode ser dividido em duas etapas:

a₁) Aquecimento sensível da massa adsorvida constante, da temperatura inicial do reator [T_{min} ou T(A)] até a temperatura de início de dessorção [T_{des} ou T(B)] :

Considerando apenas os componentes do reator, cobre, carvão ativado e metanol adsorvido, pode-se calcular a quantidade de energia absorvida (Q_1) nesta etapa, pela equação III.3 :

$$Q_1 \left[\begin{matrix} T_{des} \\ T_{min} \end{matrix} \right] = \left[M_{c.a.} \cdot C_{p \ c.a.} + M_{met.} \cdot C_{p \ met.} + M_{cu.} \cdot C_{p \ cu.} \right] \cdot \Delta T_1$$

.....Eq. (III.3)

a₂) Aquecimento isobárico + da temperatura do reator de T_{des} até a temperatura máxima (T_{max}) alcançada durante a fase diurna . Esta energia é utilizada para dois processos:

i) aquecimento sensível das partes metálicas, carvão ativado e metanol adsorvido, sendo que a massa deste

último diminui com o aquecimento ;

ii) dessorção do metanol adsorvido no carvão ativado (energia de adsorção ou energia de ativação);

Assim a energia necessária (Q_2) para o aquecimento isobárico de T_{des} até T_{max} é calculada pela equação III.4 :

$$Q_2 = \left[M_{cu} \cdot C_{pcu} + M_{ca} \cdot (C_{pca} + m' \cdot C_{pf}) \right] \cdot (T_{max} - T_{des}) + \overline{\Delta H_{ads}} \cdot M_{ca} \cdot (m_1 - m_2) \dots \dots \dots \text{Eq. (III.4)}$$

onde,

$$m' = \left[\int_{T_{des}}^{T_{max}} m \cdot dT \right] / \left[T_{max} - T_{des} \right] \dots \dots \text{Eq. (III.5)}$$

que pode ser aproximado por:

$$m' = (m_1 + m_2) / 2 \quad \text{e} \quad \overline{\Delta H_{ads}} = 1,25 \cdot E_1$$

A variação do calor de sorção utilizado na equação III.4 foi aproximado para um valor médio [$\overline{\Delta H_{ads}}$] correspondente ao calor médio necessário para haver a dessorção de m_1 a m_2 . Pons e Guillemot (1986) utilizaram um valor médio de 27 % maior que o valor do calor de vaporização do metanol a 30 ° C para a simulação do protótipo com carvão ativado AC-35 / metanol.

Passos (1986) apresenta valores experimentais do calor de sorção para os pares AC-35 / metanol e AS / metanol , pelos quais os valores médios corresponderiam respectivamente a 27 e

20 % superiores ao calor de vaporização do adsorvato para a faixa de quantidade de massa adsorvida utilizada no ciclo do sistema de refrigeração solar por adsorção.

Seria possível estimar, através da equação II.4 , o valor do calor de dessorção com os dados experimentais. Entretanto optou-se por utilizar um valor médio de 25 % superior ao calor de vaporização do metanol a 30 ° C para simplificação dos cálculos, já que houve casos mencionados na literatura que indicaram uma variação em torno de 20 a 30 % nas aplicações comuns a este trabalho.

Portanto o cálculo do rendimento médio útil do coletor, conforme equação III.6.a, ou seja, a relação da energia utilizada para o aquecimento dos componentes do coletor de T_{min} até T_{max} em relação à energia solar incidente no coletor, durante o tempo deste aquecimento é:

$$\eta_{med. ut.} = \frac{Q_1 + Q_2}{\bar{G}} \dots\dots\dots Eq. (III.6.a)$$

e o cálculo do rendimento médio do coletor [equação III.6.b] , que relaciona a energia utilizada pelo reator com a energia solar incidente em sua área durante o dia é :

$$\eta_{medio diario} = \frac{Q_1 + Q_2}{\bar{G}_{diario}} \dots\dots\dots Eq. (III.6.b)$$

b) No evaporador:

Com a massa evaporada Δm_2 sendo igual a massa condensada de Δm_1 , para as condições iguais de temperatura e pressão no início e no final do ciclo, então o efeito frigorífico total produzido num ciclo é igual a:

$$Q_{ev1} = E_l \cdot \Delta m_1 \cdot M_{co} \dots\dots\dots \text{Eq. (III.7)}$$

Considerando Q'_{ev} como a quantidade de energia necessária ao resfriamento sensível dos componentes do evaporador, mais a água destinada a produção de gelo, desde a temperatura inicial até 0° C , e também Q_{gelo} como a quantidade de energia necessária para produção de gelo a partir de uma massa de água a 0° C , então tem-se para o caso adiabático :

$$Q_{ev1} = Q'_{ev} + Q_{gelo}$$

III.2.1.2.3. Coeficiente de performance (C.O.P.) para sistema de refrigeração por energia solar :

O coeficiente de desempenho dos sistemas de refrigeração é definido pela razão da energia retirada pelo evaporador com a energia cedida ao sistema (ASHRAE - Handbook of Fundamentals , 1985 , pag. 1.4).

No caso de sistemas por adsorção pode-se definir diferentes formas de cálculo do coeficiente de performance

(COP) , conforme Pons e Guillemot (1986) :

i) Coeficiente de performance teórico do ciclo [C.O.P._{ciclo}] : relaciona o efeito frigorífico calculado com a energia necessária para o aquecimento do reator da temperatura inicial T_{min} até a temperatura máxima (T_{max}) :

$$C.O.P._{ciclo} = \frac{Q_{ev1}}{Q_1 + Q_2} = \frac{E_l \cdot \Delta m_1 \cdot M_{ca}}{Q_1 + Q_2} \dots\dots\dots Eq.(III.8)$$

ii) Coeficiente de Performance útil solar [C.O.P._{util solar}] : relaciona o resfriamento útil da parte interna, mais o que se produziu de gelo, medido experimentalmente, com a quantidade de energia incidente útil solar ao aquecimento do reator até sua temperatura máxima :

$$C.O.P._{util\ solar} = \frac{Q'_{ev} + Q_{gelo}}{\int_{0(T_{min})}^{t(T_{max})} G_i \cdot dt} \dots\dots Eq.(III.9)$$

iii) Coeficiente de Performance bruto solar [C.O.P._{bruto solar}] - relaciona o efeito frigorífico obtido com a quantidade de energia solar total incidente no reator :

$$C.O.P._{bruto\ solar} = \frac{E_l \cdot M_{ca} \cdot \Delta m_1}{\int_0^t G_i \cdot dt} \dots\dots\dots Eq.(III.10)$$

iv) Coeficiente de Performance médio solar

[C.O.P. médio solar] : relaciona o resfriamento útil obtido no evaporador mais o que foi produzido de gelo com a quantidade de energia solar total incidente no reator :

$$\text{C.O.P. médio solar} = \frac{Q'_{\text{ev}} + Q_{\text{gelo}}}{\int_0^t G_i \cdot dt} \quad \dots\dots \text{Eq. (III.11)}$$

Estas diferentes aplicações da definição de C.O.P. foram feitas principalmente com o objetivo de obter parâmetros de comparação com os dados de literatura.

III-2.2. Energia Solar:

A radiação solar extraterrestre possui uma distribuição espectral na faixa de comprimento de onda [λ] entre 0,2 e 2,8 μm . Nesta faixa o espectro é dividido em porções de radiação: ultravioleta ($\lambda < 0,38 \mu\text{m}$), visível ($0,38 \mu\text{m} < \lambda < 0,78 \mu\text{m}$) e infravermelho ($\lambda > 0,78 \mu\text{m}$), com percentuais, respectivamente, de 7 % , 47,29 % , 45,71 % , segundo Duffie e Beckmann (1974).

Para aplicações terrestres da energia solar, somente a radiação de comprimento de onda entre 0,29 e 2,5 μm é aproveitada.

Coletores solar planos não atingem temperaturas elevadas, as quais são desnecessárias para aplicação em sistemas de refrigeração por adsorção, utilizando o par carvão ativado/metanol.

O ângulo de incidência (θ_s) dos raios solares diretos, pode ser calculado pela equação III.12, dada por Duffie e Beckmann (1974):

$$\begin{aligned} \cos(\theta_s) = & \sin(\delta) \cdot \sin(\phi) \cdot \cos(\beta_s) \\ & - \sin(\delta) \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\beta_s) \cdot \cos(\gamma) \\ & + \cos(\delta) \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\beta_s) \cdot \cos(\omega_s) \\ & + \cos(\delta) \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\beta_s) \cdot \cos(\gamma) \cdot \cos(\omega_s) \\ & + \cos(\delta) \cdot \sin(\beta_s) \cdot \sin(\gamma) \cdot \sin(\omega_s) \dots \dots \dots \text{Eq. (III.12)} \end{aligned}$$

onde : (ϕ) latitude local; (δ) declinação - posição angular do sol com respeito ao plano do equador ; (β_s) ângulo entre a horizontal e o plano, isto é , inclinação da superfície; (γ) ângulo de azimute de superfície; (ω_s) ângulo horário solar, e

$$\delta = 23,45 \cdot \sin \left[\frac{360 \cdot (284 + na)}{365} \right] \dots \dots \dots \text{Eq. (III.13)}$$

sendo na = dia do ano.

Para se obter uma melhor absorção da radiação solar direta é necessário que a superfície plana do coletor solar esteja perpendicular aos raios solares.

Assim, o coletor foi posicionado com seguintes ângulos: $\beta_s = 15^\circ$, $\phi = 22,5^\circ$ e $\gamma = 0^\circ$. Com este posicionamento foram realizados os testes de desempenho do sistema no período de final de janeiro a início de março ($29 \leq na \leq 55$) com ângulos de declinação solar $-18,3 \leq \delta \leq -10,15^\circ$.

Para o cálculo do ângulo de incidência da radiação direta no período de testes utilizou-se a equação III.12 com o ângulo

horário solar às 12 horas solar ($\omega_s = 0^\circ$) e então obteve-se :
para $n_a = 29$, $\theta_s = 25,8^\circ$ e para $n_a = 55$, $\theta_s = 17,7^\circ$.

Para se determinar a energia total incidente por unidade de área, utilizou-se um piranômetro para a medida da potência solar recebida que foi integrada no tempo, pelo método de somatória de retângulos, em intervalos de 15 minutos, entre os tempos inicial e final de radiação solar:

$$\bar{Q}_{sol} = \sum_{i=0}^n \bar{G}_i \quad \dots\dots\dots \text{Eq. (III.14)}$$

onde $\bar{G}_i$ é a energia que incidiu no intervalo de tempo de 15 minutos em n intervalos de tempo.

Optou-se pelo método de integração de somatória de retângulos devido as medidas terem sido realizadas pela média da radiação solar em intervalos de 15 minutos, conforme item III.2.5.3. . A integração pelo método de Simpson poderia acarretar falsos resultados, que seriam necessários valores anterior e posterior do ponto a ser integrado. E como houve muitas oscilações nas medidas desta grandeza , utilizou-se os próprios valores médios registrados no intervalo de tempo programado.

III-2.3. Testes de estanqueidade

O sistema de refrigeração por adsorção com carvão ativado / metanol deve ser necessariamente um sistema fechado e lacrado, funcionando a uma pressão inferior a atmosférica. Assim, quando houve algum vazamento significativo, procurou-se o orifício de entrada de ar para vedá-lo e então evitar as

variações das pressões internas do equipamento.

Esta contaminação é muito prejudicial ao sistema, pois acarretaria os seguintes inconvenientes:

- * inibição parcial ou completa da condensação do fluido frigorígeno, quando na dessorção;

- * priorização nas ligações do contaminante com o adsorvente, quando na adsorção; e

- * desativação do ciclo, caso a contaminação seja significativa.

III.2.3.1. Formas de Detecção de vazamentos

A taxa de vazamento (Z_{leak}) de um sistema a vácuo é dada , segundo Moutinho et alii (1975) por :

$$Z_{leak} = \frac{V_R \cdot \Delta P_{leak}}{\Delta t} \quad [\text{mbar} \cdot \text{l} / \text{s}] \dots \text{Eq. (III.15)}$$

onde, ΔP_{leak} é a variação positiva da pressão num intervalo de tempo (Δt) no volume de controle V_R , ou seja, Z_{leak} é a vazão mássica para o interior do volume de controle, dada em mbar.l/s . Z_{leak} igual a 1 mbar.l/s corresponde a um aumento da pressão de 1 mbar por segundo em um volume de 1 litro.

A detecção de vazamentos em um recipiente fechado são realizadas identificando as alterações ocorridas na sua pressão interna ou pela presença de moléculas detectáveis por um sensor. As formas de detecção são:

a) Sistema fechado a vácuo: Consiste em bombear o sistema e mantê-lo fechado com um sensor de pressão que medirá, após um certo período, se houve variação de pressão interna. Esta forma de detecção constata o vazamento global, mas não os localiza.

As variações de pressão em relação ao tempo podem ser, conforme a figura III.14 :

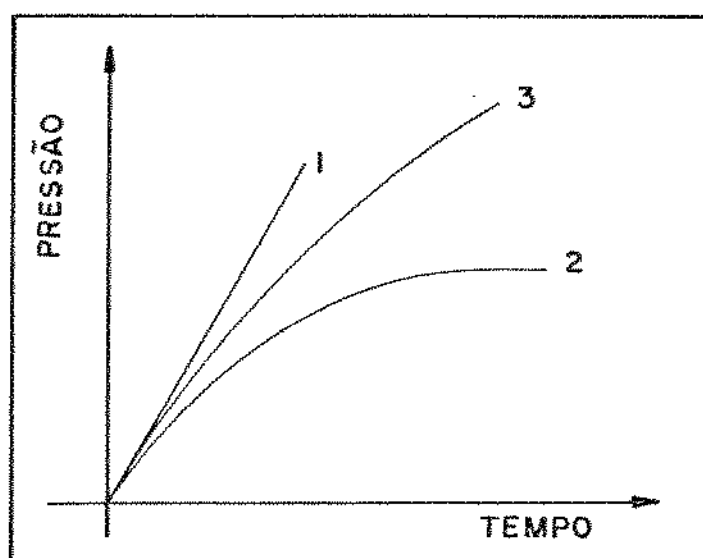


Fig. III.14. TIPOS DE "VAZAMENTOS" EM SISTEMAS DE VÁCUO LACRADOS

Estas variações de pressão podem ser interpretadas em função de tipos de vazamentos:

- * curva 1 = vazamento real, comportamento linear;
- * curva 2 = vazamento virtual: degaseificação ou desorção de gases nas paredes internas, tendendo a um nível de saturação.
- * curva 3 = representa o efeito combinado dos vazamentos real e virtual, o que normalmente ocorre na prática.

Se há apenas vazamento real, pode-se calcular sua taxa através da equação III.15, o que exigiria um tempo relativamente grande para taxas reais pequenas. Este tipo de teste pode-se chamar de teste preliminar ou "grosseiro".

b) Sistema pressurizado: É um método que necessita de equipamento um pouco mais sofisticado para detecção.

Pode-se utilizar vários gases, dependendo do sensor e da sensibilidade desejada para detecção. Normalmente são utilizados os halogêneos ou o hélio. É possível, através deste método, localizar o vazamento e sua taxa.

c) Sistema sob bombeamento a vácuo: Também necessita de equipamentos sofisticados (ex: Detector de vazamentos com espectrômetro de massa - Mass Spectrometer Leak Detector). Realiza-se com bombeamento do sistema à pressões de alto vácuo (cerca de 10 micro torr), fazendo aspersão de gás hélio, sobre os locais suspeitos. Caso haja algum orifício, o gás penetra dentro do sistema e sua detecção é relativamente rápida, pelo espectrômetro de massa acoplado na linha de sucção, devido ao alto coeficiente de difusão do hélio.

Assim é possível localizar o orifício, no qual foi provocada a atmosfera circundante de gás hélio, como também a taxa de vazamento.

III.2.3.2. Escolha do teste de estanqueidade

Para os testes de estanqueidade utilizou-se o método do sistema sob vácuo, com um espectrômetro de massa acoplado na linha de sucção.

Como prevenção, foram testadas individualmente cada uma das partes do protótipo (evaporador, condensador, tubos do reator, o reator completo, conexões, flanges, válvulas, tubos flexíveis e a garrafa), quanto a sua estanqueidade.

Mesmo com os testes individuais, ainda poderia-se ter algum vazamento, quando nas instalações destas partes, localizados por exemplo, em anéis de vedação dos flanges de conexões. Contudo o teste do conjunto não foi realizado, devido à impossibilidade de utilização do equipamento fora de seu laboratório de origem, e assim, optou-se por alguns testes iniciais de desempenho para, então, decidir pela necessidade do teste de vazamento no equipamento montado.

III-2.4. Tratamento do adsorvente e adsorvato

Um adsorvente microporoso possui sítios ativos livres para ligar-se com qualquer molécula com alta ou baixa polaridade. Sua estrutura interna irregular de dimensões moleculares dificulta uma dessorção completa mesmo em um coeficiente de atividade baixíssimo. Logo estas características são responsáveis pela permanência de algum resíduo das moléculas adsorvidas estranhas ao sistema.

Já que um segundo vapor ou gás, interno ao sistema é indesejável, pois pode interferir no rendimento do ciclo, então é necessário eliminá-los através de bombeamento ou por outro método adequado.

A eliminação "completa" de moléculas adsorvidas significa a obtenção de um adsorvente anidro. Isto é realizado com carvão ativado a 150°C com bombeamento a 10^{-5} mbar por 48 horas.

sugerido por Passos et alii (1986). Como esta condição não é possível obter no equipamento montado, optou-se por uma metodologia adotada por Rios (1984), que consiste na "lavagem" do adsorvente, promovendo consecutivas adsorções até a completa saturação com as moléculas da substância de interesse.

Este método foi executado com o reator já montado, e consistiu em um bombeamento simultâneo ao aquecimento do conjunto, para eliminação da maior quantidade de ar e água e posteriormente a adsorção do metanol desaerado.

Este processo foi reproduzido três vezes, com um intervalo de 24 horas entre as etapas, a fim de permitir que o componente contaminante adsorvido entrasse em equilíbrio com sua atmosfera, já predominante de moléculas de metanol.

O aquecimento não pode ser estimado, pois não foi homogêneo, devido ao tamanho do reator e também pela fonte de calor utilizada, uma chama de maçarico de solda oxi-acetileno.

O bombeamento foi realizado por uma bomba de vácuo mecânica de pressão de sucção em torno de 1 militorr por 3 horas em cada etapa.

III-2.5. Tomada de dados

Os registros de temperaturas, pressão e radiação solar foram realizados a cada 15 minutos, por um registrador potenciométrico, marca Kaye, modelo Digistrip III, para um acompanhamento do comportamento do ciclo de refrigeração solar por adsorção que é de 24 horas.

As leituras registradas foram corrigidas em função de suas calibrações.

III-2.5.1. Volume de condensado

Foi utilizada a ampola com visor de nível graduado para coleta do adsorvato condensado, conforme visto na figura III.6 .

A medida do volume de metanol condensado foi efetuada pela diferença de nível. A relação de volume na escala milimetrada foi convertida em massa pela relação de: 1 mm de desnível na ampola significava 4,67 ml de líquido e então calculada pelo produto de sua densidade à temperatura ambiente.

III-2.5.2. Pressão

Os transdutores de pressão absoluta foram instalados no condensador e no reator.

As medidas das pressões internas dos trocadores de calor possibilitam julgar o momento da abertura ou fechamento da válvula que os interliga, quando suas pressões se igualam na etapa de condensação.

III-2.5.2.1. Calibração dos transdutores de pressão

A calibração dos transdutores de pressão foi feita por comparação com um vacuômetro padrão de precisão Mac Leod , para o ponto de início de escala de 1 mbar, e um manômetro de coluna de mercúrio para o ponto de término da escala, em 400 mbar ou 500 mbar.

Utilizou-se uma câmara de vácuo com bombeamento contínuo, na qual estavam conectados o transdutor , os vacuômetros e uma válvula agulha que permitia adequar as pressões em seu interior.

Foi determinada a curva de resposta de cada um dos aparelho (pressão x corrente), equação III.16 e III.17 .

Os transdutores de pressão instalados no reator e no condensador foram calibrados para as respectivas faixas de pressão: de 1 a 500 mbar e de 1 a 400 mbar.

Como o aparelho consome de 4 a 20 mA, em relação as pressões de operação, instalou-se na linha de alimentação uma resistência de $248 \pm 1 \Omega$ em série ao instrumento. Sobre este resistor retirou-se 2 fios de transmissão de sinal até ao registrador para ser feito a leitura da voltagem em paralelo a este componente.

A imprecisão da resistência está impondo um erro de ± 2 mbar no final da escala, significando um erro de 0,5 % do fundo de escala.

$$\text{LD 200 A : } P [\text{mbar}] = -98.0175 + 24.8774 \cdot I [\text{mA}] \dots \text{eq. (III.16)}$$

$$\text{LD 200 M : } P [\text{mbar}] = -122.695 + 30.16966 \cdot I [\text{mA}] \dots \text{eq. (III.17)}$$

Observa-se que o aparelho LD 200 M foi instalado no evaporador para fazer as medidas de pressão. No entanto a linha de tomada de pressão apresentou-se com vazamentos e então não foi utilizado.

III-2.5.3 Radiação solar

A radiação solar foi medida por um piranômetro de precisão, marca Eppley modelo PSP, com sensibilidade de 9,58 micro volts por watt / m^2 e linearidade de 0,5 % para leituras de 0 a 2800 watts / m^2 , e erro de 1 % da normalização do ângulo de zenite de 0 a 70°, pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

O piranômetro possui um sensor fotovoltaico que faz medida continuamente da radiação direta e difusa, emitindo sinais de tensão em milivoltagem.

Com o registrador de dados foi possível obter leituras a cada 10 segundos e um registro da média dos sinais num intervalo de 15 minutos.

A conversão do sinal recebido em W / m^2 foi realizado pelo próprio registrador, devido a uma programação linear das respostas do piranômetro.

Os valores da radiação nos dias de teste foram muito variáveis, não havendo possibilidade de descrevê-los por meio de uma função simples.

III-2.5.4 Temperaturas

Os termopares do tipo "T" foram montados em duas configurações diferentes, conforme figura III.15, com dois tipos de constantan: o comercial, não padronizado e denotado de Co_1 , e o padronizado, denominado de Co_2 .

Os sensores da primeira configuração foram instalados no lado externo do reator e os do segundo grupo são os que foram

instalados no interior do leito adsortivo.

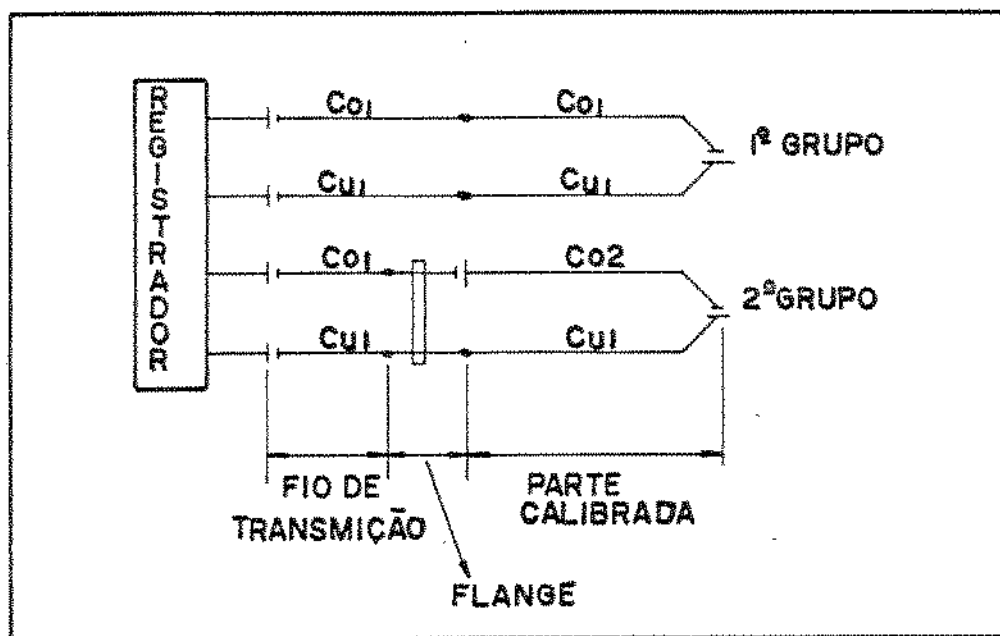


Fig. III.15. ESQUEMA DE MONTAGEM DOS TERMOPARES
E TRANSMISSÃO DA F.E.M.

Os termopares construídos com o Co_1 (não padronizado) possuem uma maior sensibilidade que os sensores com Co_2 (padronizado), conforme curvas de calibração, mostradas na figura III.16, para referência de $0^\circ C$. Esta diferença indica que o Co_1 é mais eletronegativo que o Co_2 , pois o cobre foi comum a ambos.

Foi utilizado o fio de constantan Co_1 na linha de transmissão, para os sensores do grupo 2, o que resultou na existência de uma junta de dois constantans diferentes [Co_1 / Co_2], localizada na face do flange cego interna ao sistema, a qual provocou uma geração de uma nova f.e.m. à temperatura dos vapores de metanol.

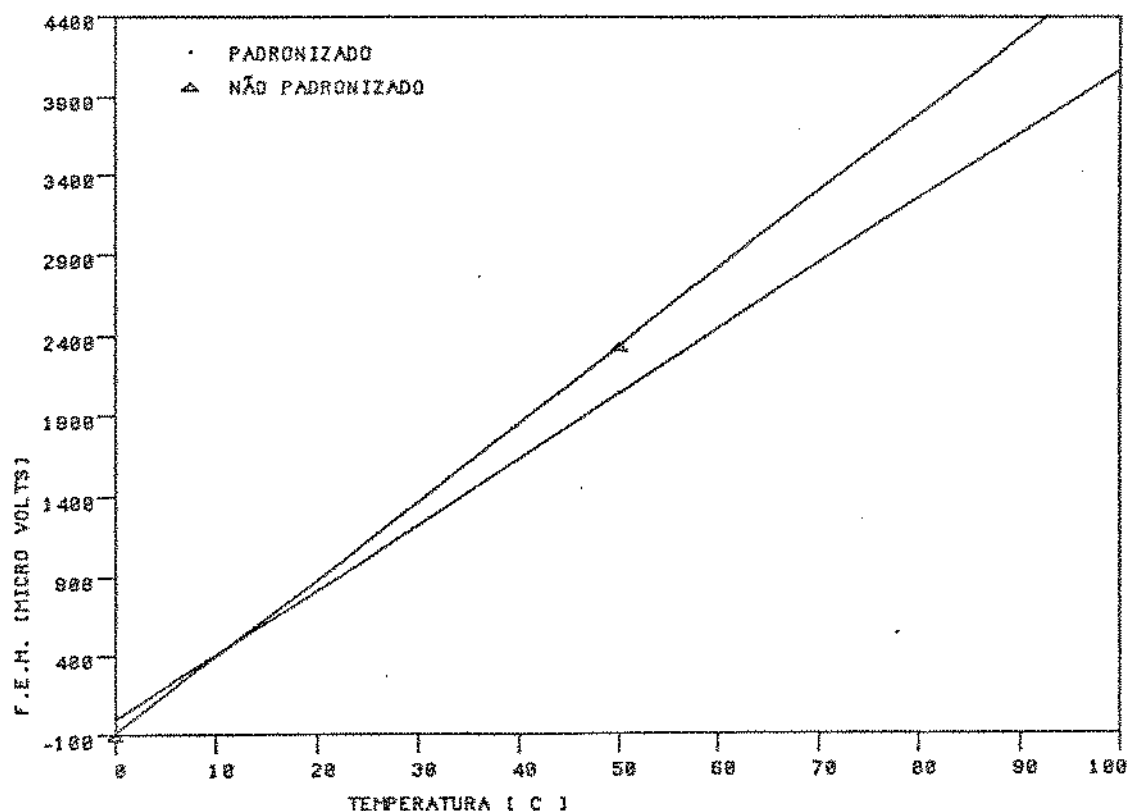


Fig. III.16. DIFERENÇA DE SENSIBILIDADE DOS TERMOPARES PADRONIZADOS E NÃO-PADRONIZADOS UTILIZADOS COM DOIS TIPOS DE CONSTANTANS

Esta junta [Co_1 / Co_2] provocou um acréscimo na f.e.m. total, pois, como mostra a figura III.15, o constantan Co_1 , o mais eletronegativo, ficou posicionado no sentido decrescente de eletronegatividade dos materiais que constitui o circuito elétrico.

Uma vez que os indicadores de temperatura possuem uma compensação interna automática da temperatura ambiente (ou a temperatura dos bornes) por uma curva padrão, então a utilização do par termoelétrico não padronizado provoca um erro, dito de compensação de junta fria.

A figura III.17 mostra as curvas de calibração, a diferença de comportamento de termopares não padronizados em

relação aos padronizados e o erro provocado pela compensação automática da junta fria, a qual admitiu-se ter uma resposta semelhante aos termopares normalizados em torno da temperatura ambiente.

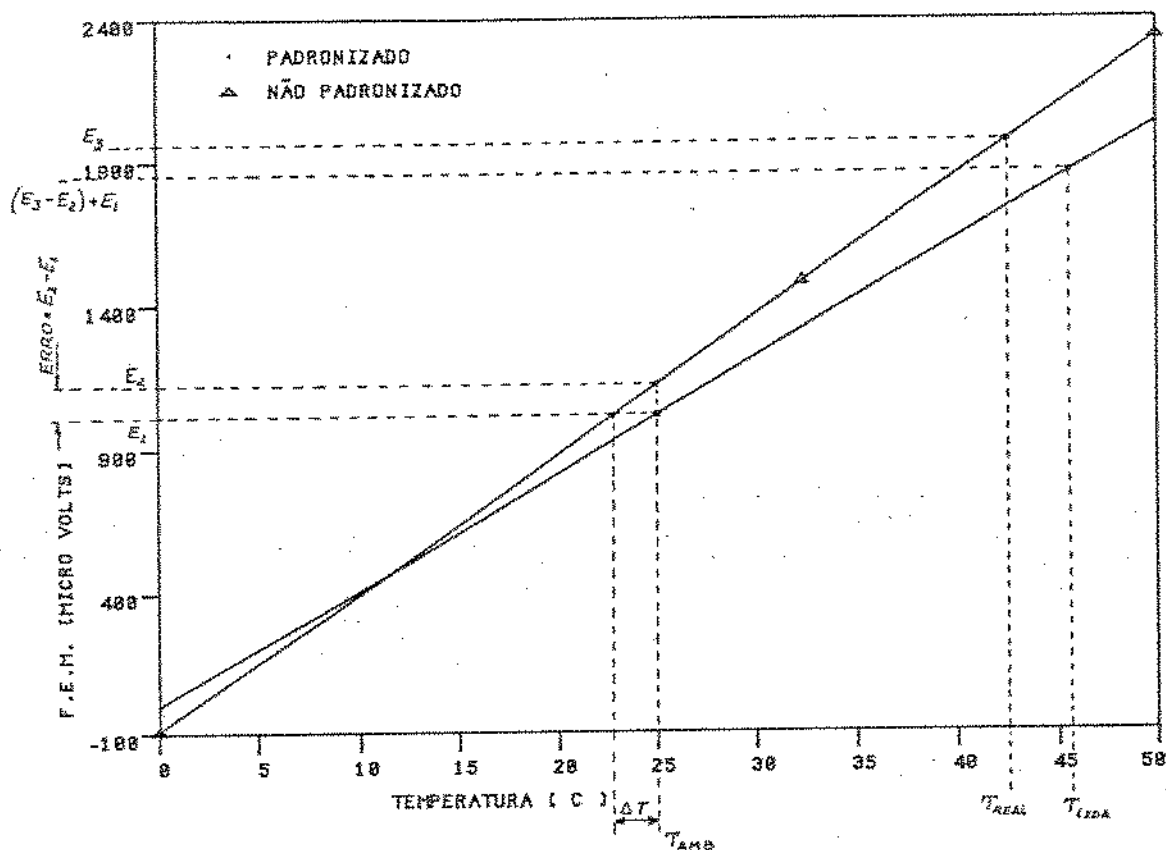


Fig. III. 17 - ERRO DE LEITURA DE TERMOPARES NÃO PADRONIZADOS EM INDICADORES DE TEMPERATURA COM COMPENSAÇÃO DE JUNTA FRIA A TEMPERATURA AMBIENTE

O erro de compensação interna da junta fria em indicadores de temperatura é explicado por :

- * A f.e.m. resultante ($E_3 - E_2$) de um termopar não padronizado é referente à diferença de temperatura T_{real} e T_{amb} .

- * A compensação interna do aparelho é feita eletronicamente para a referência de 0 °C. com um sensor,

supostamente ideal, na faixa de temperatura ambiente. Assim a f.e.m. resultante do termopar não padronizado é adicionada, eletricamente de E_1 , referente a diferença entre as temperaturas ambiente e 0°C do sensor.

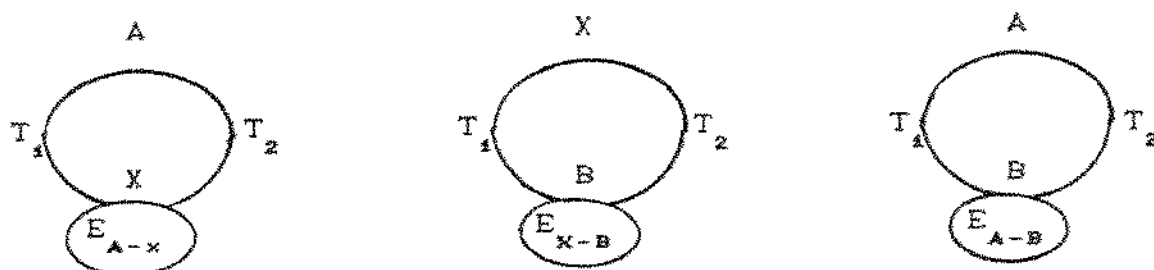
* Assim o indicador de temperatura converte o sinal recebido de $(E_3 - E_2) + E_1$ em temperatura denominada T_{lida} .

Logo, $(E_2 - E_1)$ é o erro referente a compensação de junta fria, onde esta diferença, ainda está em função da temperatura ambiente variável.

Este erro é da ordem de $1,5$ a $2,0^\circ\text{C}$ inferior para uma temperatura ambiente de compensação de 25°C , ou ainda de $85\ \mu\text{V}$, nos termopares não padronizados utilizados.

Esta f.e.m. adicional gerada pela junta $\text{Co}_1 / \text{Co}_2$ à temperatura dos vapores do metanol, foi quantificada pela equação III.24, baseando-se no "Manual on the use of thermocouples in temperature measuring" (1979), o qual cita a relação da calibração de um termopar, a partir da calibração individual de seus fios com um terceiro material.

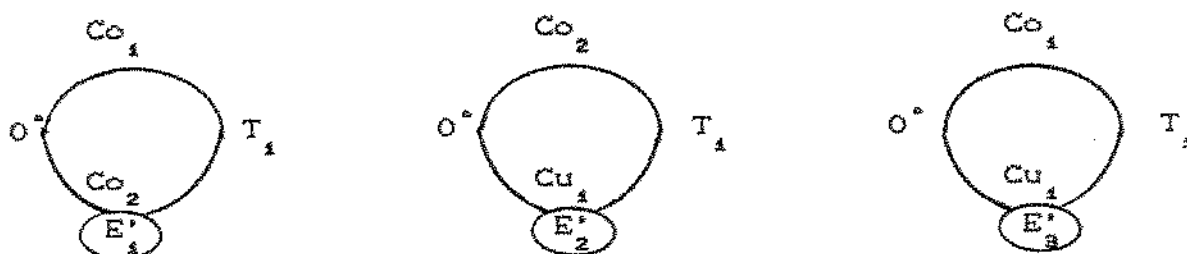
Exemplificando o caso em que se queira determinar a f.e.m. do par $[A / B]$ na diferença de temperatura T_1 e T_2 , conhecidas as f.e.m. de dois pares $[A / X]$ e $[B / X]$ na mesma diferença de temperatura, então é verdadeira a relação III.18 :



sendo :

$$E_{A-B} = E_{A-X} + E_{X-B} \dots\dots\dots \text{Eq. (III.18)}$$

E assim para o caso em que tinha-se as curvas de calibração dos pares : Co_1 / Cu pela equação III.22 , e Co_2 / Cu pela equação III.23, pode-se obter a equação da junta $\text{Co}_1 / \text{Co}_2$, analogamente pela equação III.24 :



sendo:

$$E'_3 = E'_1 + E'_2 \dots\dots\dots \text{Eq. (III.19)}$$

ou,

$$E'_1 = E'_3 - E'_2 \dots\dots\dots \text{Eq. (III.20)}$$

então:

$$E'_1 \left[\text{Co}_1 / \text{Co}_2 \right]^{T_1} = E'_3 \left[\text{Co}_1 / \text{Cu}_1 \right]^{T_1} - E'_2 \left[\text{Cu}_1 / \text{Co}_2 \right]^{T_1} \dots\dots\dots \text{Eq. (III.21)}$$

exemplificando pelas curvas de calibração:

$$E_3 \left[\text{Co}_1 / \text{Cu}_1 \right]^T = (T - 2,16) / 0,021275 \dots\dots\dots \text{Eq. (III.22)}$$

$$E_2 \left[\text{Cu}_1 / \text{Co}_2 \right]^T = (T - 1,804) / 0,023737 \dots\dots\dots \text{Eq. (III.23)}$$

portanto:

$$E_1 \left[\text{Co}_1 / \text{Co}_2 \right]^T = 4,8752 \cdot T - 25,5273 \dots\dots\dots$$

\dots\dots\dots \text{Eq. (III.24)}

Assim, as f.e.m. geradas pelos termopares do grupo 2 foram recalculadas, reduzindo-as na quantidade das f.e.m. produzidas pela junta Co_1/Co_2 à temperatura dos vapores do metanol. Esta correção foi realizada por um programa em linguagem basic para a correção das grandezas.

III-2.5.4.1. Calibração

Cada termopar, foi calibrado em quatro temperaturas fixas (0, 31.0, 83.0 e 97.5 °C). Estas temperaturas foram obtidas pela mistura de água com gelo [0° C], em água em ebulição [97.5° C] e pela termostatização de um banho agitado e comparação com termômetros padrões de precisão $\pm 0.05^\circ \text{C}$.

Para a medida do potencial elétrico dos termopares utilizou-se um potenciômetro portátil de precisão, marca Foster, mod. 3156, aferido com fonte padrão de tensão e corrente DC, marca Hygrotherm, mod. 965. A temperatura de referência como junta fria de 0 °C, conforme mostrado na figura III.18 , [Ismail (1986)].

Como resultado deste método, obteve-se para cada termopar, medidas de temperaturas e suas respectivas f.e.m. que foram correlacionadas em curvas de calibração, pelo método de mínimos quadrados, onde determinou-se regressões polinomial e linear, e então tabelou-se os coeficientes de cada equação com seus respectivos coeficientes de correlação, Tab. III.1. .

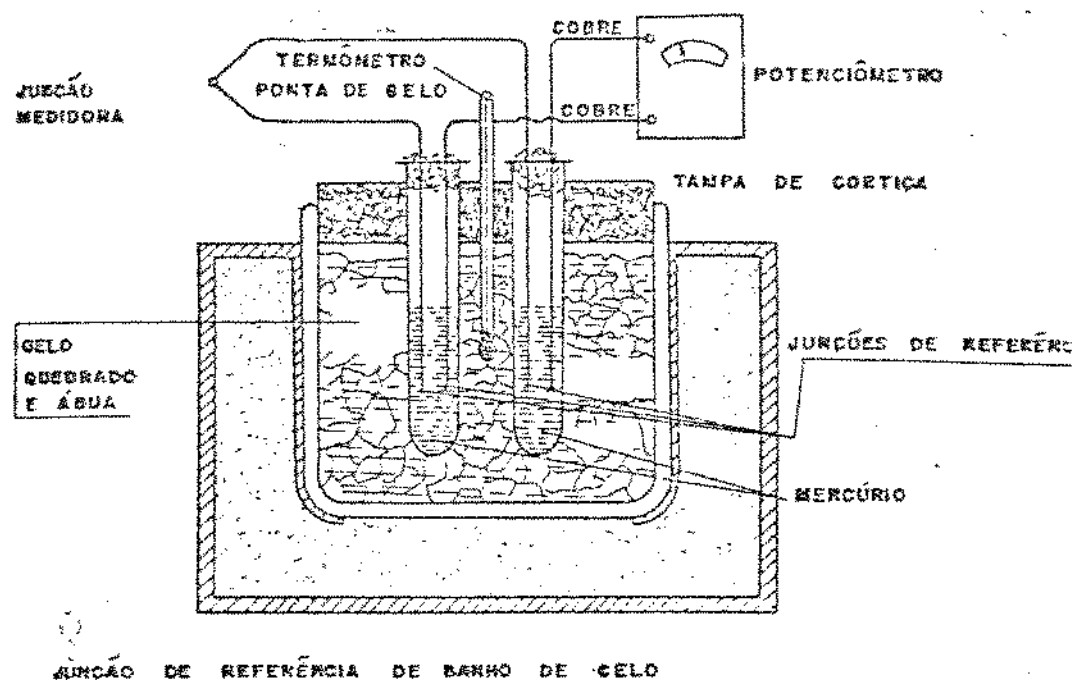


Fig. III.18 Esquema de Calibração de termopares

PAR	A	B	r
B1-13	-75,924	42,126	0,99989
B1-9	-77,353	42,276	0,99953
B1-1	-84,951	42,633	0,99986
B2-24	-74,949	41,778	0,99949
B2-23	-73,852	41,893	0,99949
B2-22	-84,294	42,101	0,99965
B3-17	-129,643	44,362	0,99684
B3-20	-130,371	44,197	0,99689
B3-2	-130,381	44,161	0,99718
B5-12	-114,438	44,233	0,99924
AGUA	-96,780	46,910	0,99834
AMB	-87,492	46,692	0,99798
COBRE	-89,838	46,530	0,99830
GAB	-83,741	46,595	0,99872

$$E [\mu \text{Volt}] = A + B \cdot T [^\circ \text{C}]$$

Tab. III.1. COEFICIENTES LINEARES DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

A calibração dos sensores do grupo 2 foi feita anteriormente à montagem do reator/coletor, no qual estão instalados. Assim estes termopares possuíam fios com comprimento suficiente para serem conectados pelo lado interno do flange cego com pinos passantes.

A partir do lado externo do flange, foram conectados fios de cobre e constantan [Co_{α}], aos pinos de saída, a fim de possibilitar a transmissão da f.e.m. gerada pela junta do sensor até a junta fria dos bornes do registrador. A estes fios denominou-se de "fios de transmissão".

Os fios de transmissão foram de mesmo comprimento, para evitar desvios da calibração inicial dos termopares.

Procedeu-se a uma recalibração de um dos termopares já instalados com os fios de transmissão, e não foram constatadas interferências significativas, conforme figura III.19.

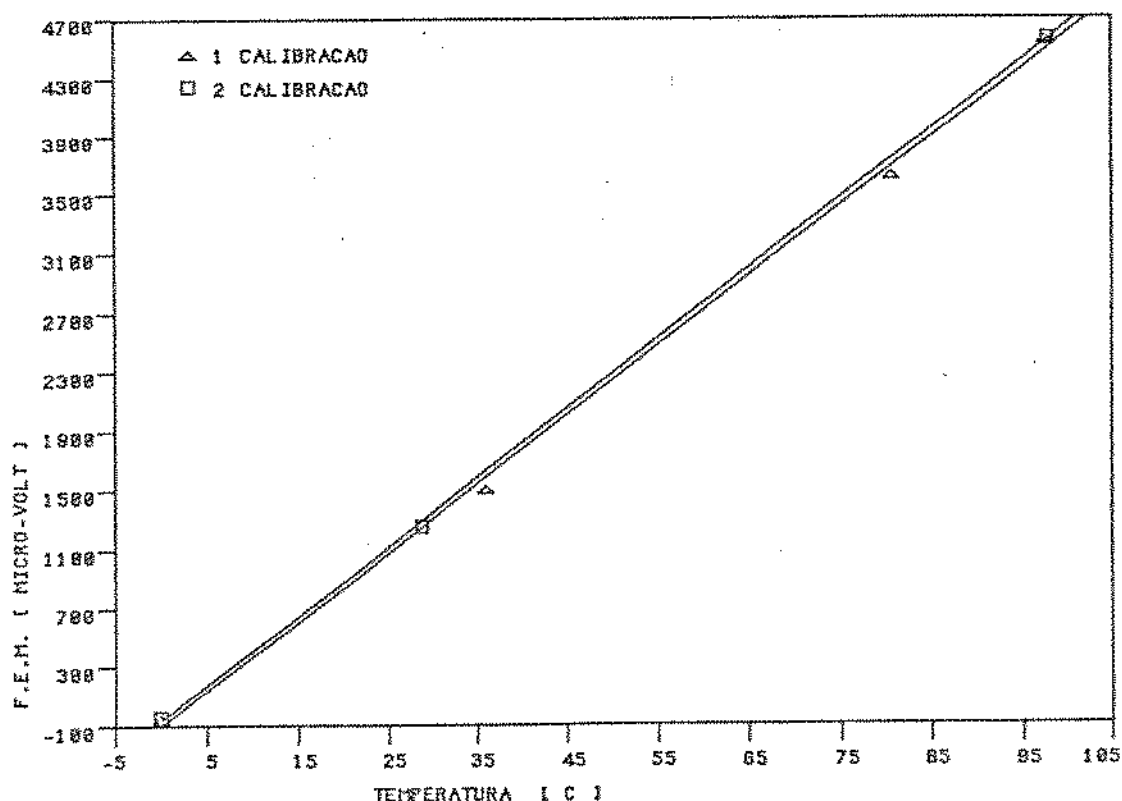


Fig. III.19 CURVA DE RESPOSTA DE UM TERMOPAR COM RECALIBRAÇÃO APÓS INSTALADO

III-2.6. Tratamento dos dados

III-2.6.1. Correção das grandezas medidas

As grandezas registradas nos intervalos de 15 minutos, foram corrigidas com auxílio de um programa em linguagem basic, conforme descrição a seguir.

III-2.6.1.1. Temperatura

As temperaturas corrigidas foram obtidas pelas equações de calibração dos sensores e de conversão do registrador, considerando a forma de montagem dos dois grupos de termopares.

Para a correção das temperaturas, procedeu-se da seguinte forma:

1) Para o 1º grupo de termopares:

* Calculou-se o valor da f.e.m., a qual foi convertida para a temperatura registrada pela equação III.26, cuja a referência fora de 0° C ;

* a partir desta f.e.m. , recalculou-se a temperatura, usando a equação de calibração linear de cada termopar.

A conversão da f.e.m. em temperatura, efetuada pelo Digistrip, segue a equação III.25 ou III.26, segundo a relação de termopares do tipo "T" padronizado, onde T [°C] e E [mV].

$$T = 25,6613.E - 0,6195487.E^2 + 0,022181644.E^3 - 0,000355.E^4$$

.....Eq. (III.25)

ou

$$E = [38,74077 \cdot T + 3,31902 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 2,071418 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + \\ - 2,19458 \cdot 10^{-6} \cdot T^4 + 1,10319 \cdot 10^{-8} \cdot T^5] \cdot 10^{-3} \dots E_g \text{ (III.26)}$$

2) Para o 2º grupo de termopares:

* Calculou-se o valor da f.e.m. (E) pela equação III.26, a partir da temperatura registrada com referência a 0° C ;

* A f.e.m. gerada (E_g) pela junta Co₁ / Co₂ à temperatura do vapor com referência a 0° C, foi calculada pela equação III.24, considerando a temperatura do vapor como a média das temperaturas medidas nas posições mais internas do leito adsortivo.

* Finalmente calculou-se a temperatura real com as equações de calibração de cada termopar, a partir da f.e.m. corrigida (E - E_g) , devido a interferência da junta Co₁/Co₂ .

Os valores das temperaturas corrigidas dos pontos mais internos ao leito foram obtidas por iteração , utilizando-se a forma de correção dos termopares do segundo grupo, até uma aproximação de 0,1° C à temperatura dos vapores. A média destas temperaturas foi considerada como sendo a temperatura da junta Co₁ /Co₂ .

O procedimento de correção das temperaturas registradas pode ser esquematizado pela figura III.20.

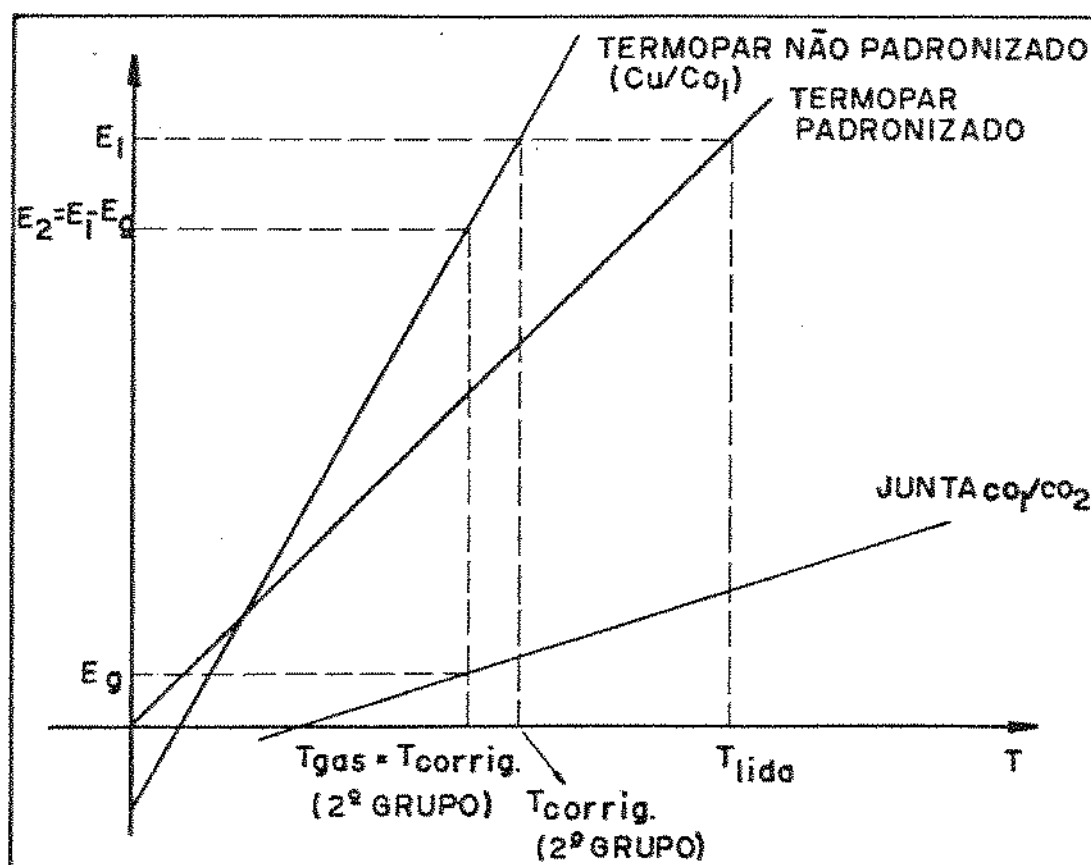


Fig. III.20 ESQUEMA DE CORREÇÃO DE TEMPERATURA

Utilizou-se a equação linear na correlação de f.e.m. em função da temperatura de cada termopar, por melhor representar o seu comportamento acima da faixa de calibração até as temperaturas atingidas.

A correlação polinomial de 3º grau apresentou um desvio fora da faixa de calibração, com a f.e.m. tendendo ao infinito para temperaturas maiores que 100° C, apesar de que, dentro desta faixa, a regressão polinomial é a que melhor representa os pontos de calibração, inclusive compatibilizando com a fundamentação teórica do comportamento do termopares.

III-2.6.1.2. Pressão

Após a montagem elétrica do transdutor, houve um erro na conversão dos sinais, defasando a curva de calibração no início da escala. A causa deste erro não foi identificada, mas admitiu-se que fosse interferência da instalação.

Para a determinação deste erro, evacuou-se as linhas de tomada de pressão, e verificou-se que a leitura possuía um resíduo, que foi considerado como "zero" de cada instrumento, conforme esquematizado na figura III.21 .

A compensação linear deste resíduo foi possível pelo fato de que, tanto a programação como a resposta dos transmissores são lineares.

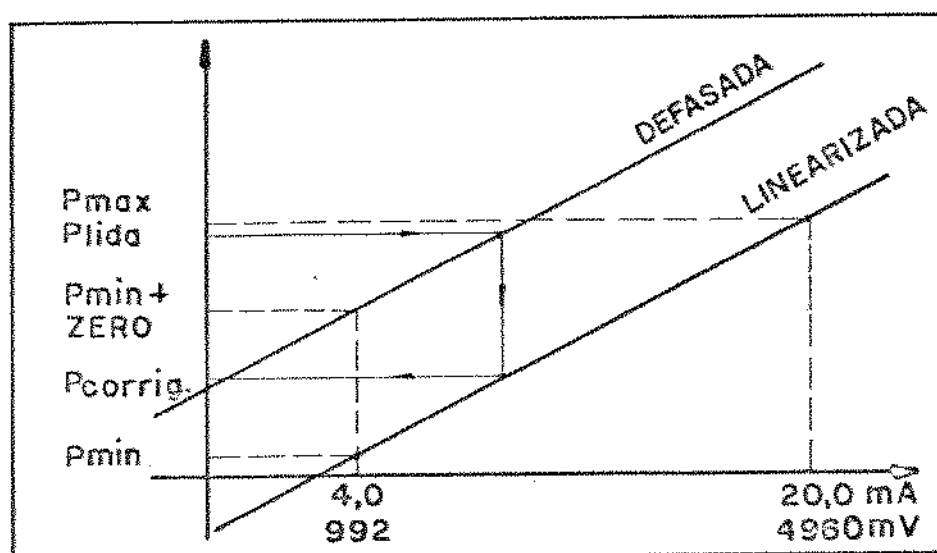


Fig. III.21. ESQUEMA DE CORREÇÃO DA PRESSÃO

III-2.6.1.3. Radiação solar

Converteu-se a potência solar média incidente (G_i) , medida em cada intervalo de tempo de 15 minutos, em energia

incidente por unidade de área pela equação III.27.

$$\overline{Q_{sol\ i}} = \overline{G_i} \cdot \Delta t_i \cdot 0,86 \cdot 4,186 \quad [\text{kJ/m}^2]$$

.....Eq. (III.27)

onde i é o número do intervalo de tempo considerado.

Para o cálculo da energia solar incidente diária, fez-se a somatória das energias incidentes em cada intervalo de tempo até o final do dia.

Para o cálculo da energia útil, fez-se a somatória da equação III.28 até o intervalo de tempo em que o coletor atingiu sua temperatura máxima no ciclo.

$$Q_{SOL\ TOTAL} = \sum_{i=1}^n Q_{sol\ i} \quad \text{.....Eq. (III.28)}$$

III.2.6.2. Gradientes Axiais e Radiais no tubo do reator

O leito adsorativo foi instrumentado em um dos tubos nas posições radiais e axiais, conforme figura III.11, a fim de se constatar a existência de gradientes de temperatura, devido aos fenômenos de transferências de calor e massa com reação de adsorção (endo ou exotérmica). O objetivo final desta instrumentação foi o de determinar uma temperatura única que descrevesse um comportamento médio da temperatura do adsorvente nos demais tubos.

As temperaturas das linhas axiais foram medidas pelos termopares de n° : (vide figura III.11)

	N ^o DO TERMOPAR	DISTÂNCIA AO CENTRO DO TUBO (MM)
Linha axial 1 :	1 e 9	23,0
Linha axial 2 :	22, 23 e 24	18,5
Linha axial 3 :	2, 20 e 17	15,5

As temperaturas das linhas radiais foram medidas pelos termopares n^{os}:

	N ^o DO TERMOPAR	DISTÂNCIA AO EXTREMO DO TUBO (MM)
Linha radial 1 :	1, 22 e 2	30
Linha radial 2 :	24 e 20	150
Linha radial 3 :	9 e 17	500

A partir das medidas de um ciclo, graficou-se um histórico das diferenças de temperaturas, [Anexo VII.5. , figuras: .1. e .2.], onde pode-se identificar a ordem de grandeza do gradiente de temperatura.

Pela diferença de temperaturas axiais observa-se que os pares 9 / 1 , 23 / 22 , 17 / 20 e 20 / 2 , mostrados na figura VII.5.2. , apresentam as maiores variações de temperaturas. Isto pode ser explicado pela localização dos pontos de medida dos termopares 1 , 20 , 22 e 2 , próximos ao extremo do tubo, onde haveria uma troca de calor axial.

Para a linha axial n^o 2 , praticamente não houve diferença entre as medidas de temperatura dos termopares 23 e 24, distanciados cerca de 60 mm, conforme visto na figura VII.5.2.

figuras VII.5.1 e VII.5.2. , referentes ao ciclo n^o 52 , nota-se que, para as linhas axiais, houve uma diferença de

temperatura de até $2,0^{\circ}\text{C}$, e para as linhas radiais, cerca de $6,5^{\circ}\text{C}$.

Devido a constatação de gradientes axiais e principalmente radiais, foi calculado uma temperatura representativa do leito, a fim de considerar que o reator estivesse a uma temperatura média única. Assim seleccionou-se os seguintes pontos de medida para, então, fazer uma média aritmética das temperaturas do leito:

N.º DOS TERMOPARES

- extremo do tubo : 1, 2 e 23
- meio do tubo : 9, 12 e 17

Estes pontos de medida de temperatura foram seleccionados, optando por 3 medidas em um dos extremos do tubo e 3 na sua metade os quais descrevem os maiores gradientes do leito.

A consideração da temperatura média do reator implica na verificação do erro admitido em relação ao gradiente de massa adsorvida existente no leito.

Considerando as temperaturas radiais dos pontos 9 e 17, dos quais foram os que apresentaram a maior diferença em relação as outras medidas, conforme visto na figura VII.5.1, fez-se dois históricos do ciclo n.º 47, conforme figura VII.5.3 e VII.5.4, onde estão graficados: no primeiro tem-se as temperaturas dos pontos 17, 9 e a representativa do leito e no segundo tem-se as diferenças relativas (em %) da massas adsorvidas $\left[\frac{(m - m_{repr})}{m_{repr}} \cdot 100 \right]$, correspondente a cada uma das temperaturas em relação a temperatura representativa (ou média) do leito, para a verificação do erro admitido.

Observa-se que as massas foram calculadas pela equação de

D-R (Eq. III.38) com seus parâmetros determinados no item III.2.6.3 para o par carvão ativado (Deion) / metanol e com uma condição isobárica de 280 mbar, próxima a pressão experimental do reator na etapa de dessorção.

Como as diferenças relativas das massas adsorvidas foram pequenas em módulo , mas de valores contrários, então foi compatível a aproximação da temperatura média do leito, mesmo com a existencia dos gradientes de temperatura e de massa.

Logo a consideração do reator como uma unidade à temperatura média e a uma quantidade de massa adsorvida a esta temperatura não acarreta grandes diferenças que interfeririam na análise do ciclo.

III-2.6.3. Determinação dos parâmetros da equação D-R, para o par : Carvão ativado (Deion) / Metanol.

As condições de equilíbrio de um leito adsorvente microporoso são descritas pela equação de estado de Dubinin-Astakov, equação II.5. , no ponto de vista de volume adsorvido. Um caso particular é a equação de Dubinin - Raduskevich, equação III.29, na qual utiliza-se o parâmetro "n" igual a dois da equação de D-A:

$$\theta = \text{EXP} \left[-D \cdot \left(T \cdot \ln \frac{p_s(T)}{p} \right)^2 \right] \dots\dots\dots \text{Eq. (III.29)}$$

onde:

$$m = \theta \cdot W_0 \cdot \rho(T) \dots\dots\dots \text{Eq. (III.30)}$$

Utilizando-se os dados experimentais na equação de D-R, foi possível determinar seus parâmetros característicos (W_0 , D) para o par carvão ativado (Deion) / Metanol.

O procedimento utilizado nesta determinação se baseou no equacionamento de condições de estado de um ciclo experimental (i , ii , j ou jj), conforme exemplificado na figura III.22.

O desenvolvimento destas equações com massa adsorvida constante e com massa ciclada experimental foi possível explicitar os parâmetros D e W_0 da equação de Dubinin - Raduskevich.

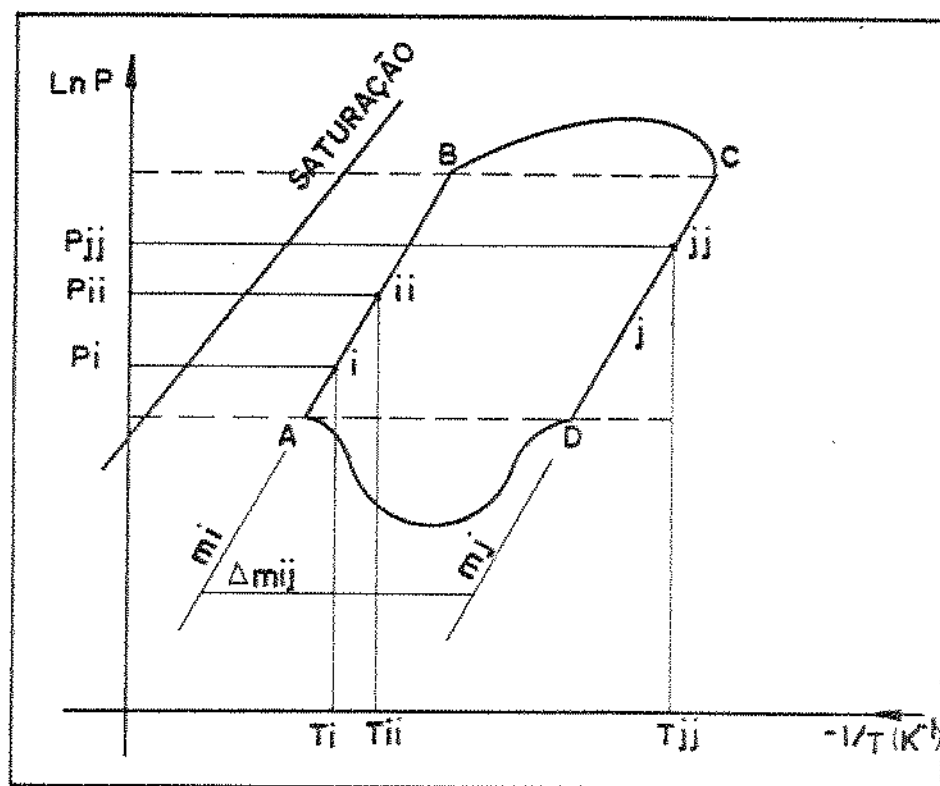


Fig. III.22 . EXEMPLO DO CICLO EXPERIMENTAL EM UM DIAGRAMA DE ESTADO $\ln P \times (-1/T)$

Para condições de equilíbrio (i) e (ii) com a mesma quantidade de massa adsorvida ($m_i = m_{ii}$), obtém-se :

$$D_{i,ii} = \frac{\ln \rho(T_i) - \ln \rho(T_{ii})}{\left[T_i \cdot \ln \frac{p_s(T_i)}{p_i} \right]^2 - \left[T_{ii} \cdot \ln \frac{p_s(T_{ii})}{p_{ii}} \right]^2}$$

.....Eq. (III.31)

Sabendo-se que a massa ciclada (Δm_{i-j}) de um ciclo resulta da diferença de massa adsorvida ($m_i - m_j$) entre as condições (i) e (j) , conforme figura III.22 , então utilizou-se as equações de cada uma destas condições para o cálculo do parâmetro W_o , como mostra a equação III.32 :

$$W_o = \frac{\Delta m_{i-j}}{\rho(T_i) \cdot \exp \left[T_i \cdot \ln \frac{p_s(T_i)}{p_i} \right]^2 - \rho(T_j) \cdot \exp \left[T_j \cdot \ln \frac{p_s(T_j)}{p_j} \right]^2}$$

.....Eq. (III.32)

Assim, conhecendo-se as condições de estado : $[T,P]_i$, $[T,P]_{ii}$, $[T,P]_j$ e Δm_{i-j} , pode-se estimar os parâmetros D e W_o do par carvão ativado Deion e metanol.

Para os cálculos destes parâmetros foram utilizadas as seguintes equações para os cálculos de propriedades do metanol:

Densidade $\rho(T)$ em g/l , segundo Guillemainot (1983):

+ Para $T \leq 337,85 \text{ K}$, onde $[T] = K$:

$$\ast \rho(T) = 1.283,31 - 3,3389.T + 8,65165.10^{-8}.T^2 - 10,1655.10^{-6}.T^3$$

.....Eq.(III.33)

+ Para $T > 337,85 \text{ K}$, onde $[T] = \text{K}$:

$$\ast \rho(T) = 854,2191 - 1,5672 . (T - 273,15) \dots\dots \text{Eq.(III.34)}$$

Pressão de vapor saturantes , $[p_s] = \text{mmHg}$ e $[T] = \text{K}$:

* Equação de Antoine para o metanol [Reid et alii (1977)], para $T < 364,15 \text{ K}$:

$$\ln [p_s(T)] = \left[18,5875 - \frac{3626,55}{T - 34,29} \right] \dots\dots \text{Eq.(III.35)}$$

* Equação de Harlacher para o metanol [Reid et alii (1977)], utilizada para $T \geq 364,15 \text{ K}$:

$$\ln [p_s(T)] = 72,268 - \frac{7064,2}{T} - 7,68 . \ln(T) + 1,86 . \frac{p_s(T)}{T^2}$$

.....Eq.(III.36)

Para o cálculo dos parâmetros, utilizou-se as condições experimentais de três ciclos [n.º 31, 47 e 52] .

Os valores experimentais das condições de equilíbrio do leite nas etapas de aquecimento como as de resfriamento à massa adsorvida constante, foram correlacionados em equações do tipo Clayperon, semelhante as de Rios (1984), conforme equação III.37:

$$\log p = A + B . \left(\frac{-1}{T} \right) \dots\dots \text{Eq.(III.37)}$$

onde, $P = [\text{mbar}]$ e $T = [\text{K}]$

O propósito em obter estas correlações foi o de minimizar qualquer desvios das medidas experimentais, proporcionando um comportamento estimativo médio das condições de equilíbrio, conforme figura III.23 .

Os coeficientes A e B da correlação linear, equação III.37. , de três ciclos são mostrados na tabela III.2, com suas respectivas massas cicladas experimentais $[\Delta m]$.

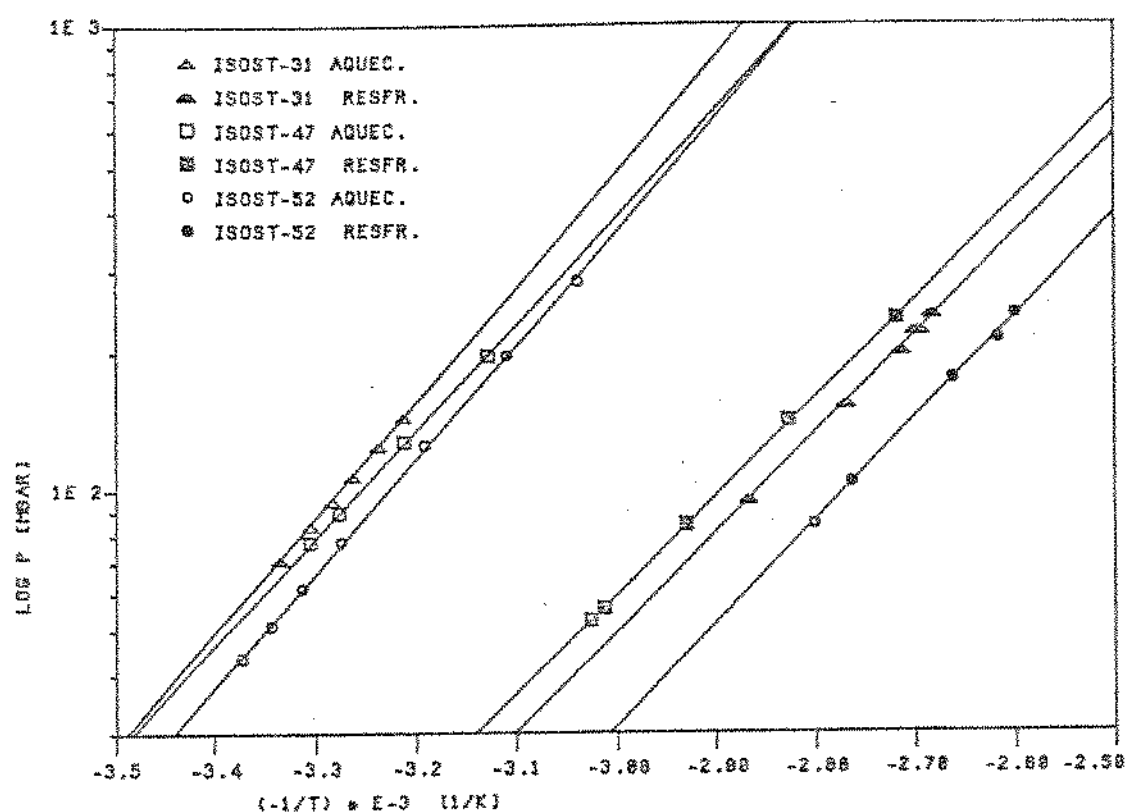


Figura III.23. LINEARIZAÇÃO DE ISOSTERAS PARA TRÊS
CÍCLOS EXPERIMENTAIS

Tab. III.2 . COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES DAS ISOSTERAS DE
TRÊS CICLOS E Δm_{exp}

Ciclo n°	Resf/ Aquec	Log P = A + B . (-1/T)		Δm_{exp} [g]
		A	B	
31	AQUEC	10,10	2,471	1.208,23
	RESF	8,137	2,148	
47	AQUEC	9,492	2,301	1.071,53
	RESF	8,161	2,129	
52	AQUEC	9,912	2,451	1.374,50
	RESF	8,125	2,211	

Para o cálculo dos parâmetros (D e W_0) da equação de D-R, com as equações III.31 e III.32, estimou-se três condições de equilíbrio para cada isostera na faixa de temperatura e pressão de operação. Para a isostera de aquecimento as condições foram denominadas: 1 , 2 e 3 ; e para as isosteras de resfriamento: 4 , 5 e 6 .

Foram feitas combinações das condições estimadas, mostradas pelos sub-índices , na tabela III.3 , para o cálculo dos parâmetros, em cada ciclo.

Fazendo-se uma média de todos os D e W_0 dos ciclos 31, 47 e 52, tem-se:

$$D = (9,69835 \pm 2,91) \cdot 10^{-7} \text{ e } W_0 = (0,26619 \pm 0,02415) \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

Tab. III.3. RESUMO DOS PARÂMETROS CALCULADOS EM CADA
CÍCLO COM AS COMBINAÇÕES DAS CONDIÇÕES
ESTIMADAS DE T , P E Δm_{exp}

Parâmetros	C I C L O N °		
	3 1	4 7	5 2
$D_{1-2} \cdot 10^{+7}$	7,93194	14,861	7,16055
$D_{1-3} \cdot 10^{+7}$	8,28106	14,7668	7,318375
$D_{2-3} \cdot 10^{+7}$	8,65126	14,6763	7,47863
$D_{4-5} \cdot 10^{+7}$	8,12078	9,0309	6,87919
$D_{5-6} \cdot 10^{+7}$	13,0359	5,70622	10,89681
$D_{4-6} \cdot 10^{+7}$	10,03358	11,28566	8,45545
médias ($\bar{D} \cdot 10^{+7}$)	9,34243	11,72114	8,03151
parciais	$\pm 1,9599$	$\pm 3,7808$	$\pm 1,5027$
$W_{0_{1-4}}$	0,27465	0,23716	0,29555
$W_{0_{2-5}}$	0,26584	0,23304	0,28933
$W_{0_{3-6}}$	0,2596	0,246	0,29465
médias	0,2667	0,23873	0,29314
parciais	$\pm 0,0076$	$\pm 0,0066$	$\pm 0,0033$

Então estimou-se a massa ciclada através da equação de Dubinin- Raduskevich, em três situações (A , B e C) , onde utilizou-se valores máximos , mínimos e a própria média dos parâmetros calculados, respectivamente, conforme tabela III.4 .

massa ciclada foi estimada para as condições de temperatura e pressão atingidas em cada ciclo experimental, utilizando os parâmetros de cada situação da tabela III.4, através da equação de D-R .

Tab. III.4. PARÂMETROS MÍNIMOS, MÁXIMOS E MÉDIOS DA EQUAÇÃO DE D-R PARA O PAR CARVÃO ATIVADO DEION / METANOL

Situações	Parâmetros do par		
	W_0 [cm ³ /g]	$D \cdot 10^{-7}$	n
A	0,29034	12,608	2
B	0,24204	6,78835	2
C	0,2662	9,69835	2

A comparação da massa estimada com a massa ciclada experimentalmente para os 4 ciclos (n° : 31, 32, 47 e 52), é mostrada na tabela III.5.

Tab. III.5. COMPARAÇÃO DAS MASSAS CICLADAS ESTIMADAS COM AS EXPERIMENTAIS EM QUATRO CICLOS

SITUAÇÕES	$\% = \frac{\Delta m_{est} - \Delta m_{exp}}{\Delta m_{exp}} \times 100$			
	C I C L O			
	3 1	3 2	4 7	5 2
A	+ 24,44	+ 32,0	+ 21,85	+ 14,38
B	- 22,58	- 23,72	- 25,93	- 23,69
C	+ 2,10	+ 4,23	- 1,05	- 2,85

Nota-se que a massa ciclada estimada foi calculada a partir dos parâmetros determinados pelos dados experimentais dos próprios ciclos comparados na tabela III.5 .

Assim optou-se pelos parâmetros da situação "C" , pois foram os que menos divergiram da massa ciclada experimental ou então, são os que melhor descrevem as condições de estado do leito adsortivo, carvão ativado Deion / metanol, pela equação de Dubinin-Raduskevich.

A determinação dos parâmetros da equação de D-R normalmente é feita com equipamentos específicos. Entretanto utilizou-se os dados experimentais dos ciclos para obtê-los.

Observa-se que os valores deste parâmetros são indicativos, apenas para se ter uma aproximação qualitativa das condições experimentais e da análise do sistema.

Então graficou-se isosteras, figura III.24, isotermas, figura III.25 e isóbaras , figura III.26, utilizando os parâmetros da situação "C" da tabela III.4, com a equação de estado de Dubinin - Raduskevich, equação III.38 ;

$$m = 0,2662 \cdot \rho(T) \cdot \text{EXP} \left(-0,69835 \cdot 10^{-7} \cdot [T \cdot \ln(p_*(T)/p)]^2 \right),$$

.....Eq.(III.38)

onde $p/p_*(T)$ é a pressão relativa ou o coeficiente de atividade (a), " m " a relação de massa adsorvida por massa de adsorvente anidro [g/kg] e T [°C] como temperatura do leito adsortivo:

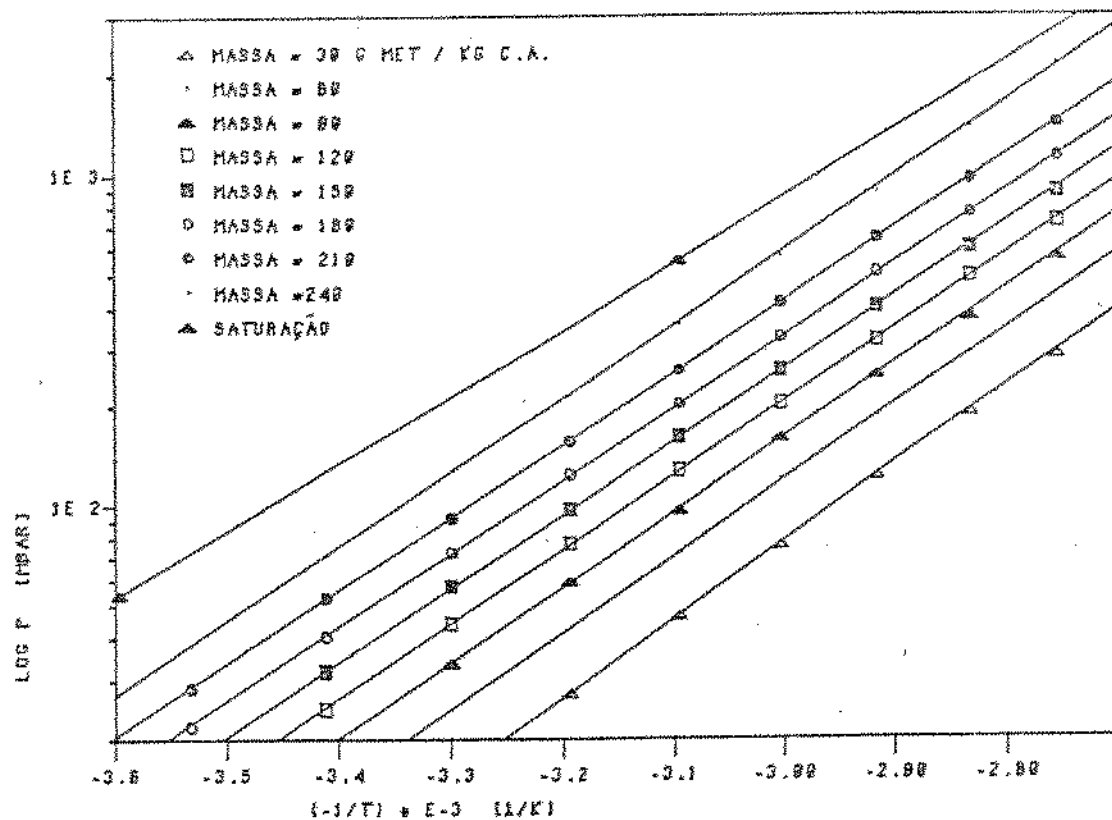


Fig. III.24 ISOSTERAS, SEGUNDO EQUAÇÃO DE DUBININ - RADUSKEVICH PARA O C.A. DEION / METANOL

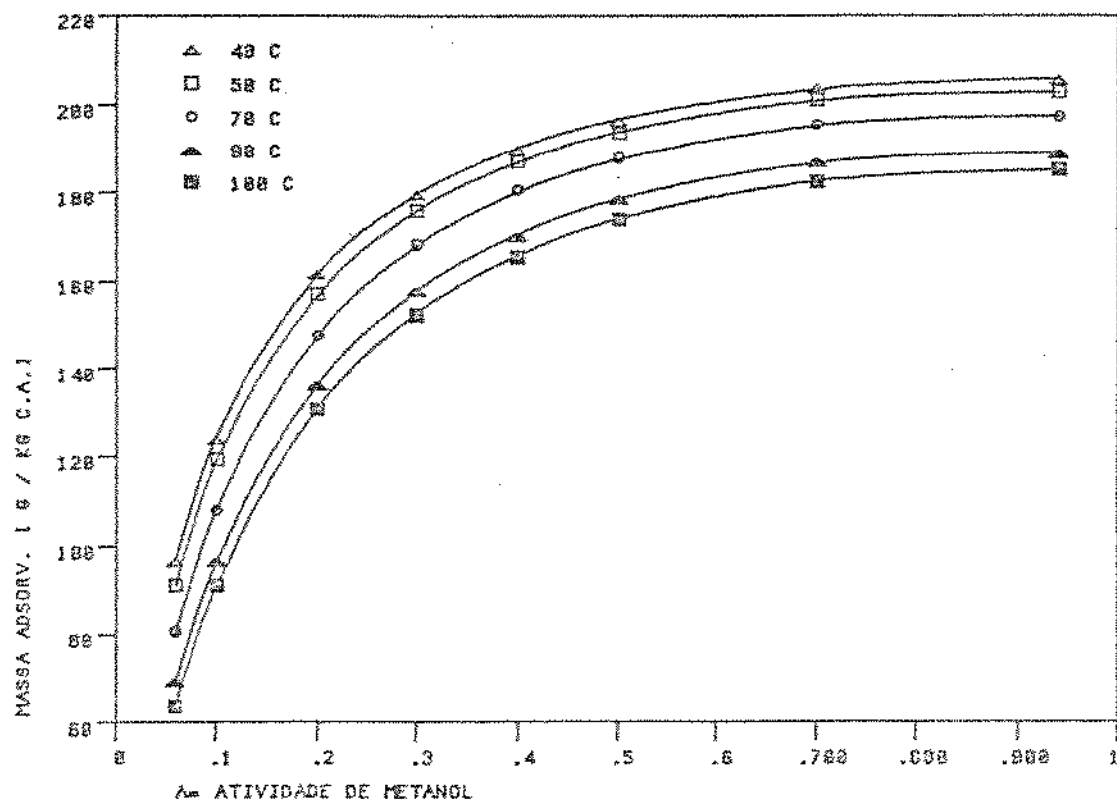


Fig. III.25. ISOTERMAS, SEGUNDO EQ. D-R PARA O PAR CARVÃO ATIVADO DEION / METANOL

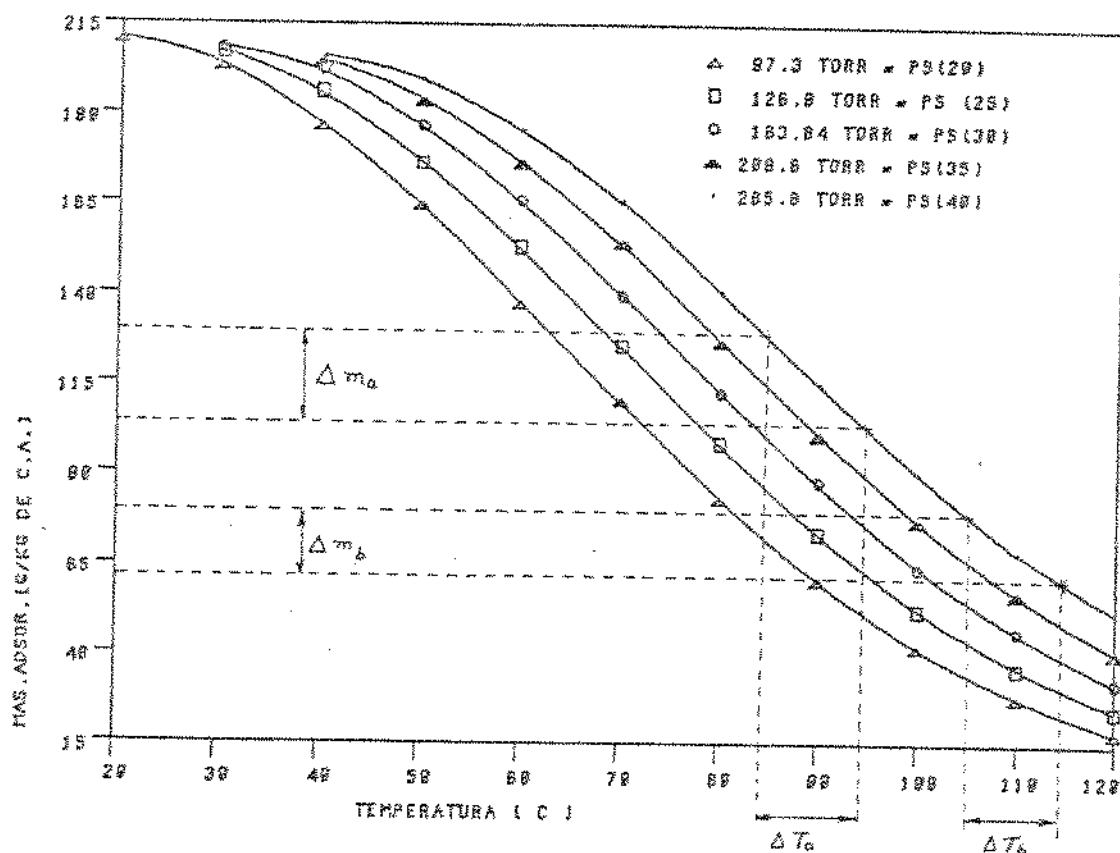


Fig. III.26. ISÓBARAS, SEGUNDO EQ. D-R PARA CARVÃO
ATIVADO DEION / METANOL

É visto no diagrama de estado (figura III.12) e nas isotermas da figura III.25 que, quanto maior a temperatura do adsorvente, a uma mesma pressão, menor é a quantidade de massa adsorvida.

Logo quanto maior for o aquecimento do leito adsortivo numa condição isobárica, que é o caso da etapa de dessorção / condensação do sistema de refrigeração por adsorção , maior será a quantidade de massa ciclada no final desta etapa.

No entanto, as isóbaras da figura III.26 descrevem um comportamento das condições de equilíbrio do leito adsortivo com o qual pode-se desmotivar a pretensão de alcançar altas temperaturas no coletor.

Observa-se na figura III.28, que para uma transformação isobárica a 350 mbar de 105 a 115° C (elevação de 10° C) , obtem-se uma menor redução da quantidade de massa adsorvida de $\Delta m_a = 17,44 \text{ g / kg}_{ca}$. Para uma mesma elevação de 10° C , mas a uma temperatura menor de 85 a 95° C , a variação da massa adsorvida é de $\Delta m_b = 25,11 \text{ g / kg}_{ca}$, com uma diferença de cerca de 44 % .

Assim, para promover uma pequena diminuição da massa adsorvida do leito a altas temperaturas, há a necessidade de maiores gastos em isolamento térmico, para a redução das perdas e para a obtenção de um aquecimento distribuído no leito com a mesma energia incidente.

IV- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISES

Os valores das grandezas obtidas durante os testes de desempenho do sistema de refrigeração por adsorção possibilitaram : o estudo dos ciclos ; a comparação dos valores obtidos com os cálculos teóricos ; cálculo dos balanços de massa e energia; determinação dos parâmetros da equação de estado de Dubinin-Raduskevich do par carvão ativado (Deion) / metanol e comparação com único sistema análogo encontrado na literatura.

Os resultados experimentais apresentados são de quatro ciclos [n.º 31, 32, 47 e 52] . Os outros ciclos não foram considerados por serem semelhantes ou por terem apresentados problemas de ordem climática ou operacional.

IV-1. Histórico temporal das grandezas

As temperaturas do ambiente, do gabinete, do reservatório de água, da parte metálica do reator (o cobre) e do leito, as pressões do condensador e do reator, a massa de condensado e a energia solar incidente de quatro ciclos (N.º 31, 32, 47 e 52) são apresentados em históricos temporais, nas figuras do anexo VII.2. : .1.a. , .1.b. , .1.c. ; .2.a. , .2.b. , .2.c. ; .3.a. , .3.b. , .3.c. e .4.a. , .4.b. , .4.c. .

Nas figuras do anexo VII.3 : .1 , .2 , .3 e .4 , são apresentados os históricos temporais da temperatura ambiente (T_{amb}) e da pressão do condensador (P_{cond}), que são grandezas medidas , e a pressão de vapor saturante à temperatura ambiente [$p_s (T_{amb})$] e a temperatura interna do condensador à pressão do condensador [$T_{cond} (P_{cond})$], que foram calculadas a partir

da equação III.35 para os mesmos quatro ciclos.

Como pode ser observado nas figuras VII.3. : .1 , .2 , .3 e .4 , houve uma diferença sistemática entre as medidas de temperatura ambiente (T_{amb}) e a temperatura interna calculada no condensador T_{cond} (P_{cond}) . O mesmo observa-se para a pressão medida no condensador (P_{cond}) e a pressão calculada $P_s (T_{amb})$.

Verifica-se nas figuras VII.3.3 e VII.3.4 que não houve oscilações nas grandezas medidas no período de 1200 a 1350 minutos do ciclo, ou seja das 3:00 às 4:30 hs (horário legal), e também mantendo-se a existência da diferença sistemática entre as grandezas experimentais e as calculadas.

Considerou-se neste período mencionado que o lado interno do condensador e o ambiente externo estivessem em equilíbrio térmico.

Já que não foi possível medir a temperatura no interior do condensador para poder calcular a pressão de vapor do metanol a esta temperatura e compará-la com a pressão medida, então propôs-se a comparação das diferenças entre a pressão medida (P_{cond}) e a calculada à temperatura ambiente [$P_s (T_{amb})$] e vice-versa com a temperatura medida, conforme tabela IV.1 , a fim de se obter uma relação indicativa do comportamento da pressão no condensador, pois havia apenas as medidas disponíveis de T_{amb} e P_{cond} .

Tab. IV.1.- DIFERENÇAS ENTRE OS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DA PRESSÃO E TEMPERATURA PARA SUPOSTA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO ENTRE O CONDENSADOR E O AMBIENTE EXTERNO

Ciclos	3 1	3 2	4 7	5 2
Tempo (min)	1335	1335	1260	1305
$p_s(T_{amb})$ - CALC.	124,75	123,95	121,08	124,58
P_{cond} - EXP.	136,80	148,70	159,80	152,60
ΔP	12,05	24,75	38,72	28,00
$(\Delta P / P_{cond}) \cdot 100$ [%]	8,8	16,6	24,2	18,3
T_{amb} -EXP.	19,3	19,2	18,7	19,3
$T_{cond}(P_{cond})$ -CALC	21,0	22,6	23,9	23,0
ΔT	1,7	3,4	5,2	3,7
$(\Delta T / T_{amb}) \cdot 100$ [%]	8,8	17,7	27,8	19,2

P em [MBAR] e T em [° C]

Analisando a tabela IV.1 , observa-se que os valores de ΔP são crescentes entre os ciclos 31 e 47 . Este aumento foi devido à contaminação do sistema, por vazamentos não detectados.

Sabendo-se que o sistema tem baixa eficiência quando contaminado, foi decidido reduzir a quantidade de gases incondensáveis através de um bombeamento no condensador. A redução do ΔP do ciclo 52 pode ser visto na tabela IV.1 .

O aumento das ΔT entre os ciclos 31 e 47 e uma redução no ciclo 52 segue a mesma justificativa das variações dos ΔP , pois T_{cond} foi calculado a partir do crescente aumento da pressão interna ao condensador.

Constatada a existência de gases incondensáveis na condição de equilíbrio térmico do condensador com o ambiente, pode-se justificar as variações das diferenças de pressão em qualquer outro instante, devido à contribuição das pressões

parciais destes gases que também estavam em função da temperatura na pressão total medida.

A partir dos históricos das grandezas medidas, mostradas no anexo VII.2., pode-se calcular os diferentes coeficiente de performance (C.O.P.) e os rendimentos médios do coletor para cada ciclo, mostrados na tabela IV.2. .

Os rendimentos médios do coletor calculados pela equação III.6.b se aproximaram de 18 % para as diferentes condições de aquecimentos.

Os testes foram realizados em condições climáticas diversas, como por exemplo:

- 1) com tempo nublado, onde quase não se tinha radiação direta (ciclo 47);
- 2) com muita oscilação da radiação (ciclos 31 e 32);
- 3) com pouquíssima oscilação da radiação direta (ciclo 52).

Como consequência de um tempo instável, com a existência de núvens, ocorreram grandes oscilações da radiação solar, que provocou um resfriamento momentâneo do coletor durante a fase de aquecimento.

Tab. IV.2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE QUATRO CICLOS E
COEFICIENTES DE PERFORMANCES (C.O.P.) CALCULADOS

CONDICÕES	ciclos N ^o 3 1	3 2	4 7	5 2
-Temp. da água no reservatório no início da etapa de adsorção [°C].	18,5	17,8	2,3	1,7
-Temp. do reserv. no final da etapa de ads./evap.	3,8	6,0	0,6	0,0
-T _{max} do C.A.	105,7	82,3	99,1	123,8
-T _{min} do C.A.	19,8	19,0	20,9	20,3
-Δ M _{exp} [g].....	1.208	780	1.072	1.375
- G _{util} em 1,08 m ² ..	16.358	12.926	12.577	15.598
- G _{diário} [kJ].....	17.715	14.776	19.438	24.867
- Calor sens.do reator até T _{max} [kJ].....	2.049	1.542	1.872	2.432
- Calor de dessorção ΔH _{ads} . Δm _{exp} [kJ]	1.673	1.080	1.485	1.904
- Rend. médio út.colt.	22,75	20,28	26,69	27,08
- Rend. med. colet. [%].	21,00	17,74	17,27	17,44
- Efeito frigorífico [kJ] = Δ M _{mel} . E _l	1.329	858	1.179	1.512
- Calor sens.evapor.[kJ]	484	388	56	45
- M gelo prod. [kg]...	-	-	-	3,00
- Perdas [kJ].....	845	470	1.123	462
- Perdas em relação ao efeito frigor. [%]	63,6	54,8	95,3	30,6
- C.O.P. _{teor.ciclo} [%]	35,71	32,72	35,12	34,87
- C.O.P. _{ut.solar} [%]	2,96	3,00	0,45	6,72
- C.O.P. _{brt.solar} [%]	7,50	5,81	6,06	6,08
- C.O.P. _{médio solar} [%]	2,73	2,63	0,30	4,22

O abaixamento de temperatura do coletor obrigou o fechamento da válvula do condensador para evitar a readsorção do metanol líquido nele contido. Ao mesmo tempo, quando havia uma melhoria no tempo, ocorria o reaquecimento, provocando a necessidade da manobra de reabertura da válvula de ligação com o condensador. Estas manobras da válvula eram decididas a partir das leituras instantâneas das pressões do reator e do condensador.

Obviamente quando a pressão no reator fosse maior que a pressão no condensador a válvula permanecia aberta, caso contrário fechada.

Estas variações podem ser vistas no anexo VII.2. , pelas figuras : .1.c. , .2.c. , .3.c. e .4.c. , onde as oscilações da radiação incidente, devido à passagem de núvens, provocavam diminuição da temperatura do leito adsortivo e da pressão do reator a valores inferiores à pressão no condensador, com a válvula de interligação já fechada.

Verifica-se na tabela IV.2, nos ciclos 31 e 32, que o baixo C.O.P._{util solar} e as perdas calculadas obtidos são devidos ao gasto de energia para o resfriamento das partes internas do gabinete através de suas paredes, pela transferência de calor do ambiente externo para o interior.

A elevação da temperatura do gabinete com a temperatura ambiente é verificada pelas figuras VII.2.1.a. e VII.2.2.a.

Constatado a variação da temperatura no interior do gabinete com a temperatura ambiente externa, devido ao insuficiente isolamento térmico de suas paredes para este tipo de aplicação, acrescentou-se 50 mm de espessura de lã de rocha para uma redução do fluxo de calor.

Além da alteração do isolamento térmico, foram modificadas as condições de operação, introduzindo 3,5 l de água no reservatório à temperatura próxima a 0°C e gelo na parte inferior do gabinete.

Este procedimento teve por objetivo compensar as trocas de calor do gabinete com o ambiente, mantendo a temperatura interna estável.

Apesar destas alterações, o C.O.P. ^{medio solar} do ciclo nº 47 foi de apenas 0,3 %, pois a quantidade de gelo introduzida foi insuficiente para suprir as perdas mesmo com parte do efeito frigorífico produzido.

Observa-se, na figura VII.2.3.a., que entre os instantes de leitura de 510 min, quando foi adicionado água próxima a 0°C no reservatório, até o instante de 540 min, houve uma brusca redução de sua temperatura de 5 a 0°C , enquanto que a temperatura do gabinete elevou-se significativamente, de 11 a 18°C . Esta elevação foi devido a abertura do gabinete para introdução de água para o reservatório e gelo para o gabinete.

Após o tempo de 600 min, também houve aumento da temperatura do reservatório, o qual supõe-se que poderia ser devido à transferência de calor por condução através dos tubos conectados e do próprio evaporador/metanol para uniformização de suas temperaturas. O comportamento ocorreu no ciclo 52, visto pela figura VII.2.4.a., entre os instantes 300 a 630 min, após o mesmo tipo de procedimento.

O procedimento de introduzir-se gelo no interior do gabinete é justificado pelo fato de que necessitava-se minimizar as interferências sobre o sistema, a fim de que fosse possível estudá-lo independente do mau isolamento térmico do gabinete, o qual não conseguiu-se melhorar adequadamente.

Para evitar este problema colocou-se uma quantidade maior de gelo, cerca de 10 kg, no interior do gabinete, o que equivaleria a produzir-se um ambiente isotérmico em torno de 8°C , durante a fase de adsorção do sistema. Assim foi possível obter uma quantidade de gelo no ciclo 52, como foi mostrado na figura III.7, e medir adequadamente o efeito frigorífico produzido.

O gabinete que possuía um isolamento térmico com 20 mm de poliuretano foi alterado com adição de 50 mm de lã de rocha.

IV-2. Ciclo experimental

As medidas de quatro ciclos experimentais mostradas no anexo VII.4, figuras : .1, .2, .3 e .4, foram graficadas quanto a pressão no reator e a temperatura representativa do leito.

Estes valores e a pressão de vapor saturante do adsorvato puro foram também graficados num diagrama semelhante ao de Clapeyron, onde tem-se na abscissa o negativo do inverso da temperatura absoluta e na ordenada o logaritmo decimal da pressão absoluta.

Os testes de desempenho do sistema foram realizados, partindo-se de diferentes condições de temperatura do interior do gabinete e do reservatório de água do evaporador :

- a) A temperatura ambiente ;
- b) Gabinete resfriado, próximo a 8°C , e temperatura do reservatório de água próximo de 0°C ;

Estas diferentes condições de operação permitiram avaliar os desempenhos do sistema e comparando com o ciclo ideal.

IV-2.1. Comentários e discussões

Observa-se que nos ciclos experimentais [anexo VII.4, figuras : .1 , .2 , .3 e .4], durante o período de dessorção, houve momentos de resfriamento e reaquecimento do reator, ocasionado pela oscilação da incidência solar, variando a isóbara superior do ciclo. Isto ocorre numa condição de massa adsorvida constante, pois no início do resfriamento do leito foi fechada a válvula de passagem de vapor entre o condensador e reator.

Nas figuras VII.2.4.b. e VII.4.4., constata-se um reaquecimento do reator durante o seu resfriamento. Esta variação da temperatura e consequente variação da condições de equilíbrio do leito, devido ao acréscimo da energia solar incidente, possibilitou constatar um desvio do comportamento dos dados. As condições de equilíbrio deviam coincidir tanto no resfriamento como reaquecimento à massa adsorvida constante, como ocorrera no ciclo 31, conforme figura VII.4.1., pois a histerese é característica apenas dos adsorvente com macro e mesoporos.

Este desvio no comportamento experimental pode ser explicado pela readsorção de metanol que estava condensado em algum local que não fora previsto, como por exemplo : entre a válvula e o reator, ou no tubo de ligação com o transdutor de pressão.

Outros desvios observados em relação ao ciclo teórico ocorreram nas etapas de adsorção/evaporação e de dessorção/condensação, causando a inconstância da pressão para cada uma das seguintes "pseudo-isóbaras":

1) Para as "pseudo-isóbaras" de aquecimento dos ciclos experimentais, figuras VII.4 : .1 , .2 , .3 e .4 , tem-se que:

a) a pressão do reator não permaneceu constante, com diminuições significativas, devido as condições instáveis de seu aquecimento ;

b) a pressão do reator, próxima daquela do condensador, elevou-se durante a etapa de condensação, devido ao aumento da temperatura ambiente , causadora da elevação da temperatura de condensação e da pressão interna ao condensador [vide figuras VII.2.4.a. , VII.2.4.c. e VII.4.4.] e também pelo aumento da pressão parcial dos incondensáveis.

2) As "pseudo-isóbaras" de resfriamento do ciclo apresentam uma forma convexa nos diagramas, o que representa uma diferença de pressão variável entre o reator e evaporador, justificado por:

a) existência de perda de carga entre os dois trocadores de calor;

b) resfriamento superficial e estratificado do metanol líquido contido no evaporador, provocando pressão de vapor inferiores àquela que devia ter, se todo o metanol estivesse a uma temperatura média homogênea ;

c) lenta transferência de calor do reservatório de água para o evaporador inundado, permitindo a estratificação na temperatura no metanol e as consequências mencionadas nos itens anteriores;

d) diferença de velocidades de resfriamento entre do reator e do evaporador. Estas velocidades são independentes entre si, pois a primeira está em função da troca de calor do leite com o ambiente, reduzindo sua pressão com a diminuição da temperatura, e a segunda está em função da área de evaporação do

metanol e da transferência de calor no metanol e no evaporador com a água no reservatório, ocorrendo numa outra pressão de vapor do metanol no evaporador à temperatura da superfície de evaporação.

IV-3. Comparação dos parâmetros do carvão ativado Deion / metanol com outros pares

Com os parâmetros [D e W_0] da equação de D-R para o par carvão ativado Deion e metanol , determinados pelo item III-2.6.2., graficou-se algumas isosteras superpostas ao ciclo experimental nº 52 , como mostra a figura IV.1.

Observa-se na figura IV.1 que há uma boa aproximação das isosteras experimentais com as estimadas .

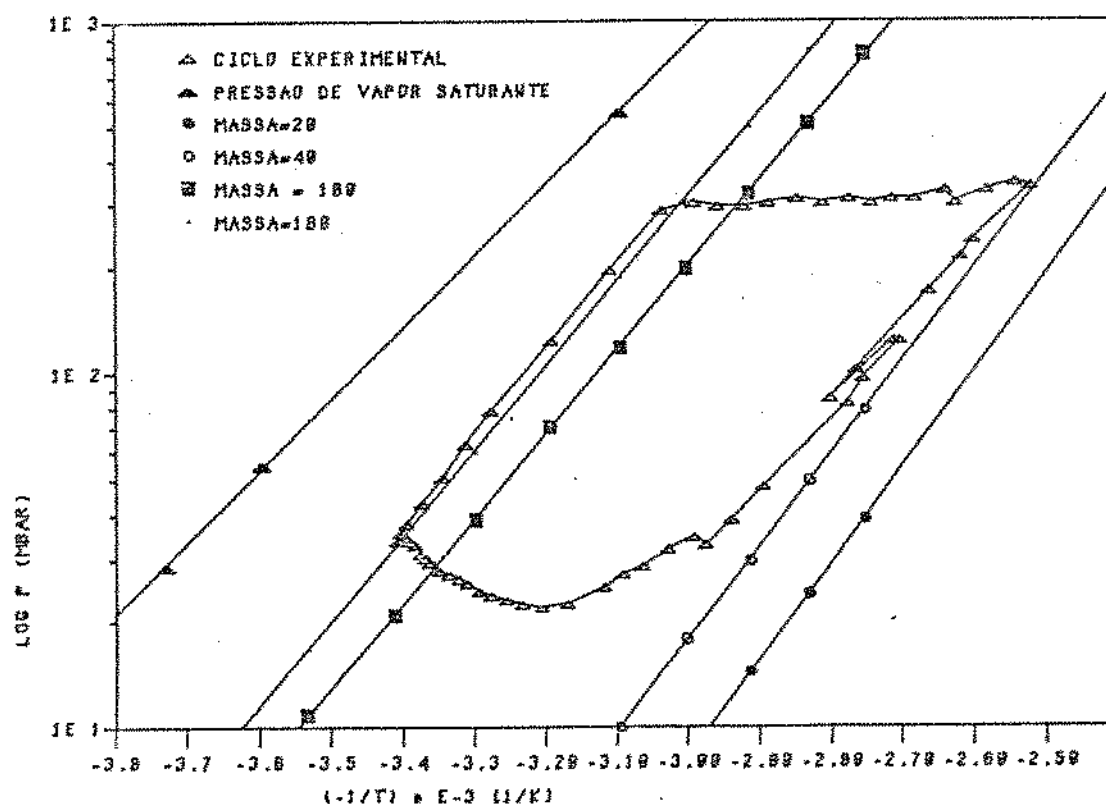


Fig. IV.1. CÍCLO n° 52 SOBREPOSTO AS ISOSTERAS DO
c. a. DEION / METANOL

São apresentados na tabela IV.3, os parâmetros da equação de D-A para diferentes tipos de carvões ativados / metanol, citados por Passos (1986), e os calculados para o par utilizado nos experimentos.

Tab. IV.3. PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE D - A PARA DIFERENTES TIPOS DE C.A. / METANOL, SEGUNDO PASSOS (1986)

C . A .	D	W ₀ [l/kg]	N
AC - 35 ⁽¹⁾	5,02 E-7	0,425	2,15
PKST ⁽²⁾	9,66 E-7	0,258	2,00
AS ⁽²⁾	2,57 E-4	0,860	1,32
DEION ⁽³⁾	9,698E-7	0,2662	2,00

1- Fabricação CECA (França) ; 2- Fabricação DEGUSORB (Alemanha); 3- Parâmetros calculados do carvão nacional

A partir dos parâmetros da tabela IV.3, utilizando a equação de Dubinin - Astakov, obteve-se a tabela IV.4, em que são apresentadas as quantidades de massa ciclada para os diferentes tipos de carvões ativados/metanol. As condições utilizadas foram:

$$\begin{aligned}
 * T_{\min. \text{ c.a. }} &= 20,3 \text{ }^{\circ}\text{C} \\
 * T_{\max. \text{ c.a. }} &= 123,9 \text{ }^{\circ}\text{C} \\
 * P_{\text{cond}} &= 300 \text{ mbar} \\
 * P_{\text{ev}} &= p_{\text{g}}(0^{\circ}) = 40 \text{ mbar}
 \end{aligned}$$

semelhantes às do ciclo n° 52 .

Tab. IV.4. MASSAS CICLADAS DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS
PARA MESMAS CONDIÇÕES DO CICLO EXP. 52

C. A.	$m_1 [P_{ev}, T_{min}]$	$m_2 [P_{cond}, T_{max}]$	$\Delta m = [g_{mel} / kg_{ca}]$
AC - 35	290,14	27,77	262,37
PKST	181,45	37,03	144,42
A S	378,77	23,86	354,91
Deion	187,12	37,97	149,15

Verifica-se pela tabela IV.4 que o carvão ativado utilizado experimentalmente (Deion) ciclaria nestas condições uma quantidade de massa inferior àquelas do AS (cerca de 138 % e do AC-35 (cerca de 76 %), equiparando-se à do PKST.

É interessante comentar que tanto o carvão ativado Deion quanto o PKST são utilizados para tratamento de água.

IV.4 - Comparações das condições simuladas para o sistema utilizado com o de Pons e Guilleminot (1986).

Pons e Guilleminot (1986) mencionam que um protótipo de refrigeração solar por adsorção, utilizando carvão ativado AC-35 e metanol, com coletores planos com formato paralelogramo, aletado em seu interior, poderia alcançar um C.O.P. médio solar de até 15,0 %, produzindo cerca de 6 kg de gelo por metro quadrado de coletor.

Embora já se tenha evidenciado a superioridade do AC-35 em relação ao carvão ativado utilizado e que os protótipos sejam de concepção totalmente diferentes com as condições de operação

distintas, tentou-se, neste item, efetuar uma comparação entre o protótipo estudado e o de Pons e Guillemot.

As condições de operação utilizadas nas simulações são aquelas do ciclo nº 52 e os resultados são mostrados na tabela IV.5.

Para tal, inicialmente foi necessário recalcular-se os valores obtidos pelo protótipo utilizado para 1 m^2 de área do coletor, situação "A" da tabela IV.5.

Posteriormente, a partir da situação "A", recalculou-se o protótipo para 20 kg de carvão ativado, situação "B", mantendo-se : a energia solar incidente de $23.025 \text{ kJ} / \text{m}^2$; rendimento médio global de absorção de energia do coletor de 17,44 % ; massa de cobre de 30,0 kg ; temperatura inicial do ciclo de $T_{\min} = 20,3^\circ \text{ C}$ e uma pressão de condensação de 300 mbar. Para estas condições o reator atingiria, segundo a equação III.5, uma temperatura máxima em torno de 87° C , ciclando uma massa de refrigerante de $\Delta m = 67 \text{ g} / \text{kg}_{\text{ca}}$.

TABELA IV.5. COMPARAÇÃO DAS CONDIÇÕES ESTIMADAS COM OS PROTÓTIPOS : UTILIZADO, O DA LITERATURA E OS SIMULADOS COM REFERÊNCIA A 1 m^2

Condições	Prot. de Pons e guilleminet	A	B	C
■ Carvão Ativado	AC-35	Deion	Deion	Deion
■ Massa de C.A. [kg]	20,0	9,16	20,0	20,0
■ Tipo de coletor plano	parale- logramo	multitu- bular	multitu- bular	multi- tubular
■ Área de coletor [m]	1,0	1,0	1,0	1,0
■ T _{min} [°C]	-	20,3	20,3	20,3
■ Energia solar incid. diária [kj / m ²]	20.000	23.025	23.025	23.025
■ P _{cond} [torr]	-	260	260	260
■ Efic. do coletor [%]	38,0	17,44	17,44	31,70
■ Ener. absorv. [kj]	7.700	4.016	4.016	7.300
■ T _{max} [°C]	95,0	123,5	87,0	120,0
■ Δm ciclado [g/kg cal]	150,0	139,0	67,0	131,7
■ Calor Latente de evaporação [kj]	3.300	1.400	1.474	2.898
■ Energia perdida no evaporador [kj]	333	428	462	462
■ % de perdas	10,1	33,0	31,34	15,94
■ Energia gasta para resfr. no evap. [kj]	383	42	45	45
■ T _{inicial} da água [°C]	20,0	1,5	1,5	1,5
■ Ener. gasta p/ resfr. da água até 0°C [kj]	516	19	19	19
■ Massa de gelo [kg]	6,16	2,78	2,89	7,08
■ C.O.P. _{teor.ciclo} [%]	42,86	34,86	36,70	39,70
■ C.O.P. _{bruto solar} [%]	16,50	6,08	6,40	12,59
■ C.O.P. _{médio solar} [%]	14,81	4,22	4,40	10,58

A - Protótipo estudado com referência a 1 m^2 ;

B - Protótipo simulado com 20 kg/m^2 com mesmas perdas e eficiência do estudado;

C - Protótipo simulado com $20 \text{ kg de c.a. / m}^2$ com uma eficiência de absorção do coletor do protótipo menor que o da literatura e com uma maior perda no evaporador.

Admitindo-se que as perdas do efeito frigorífico produzido fossem de 462 kJ (ou seja de 30,6 % dos 1512 kJ do ciclo experimental nº 52, mostrado na tabela IV.2.) , e também partindo de água a 1,5° C , apenas por homogeneização dos cálculos, obter-se-ia um efeito frigorífico útil de 1012 kJ com uma formação de 2,89 kg de gelo e um C.O.P._{medio solar} de 4,40 % .

Aparentemente a situação B da tabela IV.5. mostra que o aumento da quantidade de carvão ativado no reator não resultou em aumento significativo do efeito frigorífico. Observa-se que o rendimento do coletor solar foi mantido igual a 17,44 % , o que impediu a congruência da interpretação já discutida da figura III.26 . É admissível, no entanto, que o reator com uma maior quantidade de massa de carvão ativado teria um melhor aproveitamento da energia recebida, resultando num rendimento do coletor maior do que o considerado.

A partir das condições da situação "B" recalculou-se o protótipo para uma eficiência absorção do coletor de 31,7 % . Com esta eficiência, sendo ainda menor que a obtida por Pons e Guillemot de 38 % , seria possível atingir uma temperatura de 120° C .

Mantendo-se as mesmas perdas de 462 kJ no evaporador, obter-se-ia como resultado uma produção de 7,08 kg de gelo, com um C.O.P._{medio solar} de 10,58 % , inferior ao de Pons e Guillemot (1986).

Neste caso o clima tropical brasileiro com uma incidência maior de energia solar favoreceria uma produção de gelo maior com o protótipo simulado, porém com menor coeficiente de performance que o da literatura.

Foram simulados dois casos , situações "B" e "C", com o intuito de ter uma progressão lógica da viabilidade de utilização deste sistema no Brasil até mesmo utilizando o carvão ativado, Deion, de qualidade adsortiva inferior ao carvão ativado AC-35 , utilizado por Pons e Guillemot.

Foi constatado que o protótipo em estudo apresentou baixos rendimentos, tanto no aquecimento do coletor como no resfriamento útil do evaporador. Foi possível identificar as partes onde aconteceram as maiores deficiências e as que necessitariam de uma otimização.

IV.5. - Estimativa qualitativa para estudos de otimização dos sistemas de refrigeração por adsorção.

Este item estima qualitativamente balanços de massa e energia a fim de se obter tendências ao comportamento do sistema de refrigeração por adsorção, exemplificado com o carvão ativado Deion e metanol.

Para o cálculo dos coeficientes médios de absorção de energia solar (α_{abs}) e de perdas de calor ($\bar{K}_g$) pelo coletor, utilizou-se as medidas experimentais dos ciclos com a seguinte equação simplificada :

$$Q(t) = \alpha_{abs} \cdot G(t) - \bar{K}_g \cdot [T_c(t) - T_{amb}] \dots \text{Eq. (IV.1)}$$

onde, $Q(t)$ é a energia útil absorvida instantânea, $G(t)$ é a energia incidente instantânea [$\text{kJ} / \text{h} \cdot \text{m}^2$], $T_c(t)$ é a temperatura do coletor instantânea [$^{\circ}\text{C}$], T_{amb} é a temperatura ambiente [$^{\circ}\text{C}$] e $[\bar{K}_g] = \text{kJ} / \text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$.

Admitiu-se que a temperatura do coletor variasse linearmente com o tempo, pela expressão : $T_c(t) = r \cdot t + z$, e a temperatura ambiente permanecesse constante. Assim, integrando a equação IV.1., para 1 m^2 de área, do tempo " 0 " até o tempo que se conseguiu experimentalmente a temperatura máxima, então fica:

$$\bar{Q}_{\text{sens}} = \bar{\alpha}_{\text{abs}} \cdot \bar{G} - \bar{K}_g \cdot \left(\frac{r \cdot t^2}{2} + z \cdot t \right) + \bar{K}_g \cdot T_{\text{amb}} \cdot t \quad \text{Eq. (IV.2)}$$

onde $z = T_{\text{min}}$, $r = \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{t}$, $\bar{Q}_{\text{sens}}$ = energia absorvida para o aquecimento médio do coletor até a temperatura média de T_{max} e $\bar{G}$ = energia solar incidente até o coletor atingir T_{max} .

Utilizando os dados obtidos nos ciclos experimentais (n.º 32, 47 e 52 , excluindo o 31 por apresentar muita oscilação na temperatura do leite) e associando estes dados entre si para o cálculo dos $\bar{\alpha}_{\text{abs}}$ e $\bar{K}_g$, então obteve-os para cada associação, mostrados na tabela IV.6 , considerando $T_{\text{min}} = T_{\text{amb}}$ como simplificação.

TABELA IV. 6. COEFICIENTES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DA ENERGIA SOLAR E DE PERDA DE CALOR PELO COLETOR

	ASSOCIAÇÕES DOS CICLOS			MÉDIAS
	32-52	32-47	47-52	
$\bar{\alpha}_{\text{abs}} \text{ [\%]}$	56,52	54,59	70,42	$60,51 \pm 8,64$
$\bar{K}_g \text{ [kJ/hm}^2\text{°C]}$	15,01	14,21	22,28	$17,17 \pm 4,45$

Já que o reator atinge uma temperatura máxima, em média, em 6 horas de incidência de energia solar e que neste período haja uma incidência de 65 % da radiação diária, então a equação IV.2 fica :

$$\bar{Q}_{sens} = 0,65 \cdot \bar{\alpha}_{abs} \cdot \bar{G}_{diario} - \bar{K}_g \cdot \frac{t}{2} \cdot (T_{max} - T_{min}) \dots eq.(IV.3)$$

Fixando a incidência solar diária de um dia experimentado de $\bar{G}_{diario} = 23.025 \text{ kJ/m}^2$ e $T_{des} = 63^\circ \text{ C}$, para um ciclo com as mesmas condições do experimental nº 52, e considerando as equações (III.3 e III.4) de balanço de energia no leito adsorativo com a mudança de variável $\xi = M_{cu} / M_{ca}$, tem-se :

$$Q_1 = [58,20824 + 16,426 \cdot \xi] \cdot M_{ca} \dots\dots\dots eq. (IV.4)$$

$$Q_2 = M_{ca} \cdot [(T_{max} - 63) \cdot (0,382 \cdot \xi + 1,13684 + 1,2 \cdot m_2) + 1376 \cdot \Delta m] \dots\dots\dots eq.(IV.5)$$

e da equação IV.3, tem-se :

$$Q_1 + Q_2 = \bar{Q}_{sens} = 10.086,13 - 51,51 \cdot T_{max} \dots\dots\dots eq.(IV.6)$$

Como o carvão ativado possui baixa difusividade térmica, então o leito possuirá um gradiente de temperatura maior, quanto maior sua espessura.

Em função desta propriedade térmica do leito, pode-se definir a eficiência de aquecimento (η_{aq}) como a relação da energia útil consumida para o aquecimento do leito com a energia total absorvida pela superfície do coletor.

Devido a resistência térmica à transmissão de calor , a superfície do coletor atingirá altas temperaturas provocando uma maior troca de calor com ambiente externo do que para o aquecimento do leite. Este não aproveitamento da energia absorvida pelas paredes do reator reduz a eficiência de aquecimento.

Caso o mesmo leite tenha aletas internas ou outro artifício que facilite a transmissão de calor, então pode-se obter uma melhor eficiência de aquecimento .

Fixandos-se em 30 kg a massa de cobre do coletor solar multitubular, em 23.025 kJ/m^2 a energia solar incidente diária e utilizando os coeficientes médios da tabela IV.6. para diferentes quantidades de massa de carvão ativado Deion, pode-se calcular a T_{max} para diferentes eficiências de aquecimento, conforme figura IV.2 .

Verifica-se que pelo caso real do ciclo nº 52, onde se tem $0,16 \text{ kg de c.a. / m}^2$ e T_{max} alcançada de 123°C , o reator obteve-se uma eficiência de aquecimento próximo a 100 % , conforme figura IV.2 .

A partir da simulação efetuada para a determinação da temperatura máxima do leite adsortivo, para diferentes quantidades de carvão ativado (Deion), em três eficiências de aquecimento, conforme figura IV.2, então obteve-se uma relação da quantidade de massa ciclada de metanol com a temperatura máxima atingida para os respectivos casos, mostrados na figura IV.3 .

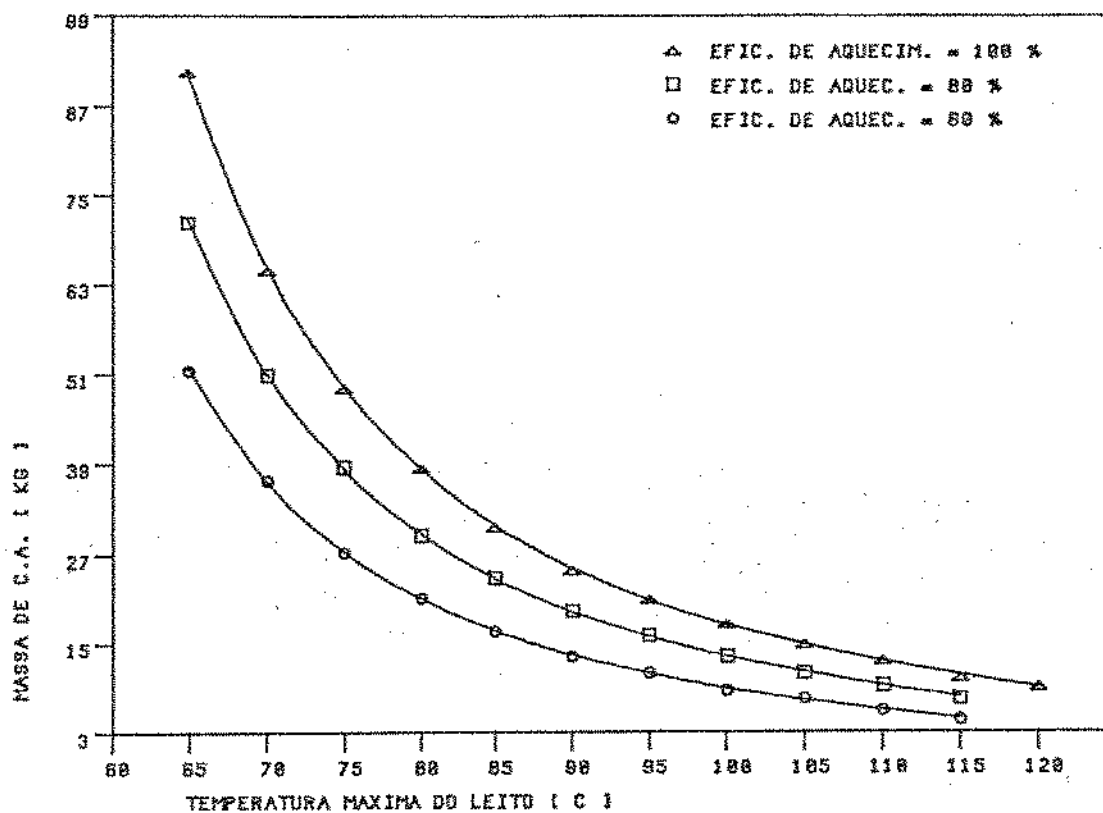


Figura IV.2. TEMPERATURAS MÁXIMAS ALCANÇADAS EM REATORES COM DIFERENTES QUANTIDADES DE C.A. DEION E COM 30 KG DE COBRE EM DIFERENTES EFICIÊNCIAS DE AQUECIMENTO

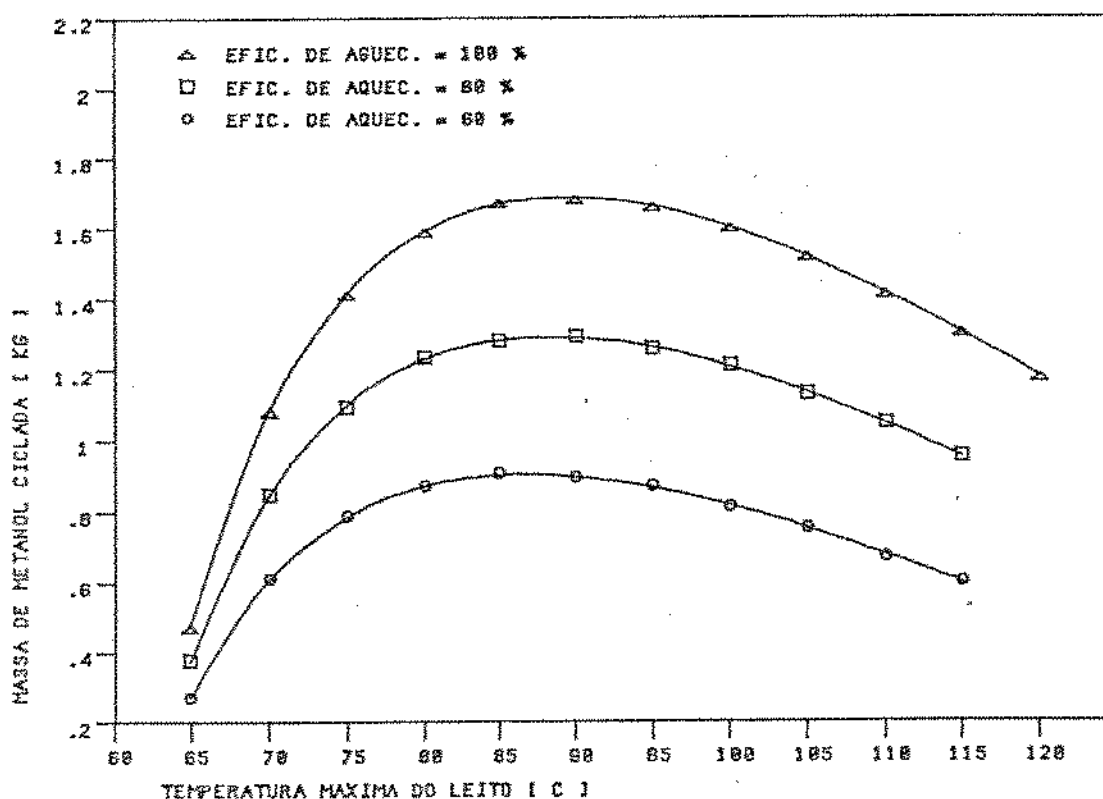


Figura IV.3. QUANTIDADE DE MASSA DE METANOL CICLADA PARA REATORES QUE POSSAM Atingir TEMPERATURAS MÁXIMAS MÉDIAS DO LEITO PARA DIFERENTES EFIC. DE AQUEC.

Para o caso real do ciclo nº 52 , obteve-se uma massa ciclada de 1273 g de metanol por metro quadrado de coletor, conforme dados da tabela IV.5 (calculada por : $\Delta m \cdot M_{ca}$) , o que diverge da figura IV.3 em 10 % para uma eficiência de aquecimento de 100 % .

Esta diferença quantitativa constatada é devido a simulação que utilizou parâmetros médios. Entretanto o interesse deste item é apenas a apresentação da tendência do comportamento do sistema de uma forma aproximada e qualitativa.

Observa-se na figura IV.3 que as curvas possuem um máximo de massa de metanol ciclada numa faixa de temperatura do leito entre 85 a 95° C , para diferentes eficiências de aquecimento de reatores de 30 kg de cobre com carvão ativado Deion / metanol.

A tendência das curvas da figura IV.3 confirmam a inviabilidade de atingir altas temperaturas neste tipo de adsorvente para esta aplicação, conforme já visto na figura III.26.

Partindo da mesma forma de cálculo, estimou-se as temperaturas máximas alcançáveis em reatores similares ao utilizado com 1 m² de área em função da massa de carvão ativado para diferentes relações de M_{cu} / M_{ca} , conforme mostrado na figura IV.4 . Nesta figura é possível obter a quantidade de adsorvente de um reator para diferentes relações de massa metálica e massa de adsorvente, quando se tenha uma massa de cobre já definida, para uma temperatura máxima desejada do leito.

Pode-se ainda calcular a quantidade de massa ciclada em relação a temperatura máxima média atingida para reatores similares aos anteriores da figura IV.4 , os quais mantenham a razão M_{cu} / M_{ca} , considerando uma eficiência de aquecimento

de 100 % , conforme graficados na figura IV.5 .

Nesta figura verifica-se a existência de uma temperatura ótima do reator para maximizar a massa ciclada de metanol. Entretanto há uma faixa de temperatura do leito de 90 a 100° C em que ocorreria uma pequena diferença entre as massas cicladas.

Nota-se também o decréscimo da massa ciclada para temperaturas do leito maiores que 100 °C . Este fato adequa a utilização de coletores planos para sistemas de refrigeração por adsorção, sendo absolutamente desaconselhável o uso de coletores a concentração para obtenção de altas temperaturas.

No caso real ensaiado, o ciclo n° 52 obteve uma massa ciclada de 1,27 kg de metanol pelo aquecimento de um metro quadrado de coletor, o qual possuía uma relação de $\xi = 3,28$. Pela figura IV.5 , a temperatura de 123° C e $\xi = 3,28$, tem-se uma massa ciclada de 10 % inferior que a experimental, concordando com a diferença estimada pela figura IV.3 .

A partir da faixa ótima da temperatura média do leito (90 a 100° C) , observada na figura IV.5 , verifica-se a melhor faixa de quantidade de carvão ativado Deion, cerca de 15 a 28 kg, mantendo-se a faixa de relação de ξ entre 0,5 e 3, conforme figura IV.4 .

Dimensionando o reator dentro destas faixas haverá uma maximização da quantidade de massa ciclada de metanol.

Para dimensionar um reator que atinja uma temperatura média do leito de 95 ° C deve-se utilizar de 18 a 24 kg de carvão ativado Deion para as relações de ξ entre 0,5 a 3, conforme figura IV.4 .

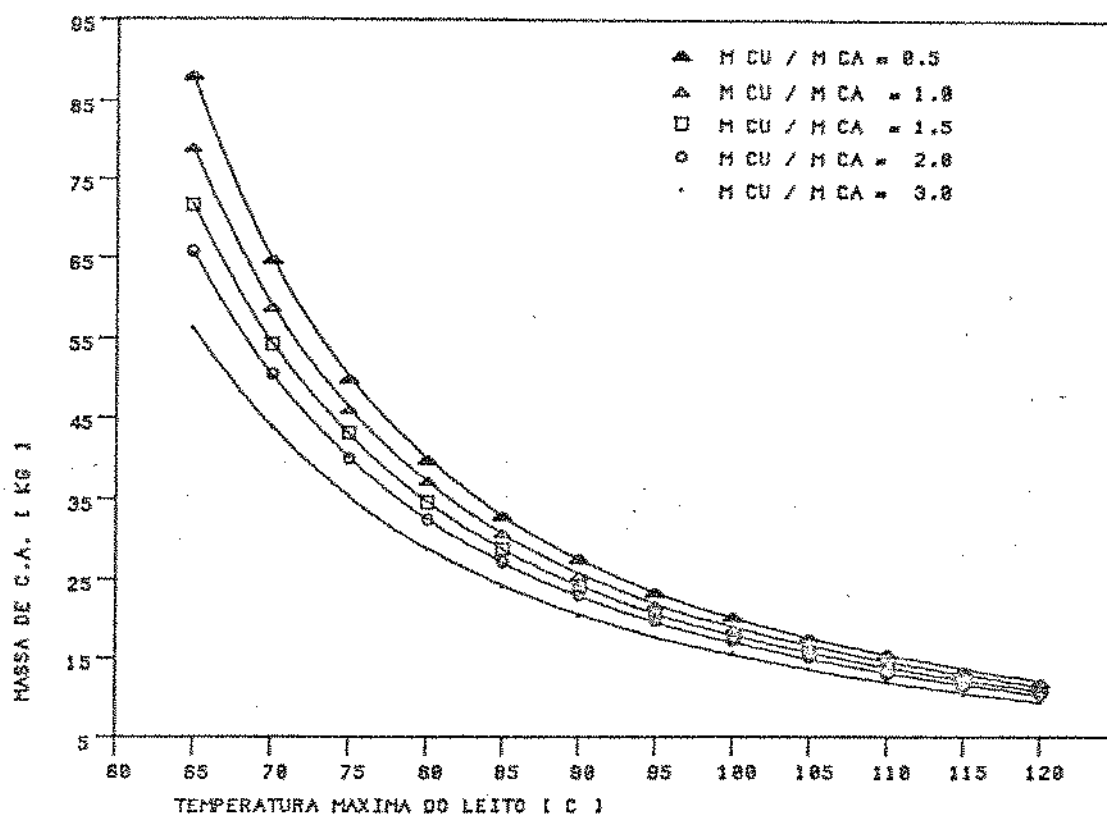


Figura IV.4. ESTIMATIVA DA TEMPERATURA MÁXIMA DO LEITO PARA REATORES SIMILARES QUE MANTÊM A RELAÇÃO M_{CU}/M_{CA} COM EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO DE 100 %

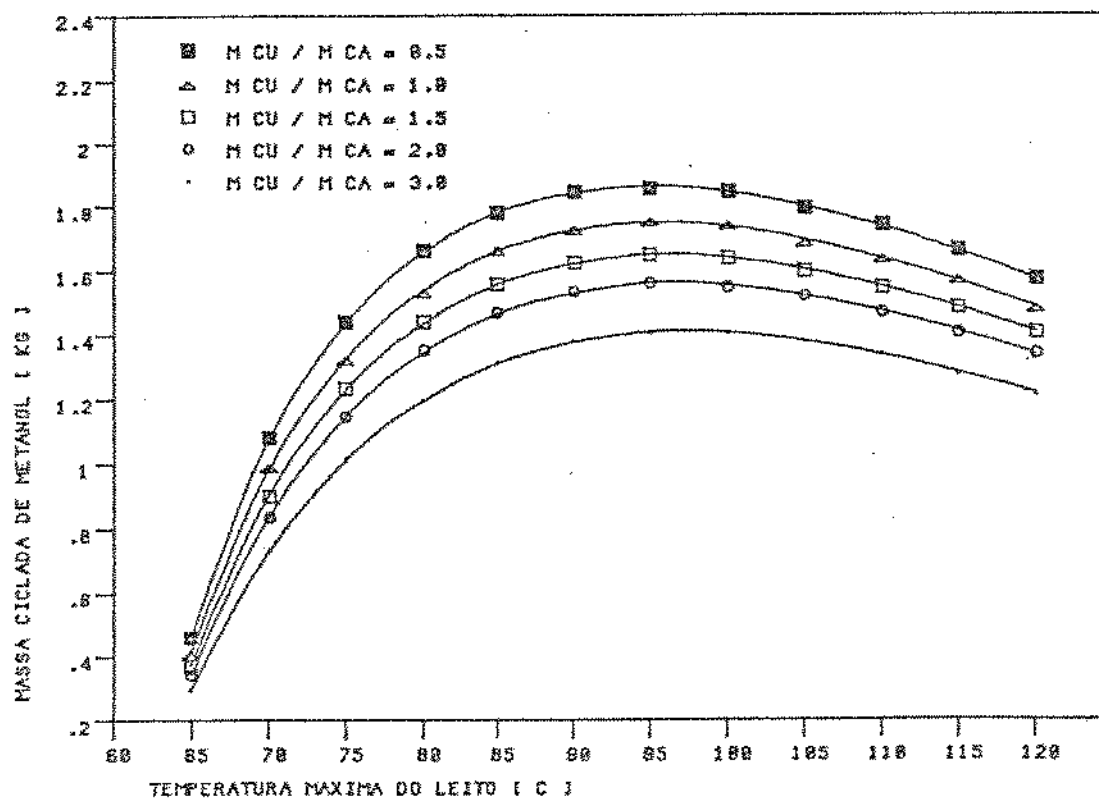


Figura IV.5. ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE MASSA CICLADA DE METANOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA MÉDIA MÁXIMA ATINGIDA EM REATORES SIMILARES, QUE MANTÊM A RELAÇÃO ξ , PARA EFICIÊNCIA DE AQUEC. DE 100 %

Como exemplo, se utilizasse a mesma estrutura do reator já construído (de 30 kg de cobre) para conseguir atingir esta temperatura, seria necessário cerca de 22 kg deste adsorvente, mantendo a relação de ξ igual a 1,36 .

Com esta quantidade de adsorvente por metro quadrado a 95° C seria possível ciclar cerca de 1650 g de metanol, conforme figura IV.5, cerca de 30 % superior ao ensaiado no ciclo nº 52.

V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O protótipo do refrigerador autônomo solar por adsorção sólida para produção de gelo foi construído e testado no Departamento de Engenharia de Alimentos da F.E.A. / UNICAMP . Foi utilizado o carvão ativado , fornecido pela empresa Deion do Brasil S/A, e metanol. Produziu-se 3,0 kg de gelo com 1,08 m² de área do coletor solar que continha 9,9 kg de adsorvente, com um C.O.P. médio solar de 4,22 % , tendo sido a temperatura inicial da água do reservatório próxima de 0°C.

Em face das medidas experimentais obtidas com o protótipo utilizado e das análises realizadas sobre os valores simulados, conclui-se que :

1) Dos ensaios realizados, houve fatores que influenciaram nos pequenos rendimentos alcançados, como por exemplo:

1.a) baixa qualidade adsortiva do carvão ativado (Deion) para este tipo de aplicação, quando comparado com carvão AC-35 utilizado por Pons e Guillemillot (1986) em experimento e em casos estimados, segundo tabela IV.4 ;

1.b) baixo rendimento médio de absorção da energia solar incidente no coletor;

1.c) trocas de calor ocorridas entre o gabinete e o ambiente externo, verificadas pela variação e influência entre suas temperaturas nas figuras VII.2. : 1.a , 2.a , 3.a e 4.a . Com o maior isolamento térmico do gabinete minimizou-se as trocas de calor, pois estas provocavam perdas do efeito frigorífico produzido;

2) Os sistemas de refrigeração por adsorção, utilizando carvão ativado (Deion), funcionam com coletores planos com um

aquecimento do reator a partir de temperaturas em torno de 55°C , não necessitando alcançar altas temperaturas com a adoção de coletores por concentração;

3) O tipo de coletor plano adotado, de geometria multi-tubular, possibilitou minimizar os gradientes de temperatura no leito, apesar de ter obtido uma diferença de temperatura radial de até 6°C entre a superfície do reator e o ponto mais interno do leito numa condição de pequena quantidade de massa adsorvida de metanol;

4) É inviável a obtenção de altas temperaturas no reator para sistema de refrigeração por adsorção, utilizando carvão ativado / metanol, devido a :

4.a) a maiores perdas de calor pelas trocas ocorridas com o ambiente, tanto por convecção como por radiação;

4.b) as propriedades adsorptivas do leito, pois a pequena quantidade adsorvida de metanol necessita-se de maior quantidade de energia para desativação . Sendo assim, viável a utilização desta energia para uma dessorção de uma quantidade maior de massa em temperaturas inferiores;

5) A condutividade térmica efetiva do leito diminuiu com a redução da quantidade de massa adsorvida, conforme visto na figura VII.5.2., em que o gradiente radial de temperatura aumenta com o tempo devido a progressiva dessorção ocorrida;

6) A faixa ótima de temperatura máxima do leito está entre 90 a 100°C para os casos simulados, vistos pelas figuras IV.2 e IV.3 ou IV.4 e IV.5 ;

7) Houve baixo aproveitamento do efeito frigorífico produzido devido a :

7.a) utilização desta energia para o resfriamento da água e evaporador;

7.b) as trocas de calor com o ambiente externo, chegando a cerca de 33 % do efeito frigorífico produzido;

8) Para se obter um aumento da quantidade de massa ciclada de metanol de cerca de 23 a 30 % com o coletor plano de configuração multitubular já construído, é preciso aumentar a quantidade de carvão ativado Deion para cerca de 17,5 a 14,5 kg. Admitindo uma eficiência de aquecimento de 100 % estima-se que o leito alcançaria a faixa ótima de 90 a 100 ° C com a incidência solar diária de 23.000 kJ/m², sem alterar a área de troca de calor. Este reator possui um volume interno de 42,5 litros capaz de acomodar este tipo de carvão com uma densidade aparente em torno de 0,412 a 0,576 kg/l.

9) As características adsorptivas do carvão ativado (Deion) se assemelha ao PKST, mencionado por Passos (1986), justificado pela semelhante aplicabilidade para tratamento de água. Determinou-se os parâmetros da equação de Dubinin-Raduskevich para o carvão utilizado de : $W_0 = 0,2668$ l/kg, $D = 9,698 \cdot 10^{-7}$ e $n = 2$.

Para obter-se um melhor C.O.P._{medio solar} é também necessário um melhor aproveitamento tanto da energia solar incidente como da energia trocada com o evaporador pela quantidade de massa ciclada evaporada.

Este aumento de adsorvente possibilitaria uma melhor eficiência de aquecimento, considerando uma boa distribuição de temperatura pelo coletor multitubular.

Entretanto, há a necessidade de obtenção de dados específicos da condutividade térmica e das condições de estado de equilíbrio do leito, a fim de que se possa ter as dimensões

ótimas do reator que melhor se adeque as condições de aquecimento, através de uma otimização mais detalhada.

Com os resultados dos estudos em andamento da condutividade térmica aparente de leitos adsorptivos e de condições de equilíbrio para diferentes adsorventes microporosos de fabricação nacional com vários tipos de adsorvatos, será possível a predição e a otimização do comportamento do aquecimento / resfriamento / adsorção do reator para o sistema de refrigeração por adsorção física.

Assim, para alcançar tais objetivos, propõe-se os seguintes assuntos para trabalhos futuros:

- * Modelagem de um reator de leito adsorptivo, considerando as transferências de calor e de massa com reação de adsorção, e então a simulação do comportamento deste reator para uma mesma quantidade de energia disponível, utilizando pares de adsorvente / adsorvato com características adsorptivas e térmicas conhecidas.

- * Modelagem de um sistema de refrigeração por adsorção física em regime transiente para aplicações específicas, como por exemplo para um resfriador solar de leite para pequenos produtores, e simulação do comportamento com os diversos pares de adsorvente e adsorvato, para se determinar seus rendimentos.

- * Otimização técnica e econômica de coletores solar e do sistema de refrigeração por adsorção .

- * Construção e testes de um equipamento de refrigeração por adsorção física de tamanho laboratorial, simulador de condições controláveis para a validação da modelagem deste sistema.

VI . BIBLIOGRAFIA

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

- * AITTO MAKI, A. & HARKONEN, M. - Zeolite heat pump adsorption of methanol in synthetic zeolites 13X , 4A and 5A . Int. J. Refrig. 9 : 240-244, 1986.
- * ASHRAE Handbook of fundamentals. New York, 1977.
- * ASTM, Manual on the use of thermocouples in temp. measur., special technical publication 470 A.3: Ed., 1979.
- * BARKER, M.E. The mechanism of charcoal activation . Industrial and Engineering Chemistry, 9 : 926-931 , 1930.
- * BERING, B.P. ; DUBININ, M.M. ; SERPINSKY, V.V. Theory of volume filling for vapor adsorption. J. Colloid Interface Sci., 21 : 378-393, 1966.
- On thermodynamics of adsorption in micropores. J. of Colloid and Interface Science , 38(1) : 185-194, jan. 1972.
- * BERLIN, E. ; KLIMAN, P.G. and PALLANSCH, M.J. . Surface Areas and Densities of Freeze-Dried Foods. Agr. and Food Chem. . 14-15, 1966.
- * BRUNAUER, S. ; DEMING, L. S. ; DEMING, W. S. ; 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. ; TELLER, E. Adsorption of Gases in multi-molecular Layers. J. Am. Chem. Soc. 60 : 309-319 , 1938.
- * CAURIE, M. - A single Layer moisture absorption theory as a basis for the stability and availability of moisture in dehydrated foods. J. Food. Technology . 6 : 193-201 , 1971.

- * CHANEY, R.A. - Activation of Carbon . Trans. Elec. Chem. Soc. 36: 91 , 1919.
- * CHEONG, C.K. et ali - Metodo de produção de carvão ativado e recuperação de substâncias voláteis de casca de palma. Patente requerida no PATENTE OFFICE, London, sob n.º 1 545 238 , 1979.
- * CURRIE, J. A. - Gaseous diffusion in porous media. Part-3 - Wet granular materials. British Journal of Applied Physics . 12: 275-281 , 1961.
- * DAVIES, R.A. and LEGROS, E.F. - Odour Removal by Adsorption on Activated Carbon. Filtration & Separation . 169-171 , May/June , 1986.
- * DUBINIM, M.M. Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Decker, N.Y., 1966.
- * - Adsorption in micropores. Journal of Colloid and Interface Science , 23 :487-499, 1967.
- _. Porous structure and adsorption properties of active carbons. Institut of Physical Chemistry, Moscow, U.S.S.R., 1966 .
- * DUBINIM, M.M. & PLAVNIK, G.M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon . 6 :183-192, 1968.
- * DUBININ, M.M. ; ZAVERINA, E.D. and RADUSHKEVICH, L.V. - Zh. Fiz. Khim. .21 : 1361 , 1947.
- * DUFFIE, J.A. & BECKMANN, W.A. Solar energy thermal processes, John Wiley & Sons, N.Y., 387p., 1974.
- * FREUNDLICH, H. - Colloid and Capillary Chemistry. Methuen & Co. Ltd. , London , 1926.
- * GRENIER, P. Réalisation et essais d'une machine à glace solaire utilisant un cycle AC 35 - CH₃OH intermitent. Energy R&D eur. community Ser A.Sol. Energy Appl.to

Dwel. 2 : 297-305, 1982.

- * GRENIER, P. et alli - 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 Energy Applications to Dwellings. 4 : 350-361, CCE, 1984.
- * GRENIER, P. & PONS, M. Experimental and theoretical results on the use of an activated carbon/methanol intermittent cycle for the application to a solar powered ice maker. Proceedings the ISES Conference, Perth, Pergamon Ed. 1983.
- * GRENIER, P.; GUILLEMINOT, J. J.; ISMAIL, J.; PONS, M. Etude comparative des cycles intermittents utilisant soit le couple zéolithe-eau soit le couple charbon actif-méthanol. Anais do XVI Congresso do IIF, Paris, 1983.
- * GUILLEMINOT, J. J. Caractérisation de l'état stationnaire liquide-gaz-adsorbant lors de l'adsorption de gaz facilement condensables sur les zéolithes. Tese de doutorado em engenharia, Université de Dijon, França, 1978.
- * -. Refrigeration - Machine a adsorption. Seminário de utilização de medidas metereológicas na refrigeração solar. Institut d'Etudes Scientifiques de Cargese, set. 1983.
- * GUILLEMINOT, J. J. & MEUNIER, F. Etude Experimentale d'une glaciere solaire utilisant le cycle zéolithe 13X-eau. Rev. Gén. Therm., 239 : 825-834, nov. 1981.
- * 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.; PAKLESA, J. - Heat and mass
transfers in a non-isothermal fixed bed solid adsorbant
reactor: a uniform pressure - non uniform temperature
case. Int. J. Heat Transf. 30 (8) : 1595-1606, 1987.
- * GUILLEMINOT, J.J. and MEUNIER, F. - Thermodynamic and
Economic optimizations of solar powered solid adsorbent
Refrigeration units. Int. J. Solar Energy . a publicar ,
enviado em 05/05/88.
- * Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber
Publishing Co. 2221p., 3rd. edition, 1956.
- * HENDERSON, S.M. A basic conception of equilibrium
moisture Agric. Eng. 23-34 , 1952
- * HOUGHTON, F.R. and WILDMAN, J. - Manufacture and uses of
Active Carbon . Chemical and Process Engineering . 52:
61-64 , 1971.
- * HUBER, U.; STOECKLI, G.; HOURLET, J.P. A generalization of
the Dubinin-Radushkevich equation for the filling of
heterogeneous micropore systems in strongly activated
carbons. J. Colloid Interface Sci., 67(2) :195-203,
1978.
- * HSICH, C.K. - Thermal Analysis of C.P.C. collectors. Solar
Energy. 27 : 240-244 , 1986.
- * ISMAIL, I.; MEUNIER, F.; BRANDON, B.; MERIGOUX, J. Pompe à chaleur
chimique utilisant le cycle pseudo-continu
zéolithe-eau: résultats expérimentaux et simulation
numérique. Proc. 16eme Congres Int. Froid à Paris B1
:171, 1983.

- * ISMAIL, K.A.R. - Técnicas de medidas e instrumentação em engenharia , UNICAMP, 1986.
- * KNIGHT, GARNER and Mc KIE - Area of the internal surface of Charcoal. J. Phys. Chem. . 31 : 641 , 1927.
- * KREITH, F. Princípios da Transmissão de calor. Tradução da terceira edição americana, Editora Edgard Blücher, 1977.
- * LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. Food Technology. 22 : 263-272 , 1968.
- * LANGMUIR, I. - The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40: 1361-1403 , 1918.
- * MARSH, H. & RAND, B. The characterization of microporous carbons by means of the Dubinin-Radushkevich equation. J. Colloid Interface Sci., 33(1) :101-116, 1970.
- MEUNIER, F. Réfrigération par adsorption. Rev. Gén. Froid, 72(12): 631-642, 1982.
- _. Utilisation des cycles a sorption pour la production de froid par l'énergie solaire, Bull. int. CNRS, 1980.
- MEUNIER, F. & RIOS, J.A. Test results of a zeolite-water heat pump. The internacional Journal of Ambient Energy, Ambient Press LTD. Aceito em 13/11/86.
- * MOUTINHO, A.M.C. ; SILVA, M.E.S.F., CUNHA, M.A.C.M.I. - Tecnologia de vácuo - Universidade Nova de Lisboa, 1976.
- * PASSOS, E.F. Etude des couples charbon actif/methanol et de leur application a la refrigeration solaire. These de docteur es science technique, Ecole Poly Technique Federale de Lausanne, Suíça, 624, 1986.
- * PASSOS, E.F. ; MEUNIER, F. ; GIANOLA, J.C. Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar-powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on

activated carbon. Heat Recovery System. 6 (3) : 259-264 , 1986.

- * PONS, M. & 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 & GUILLEMINOT, J.J. - Design of an Experimental solar-powered, solid-adsorption ice maker. J. Solar Energy Engineering. 108 : 332-337, 1986.
- * RADUSHKEVICH, L.V. Zh. Fiz. Khim. 23 : 1410 , 1949.
- * RAND, B. - On the empirical nature of the Dubinin-Radushkevich equation of adsorption. J. Colloid Interface Sci., 56(2) : 337-346, 1976.
- * REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. ; SHERWOOD, T.K. . The properties of gases and liquids, Mac Graw Hill, E.U.A. , 3a. edição, 1977.
- * 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, Universidade Pierre et Marie Curie Paris VI, França, nov 1984.
- RIOS, J.A.; MEUNIER, E.; KARAGIORGAS, M. Étude de pompes a chaleur a adsorption solide couplées a des sources extérieures de chaleur de capacity finie: Cas du Couple Zeolithe-eau adsorption heat pumps congress, março de 1985.
- * SUN, L.M. & MEUNIER, F. - A detailed model for non-isothermal sorption in porous adsorbents. Chemical Engineering Science. 42(7) : 1585-1592, 1987.
- SUN, L.M.; Meunier, E.; MISCHER. Etude analytique des distributions de température et de concentration à

l'intérieur d'un grain sphérique d'adsorbant solide soumis à un échelon de pression de vapeur absorbable, no prelo. Int. J. Heat and Mass Transfer.

TCHERNEV, D. Integrated solar zeolithe collector for heating and cooling. Procceding of the Annual Meeting, 1981.

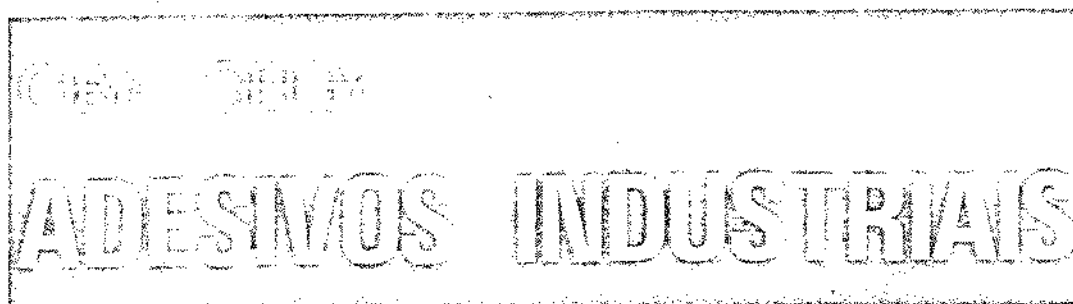
TCHERNEV, D. Solar air conditioning and refrigeration systems utilising zeolites. I.I.F. - I.I.R. - Comissions E1, E2 - Jerusalem (Israel), 1982.

* VODIANITSKAIA, P. Desenvolvimento experimental de um refrigerador solar a adsorção utilizando o par frigorigeno gel de sílica-água. Dissertação de mestrado, UFPb, dezembro 1984.

* ZSIGMONDY, R. Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung. Z. Anorg. Chem. 71 : 355, 1911.

V I I - A N E X O S

V I I . 1 . CARACTERISTICAS DAS RESINAS EPOXI (CIBA-GEIGY)



Adesivo monocomponente pastoso,
livre de solventes, à base de resinas
epóxi, endurecível entre 120 e 200°C.
Excelentes propriedades de aderência
em metais com resistência térmica
até 150°C.

Araldite* AV 8

Especificações do fornecimento

ARALDITE AV 8	
Aspecto	Pasta bege de alta viscosidade
Peso específico g/cm ³	1.2 - 1.3
Ponto de inflamabilidade °C	270

Pré-tratamento das superfícies de contato

As superfícies de contato devem estar limpas e
desengraxadas profundamente. As melhores propriedades
de aderência resultam após tratamento prévio mecânico
(esmerilhado, lixamento etc.) ou químico.

Aplicação e consumo do ligante

Aplica-se 150-200 gramas/m² à espátula. O material é
fundível a temperaturas superiores de 100°C.

Tempo de estocagem

O tempo máximo de estocagem do AV 8 nas embalagens
originais fechadas e mantidas em um local seco é de 6
meses a 18-25°C.

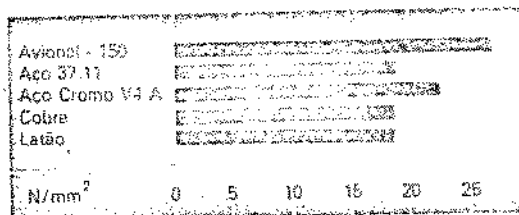
Condições de endurecimento

TEMPERATURA	TEMPO MÍNIMO
120°C	24 h
140°C	5 h
160°C	2 h
180°C	40 min.
200°C	20 min.

Propriedades Finais

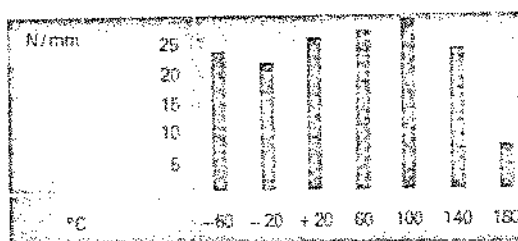
Resistência ao Cisalhamento Trativo na Ligação de metais diferentes

Endurecimento: 1 h/180°C
Temperatura do ensaio: 23°C
DIN 53283



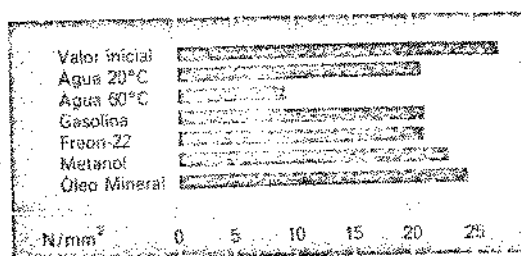
Resistência ao Cisalhamento Trativo em função da temperatura

Avional - 150
Endurecimento: 1 h/180°C
DIN 53283



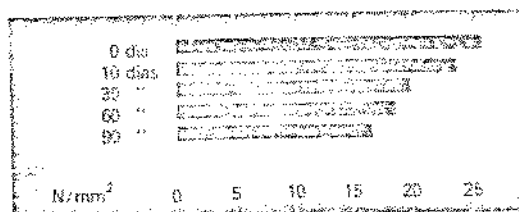
Resistência ao Cisalhamento Trativo após imersão em agentes químicos

Avional - 150
Endurecimento: 1 h/180°C
Tempo de Imersão: 90 dias



Resistência ao Cisalhamento Trativo após envelhecimento em clima tropical

DIN 50015
Avional 150
Endurecimento: 3 h/160°C



Módulo de elasticidade

VSM 77111
Endurecimento: 3 h/160°C
Módulo E: 5500-5800 N/mm²

V I I . 2 . HISTORICO DOS CICLOS EXPERIMENTAIS

FIG.VII.2.1.A. HIST. DO CICLO EXPERIM. NO: 31

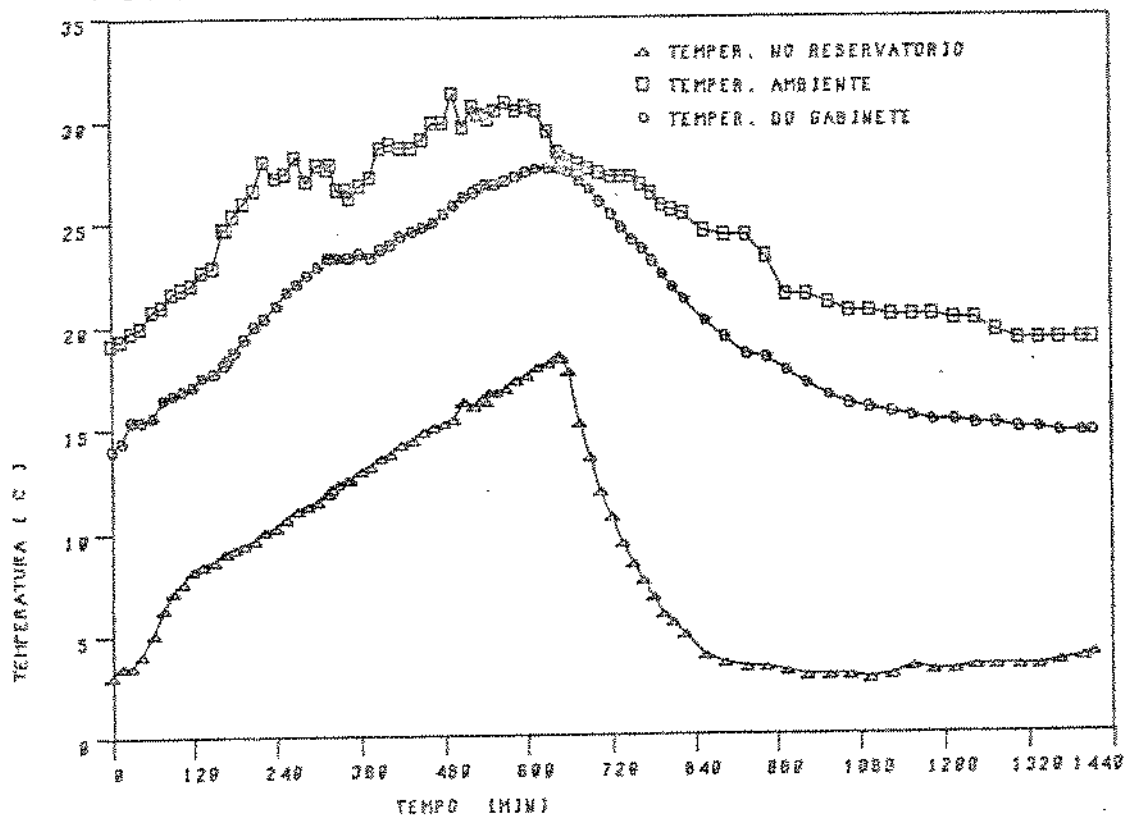


FIG. VII.2.1.B. HISTORICO DO CICLO EXPERIM. NO: 31

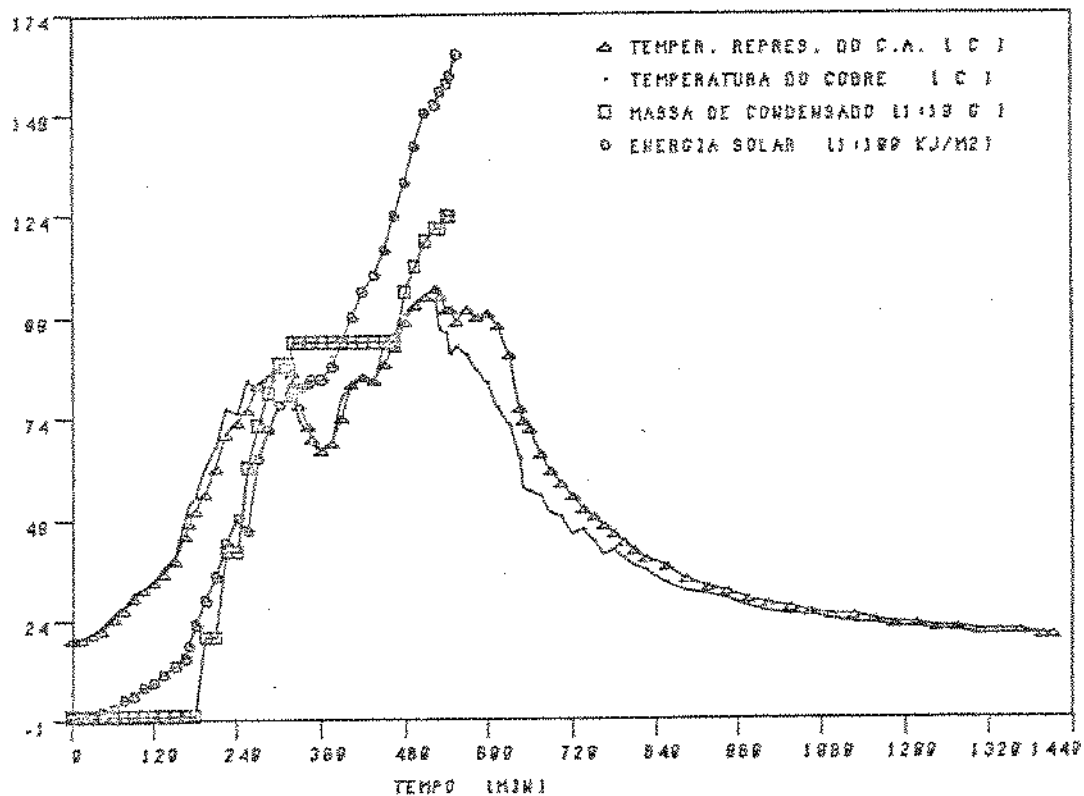


FIG. VII.2.1.C. HISTÓRICO DO CICLO EXPERIM. NO: 31

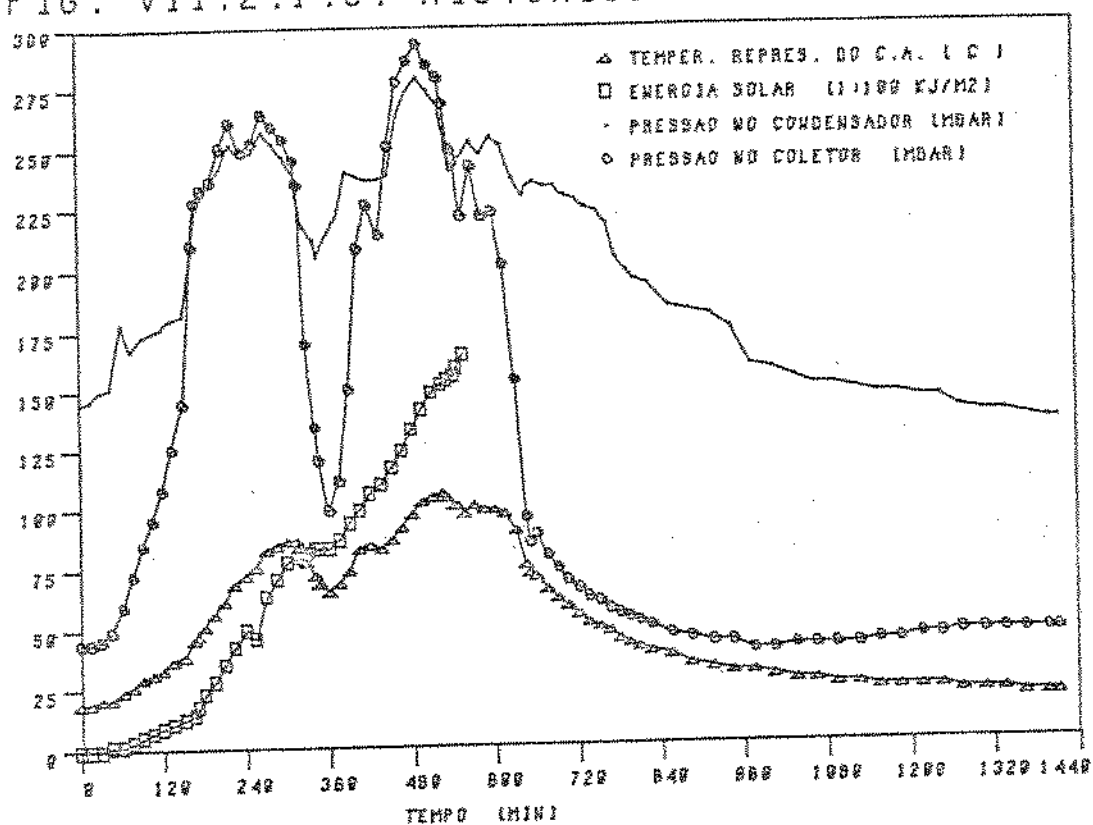


FIG. VII.2.2.A. HIST. EXPERIM. NO: 32

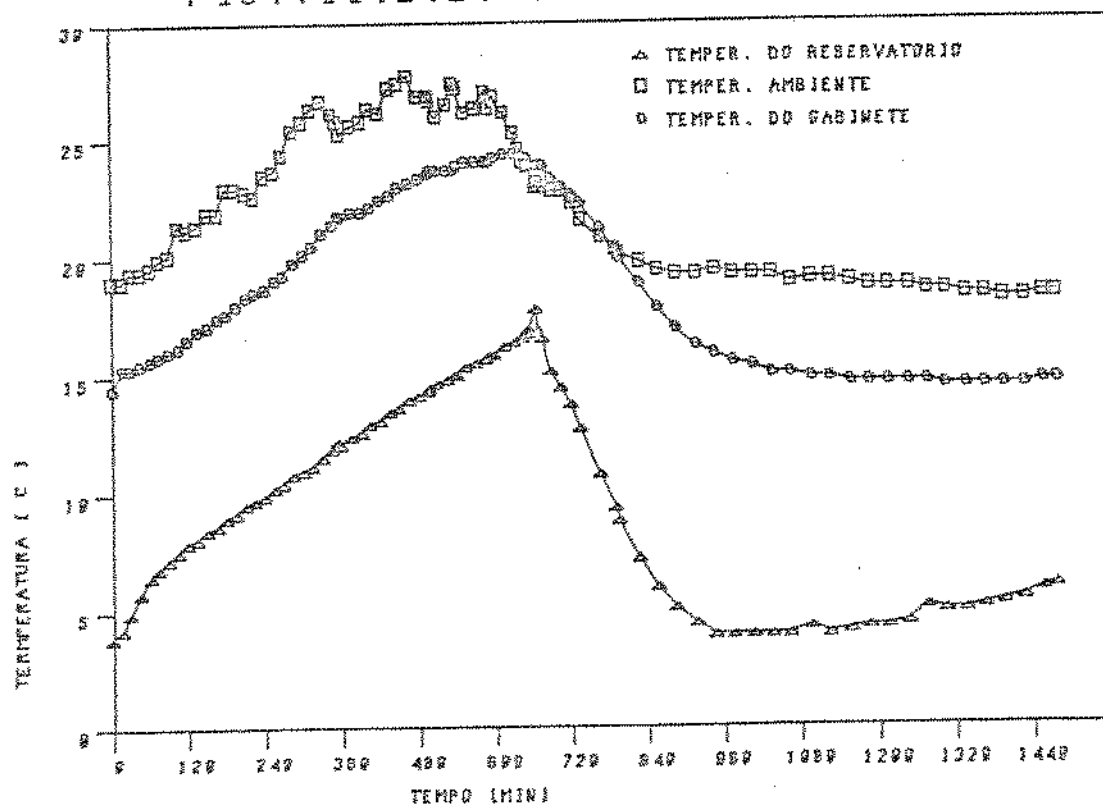


FIG.VII.2.2.B. HIST.DO CICLO EXPERIM. NO:32

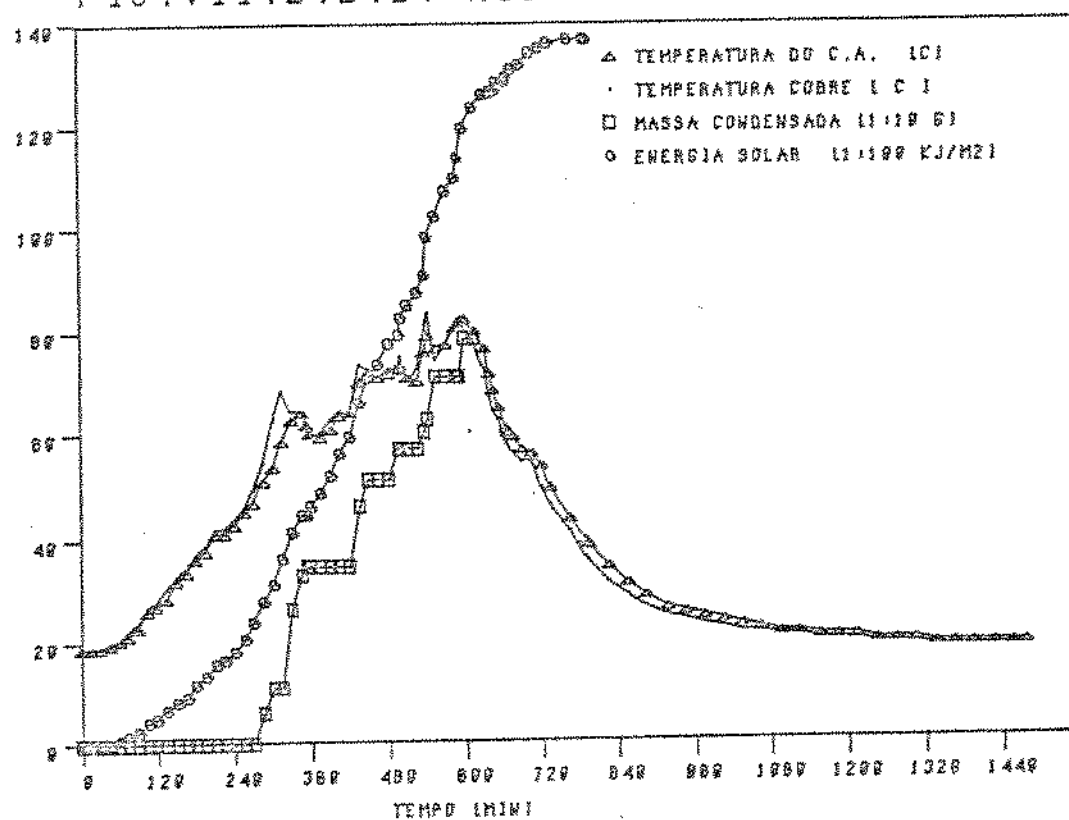


FIG.VII.2.2.C.HIST.DO CICLO EXPERIM. NO:32

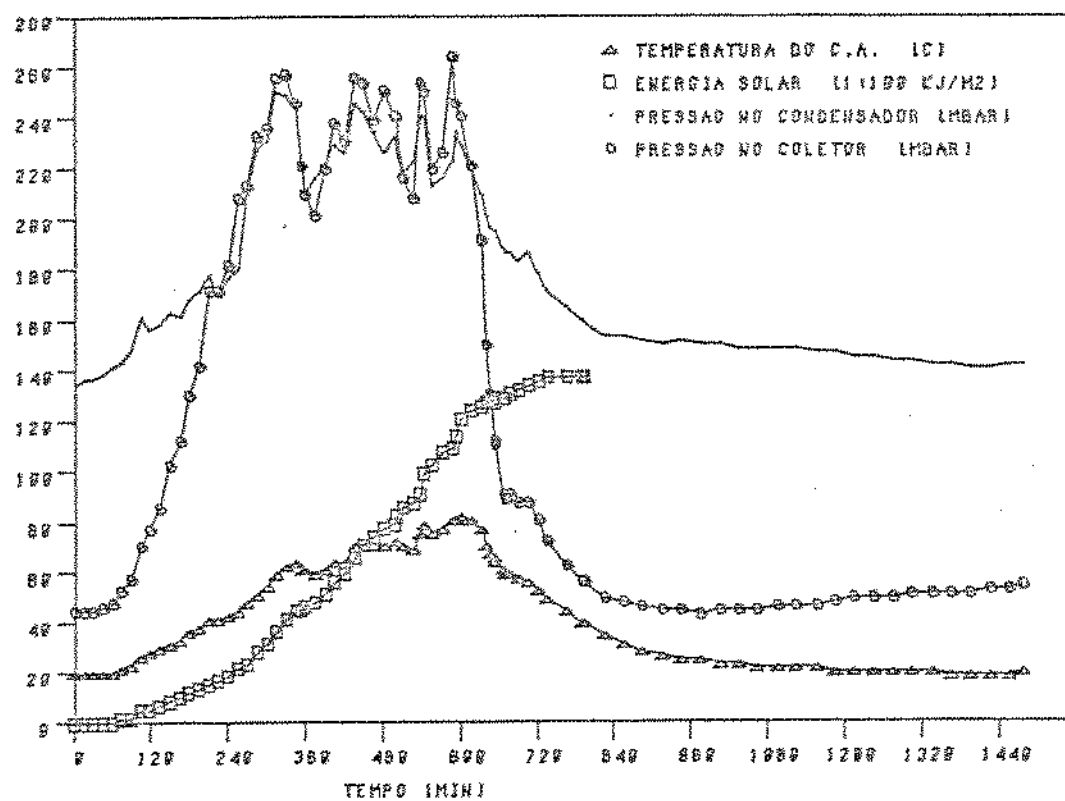


FIG.VII.2.3.A.HIST.DO EXPR. CICLO NO:47

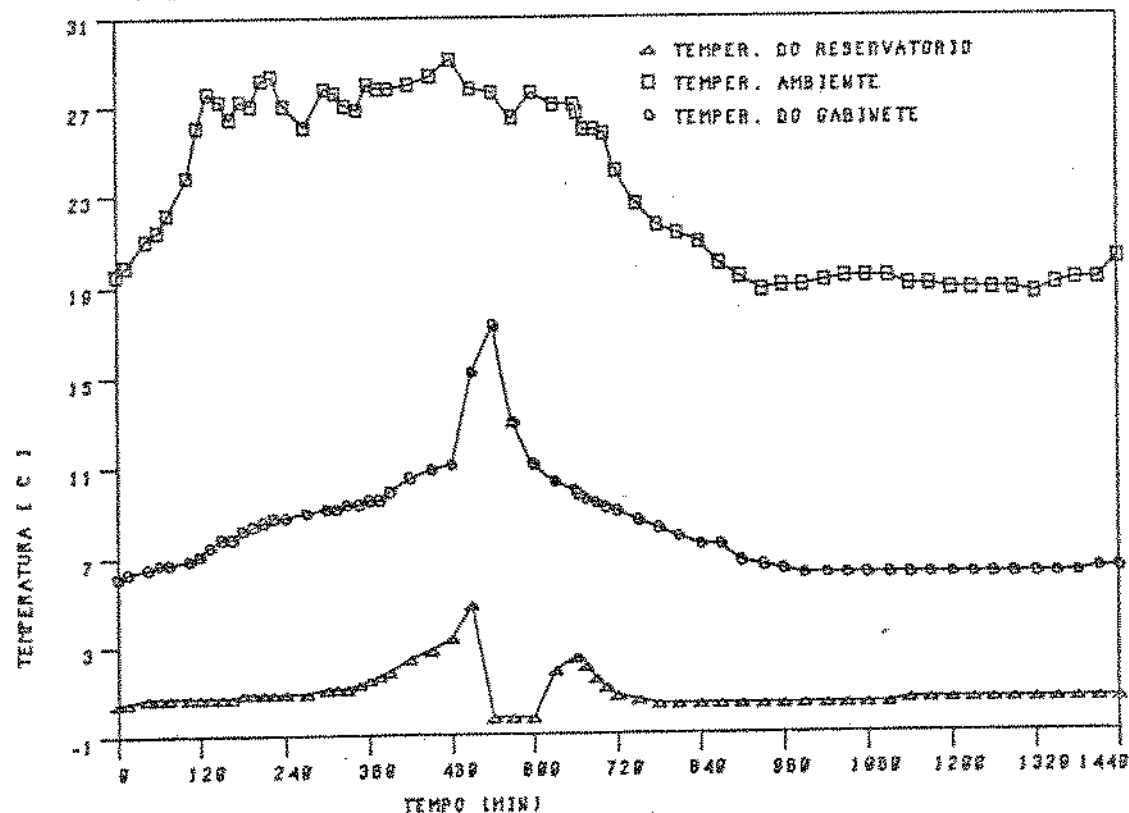


FIG. VII.2.3.B. HIST.DO CICLO EXPERIM. NO: 47

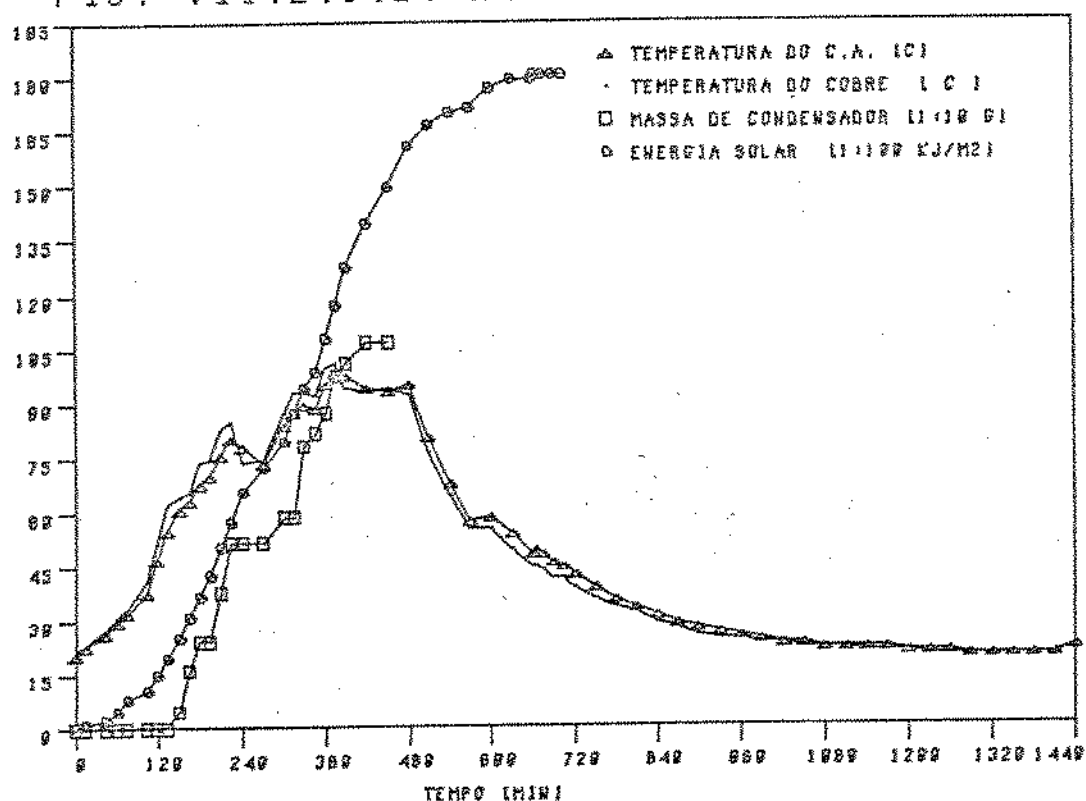


FIG. VII.2.3.C. HIST.DO CICLO EXPERIM. NO:47

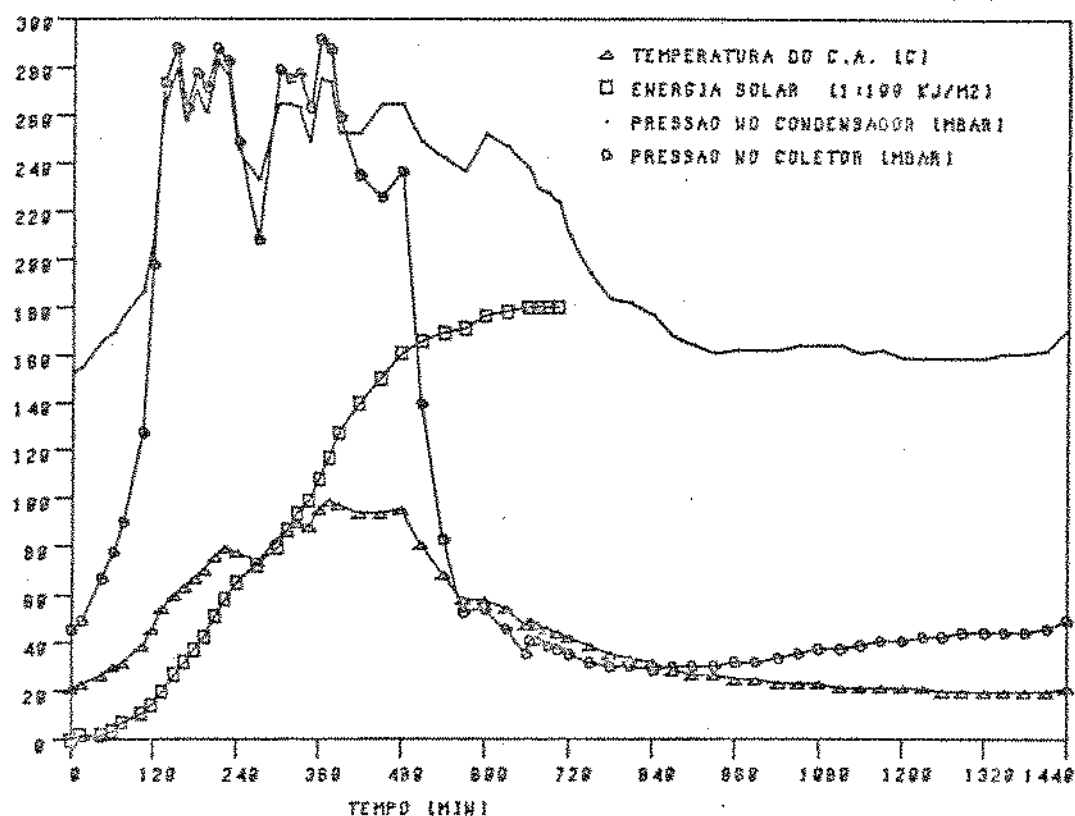


FIG.2.4.A. HIST.DO CICLO EXPERIM. NO:52

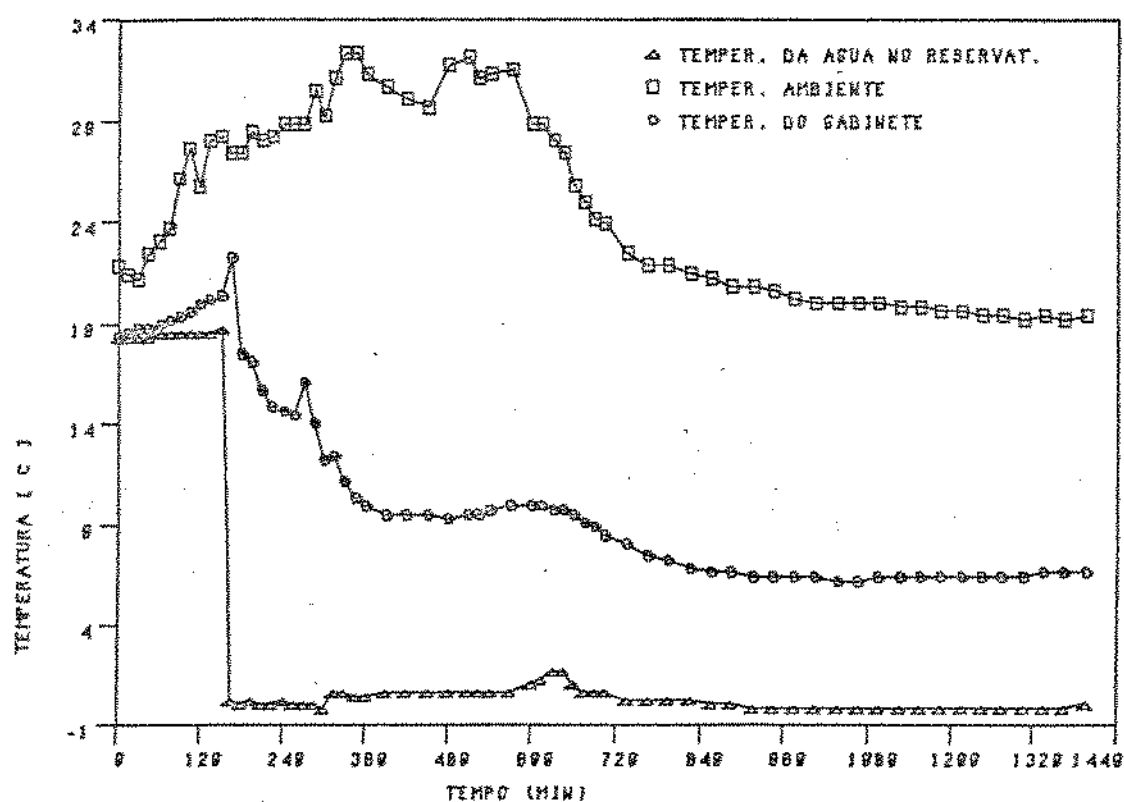


FIG. VII.2.4.B. HIST. EXPERIM. DO CICLO NO:52

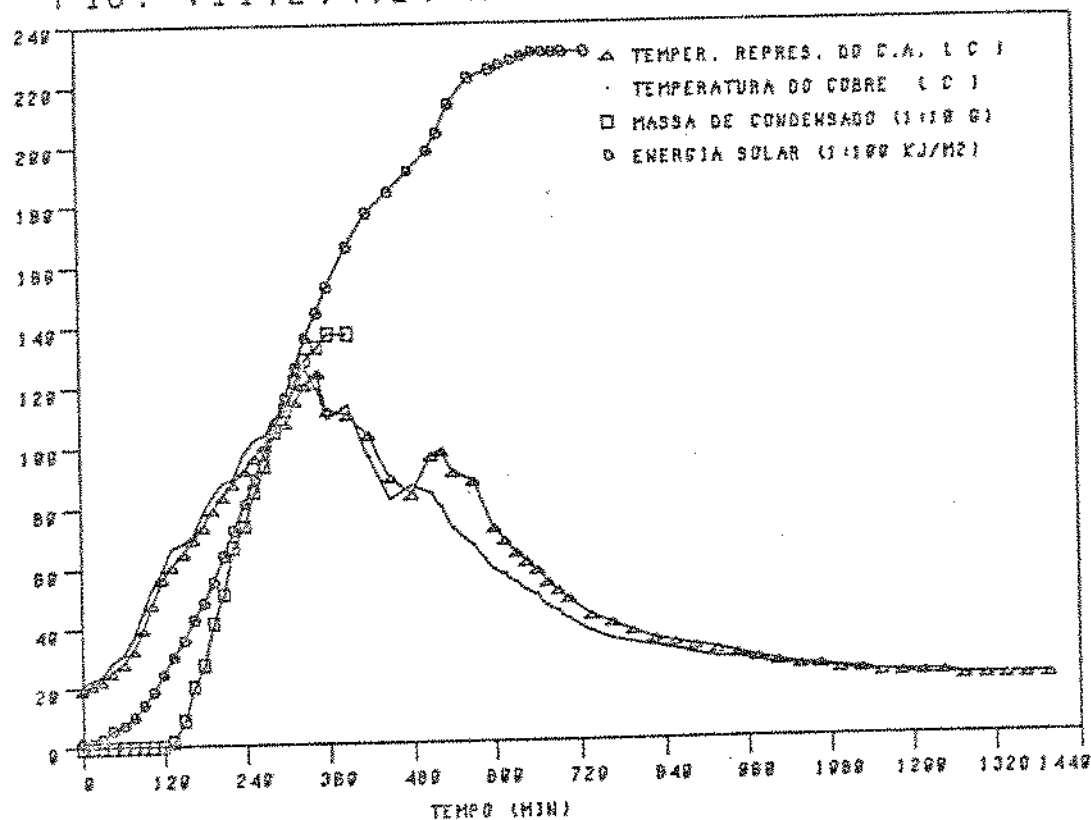
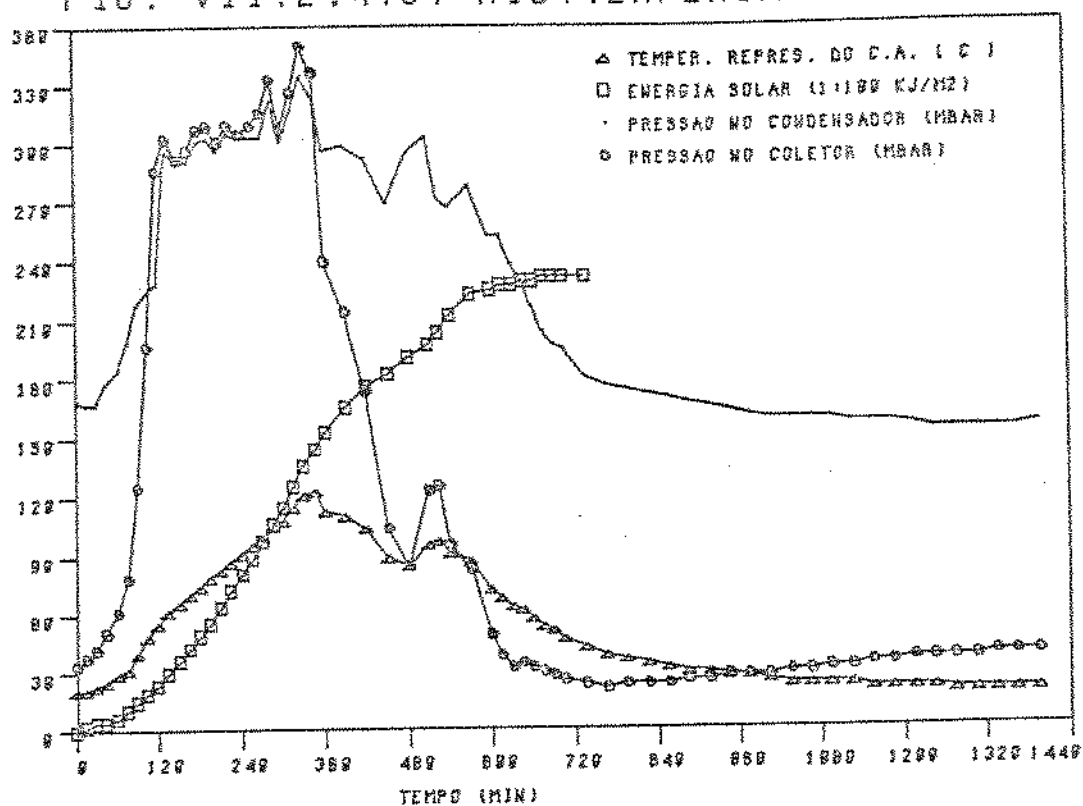


FIG. VII.2.4.C. HIST. EXPERIM. DO CICLO NO:52



V I I . 3 . HISTORICO COMPARATIVO DE T E P
EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA O
CONDENSADOR

FIG. VII.3.1. HIST. DO CICLO EXPERIM. NO:31

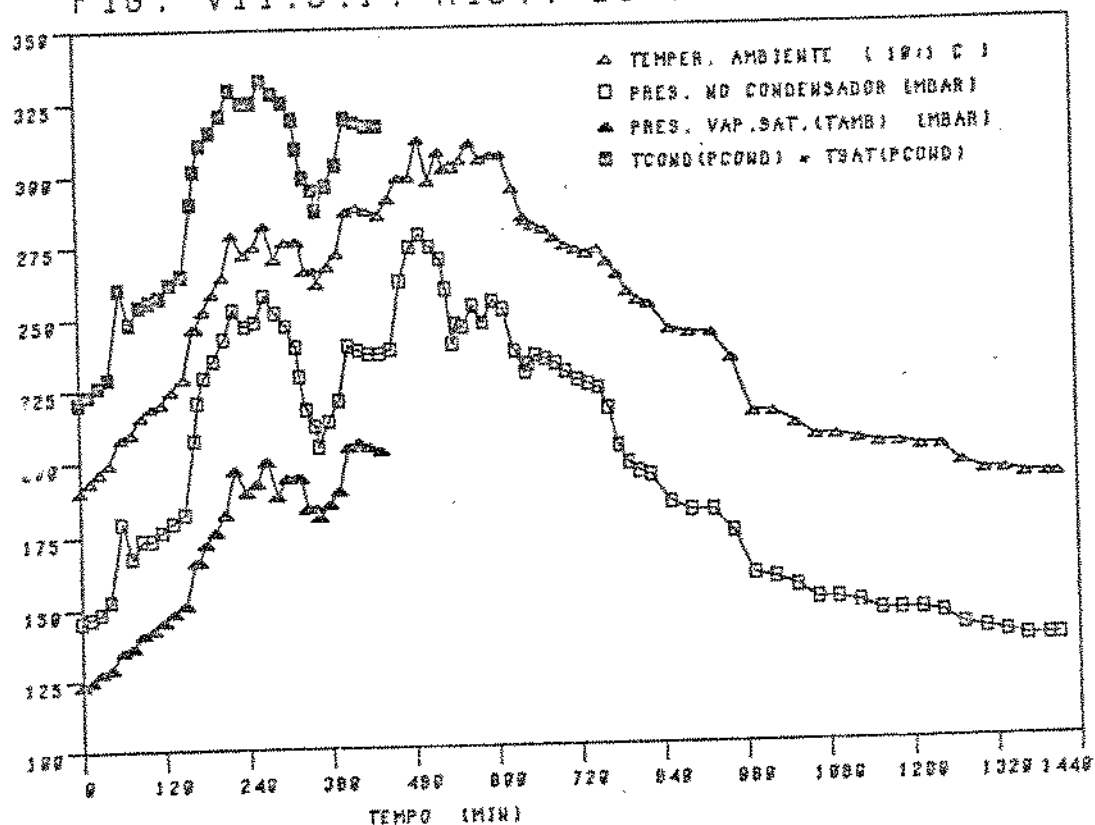


FIG. VII.3.2. HIST. DO CICLO EXPERIM. NO:32

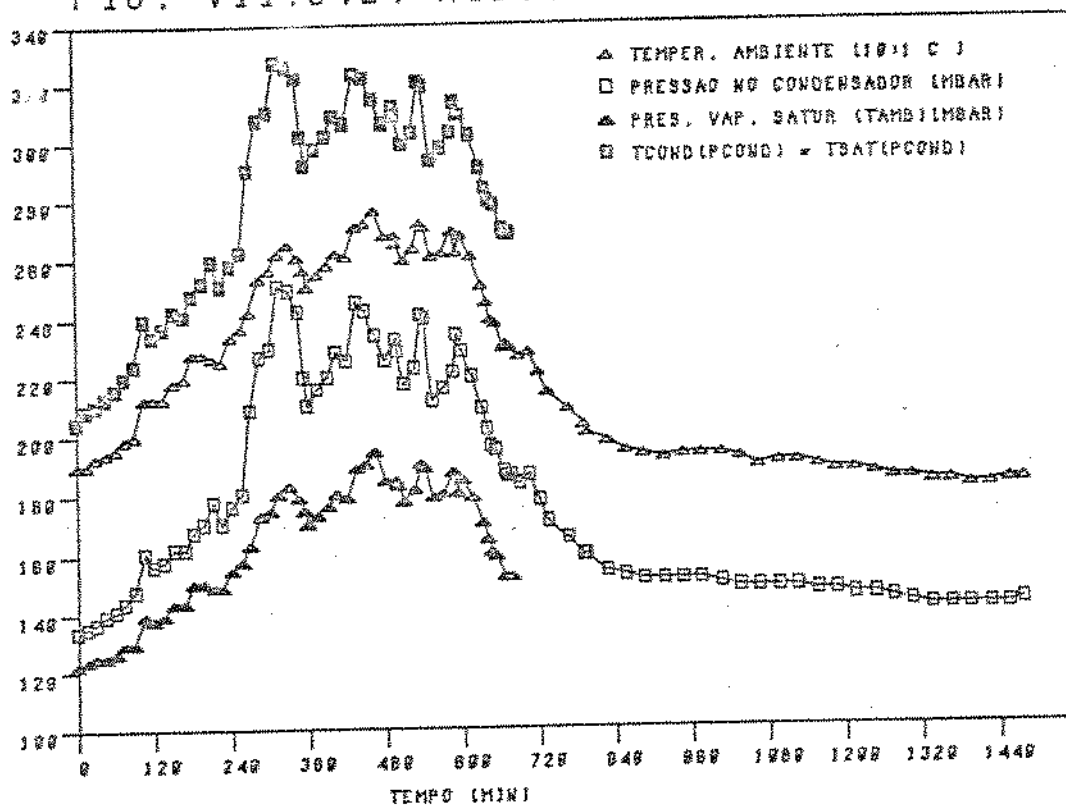


FIG. VII.3.3. HIST. DO CICLO EXPERIM. NO:47

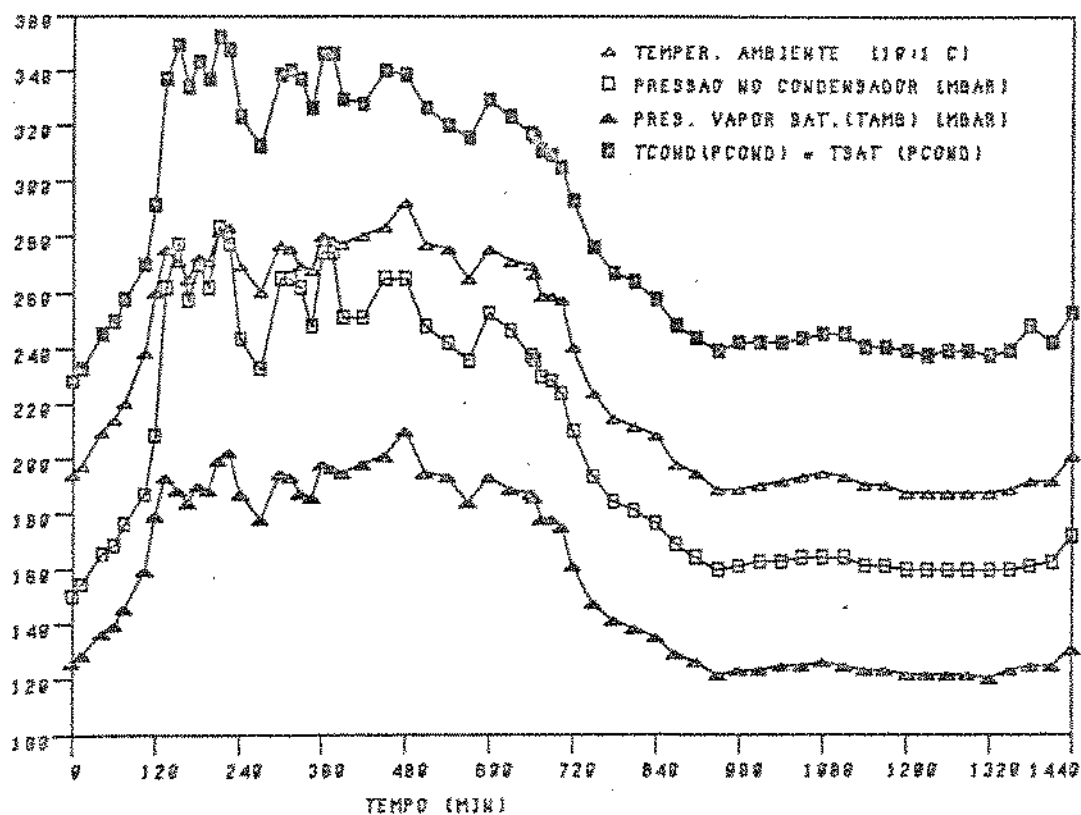
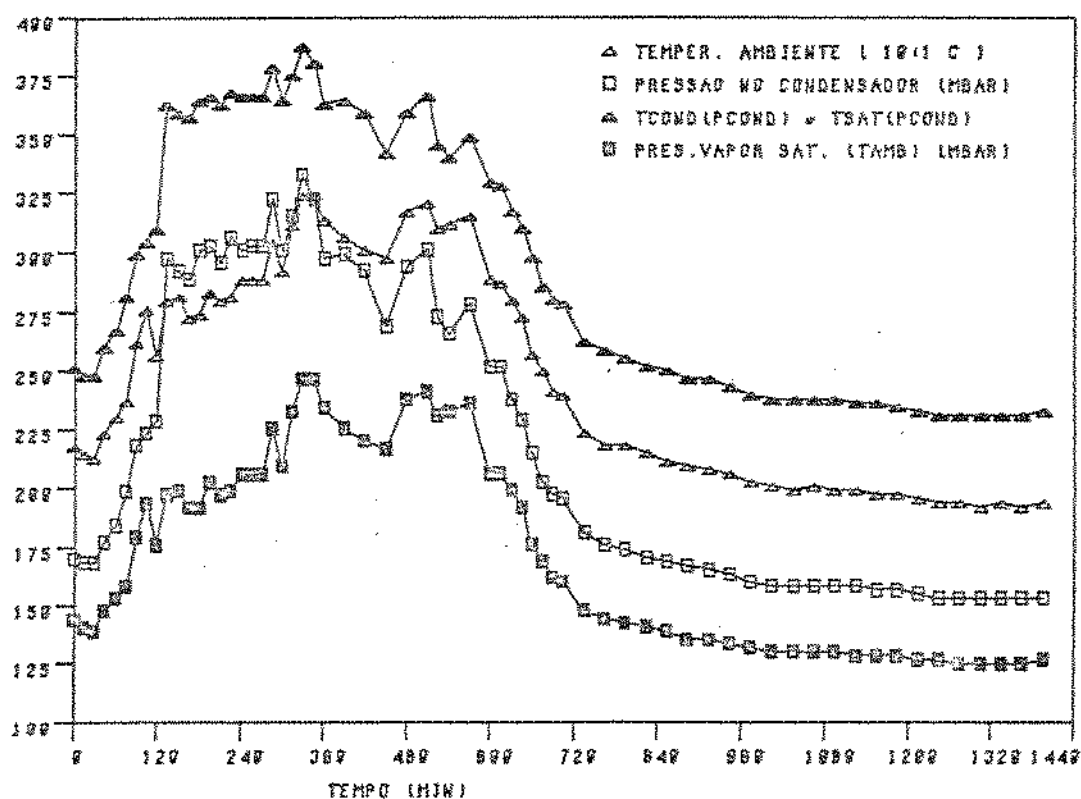


FIG. VII.3.4. HIST. CICLO EXPERM. NO:52



VII. 4. CICLOS EXPERIMENTAIS

FIG. VII.4.1. CICLO EXPERIMENTAL NO: 31

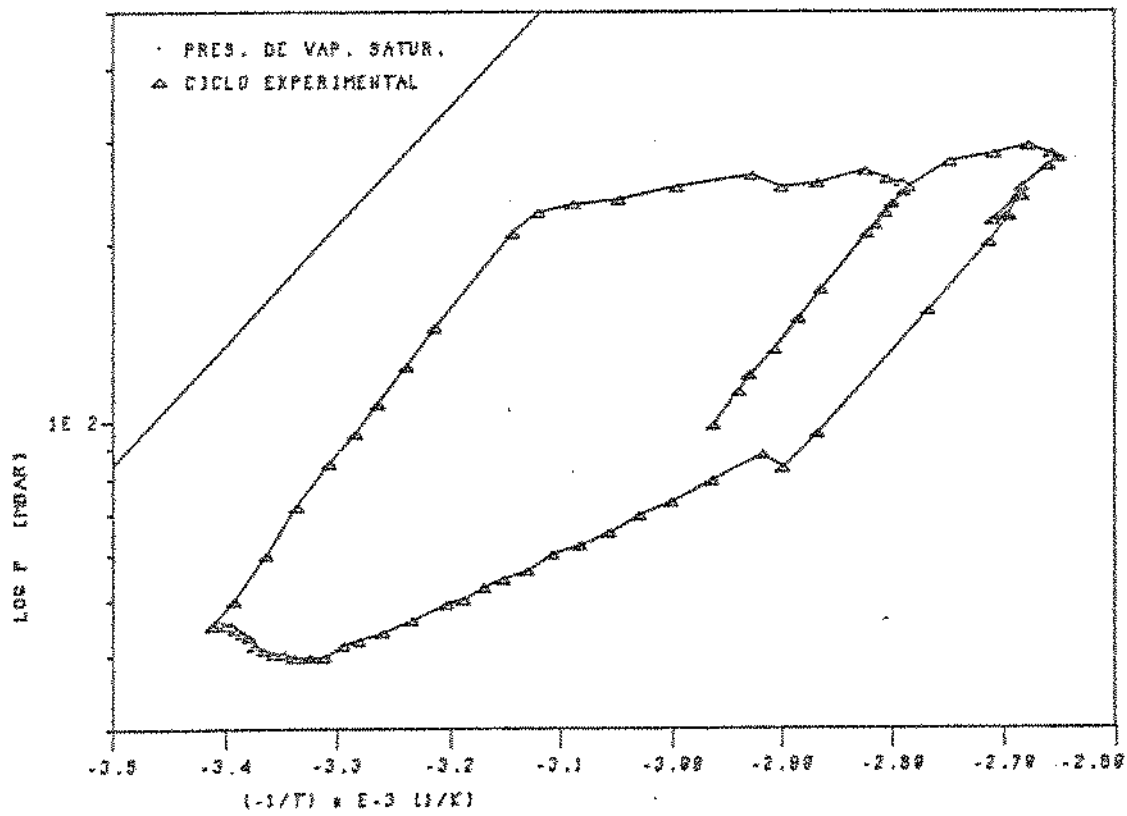


FIG. VII.4.2. CICLO EXPERIMENTAL NO: 32

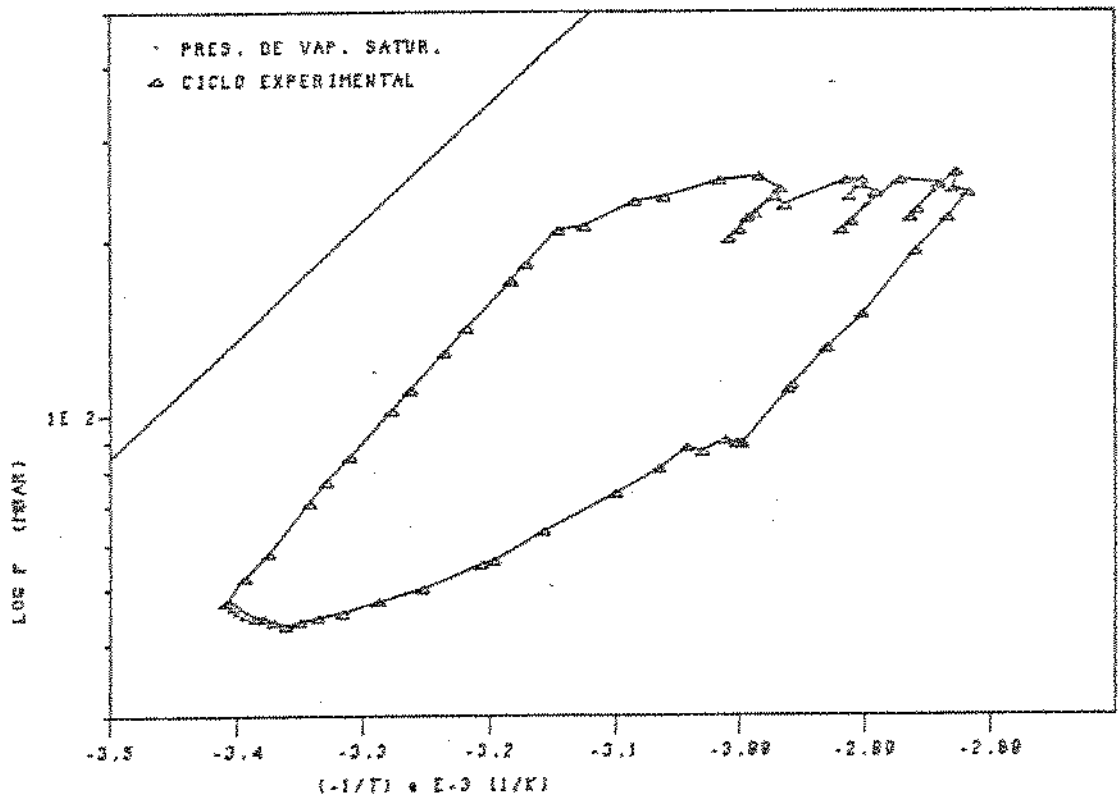


FIG. VII.4.3. CICLO EXPERIMENTAL NO: 47

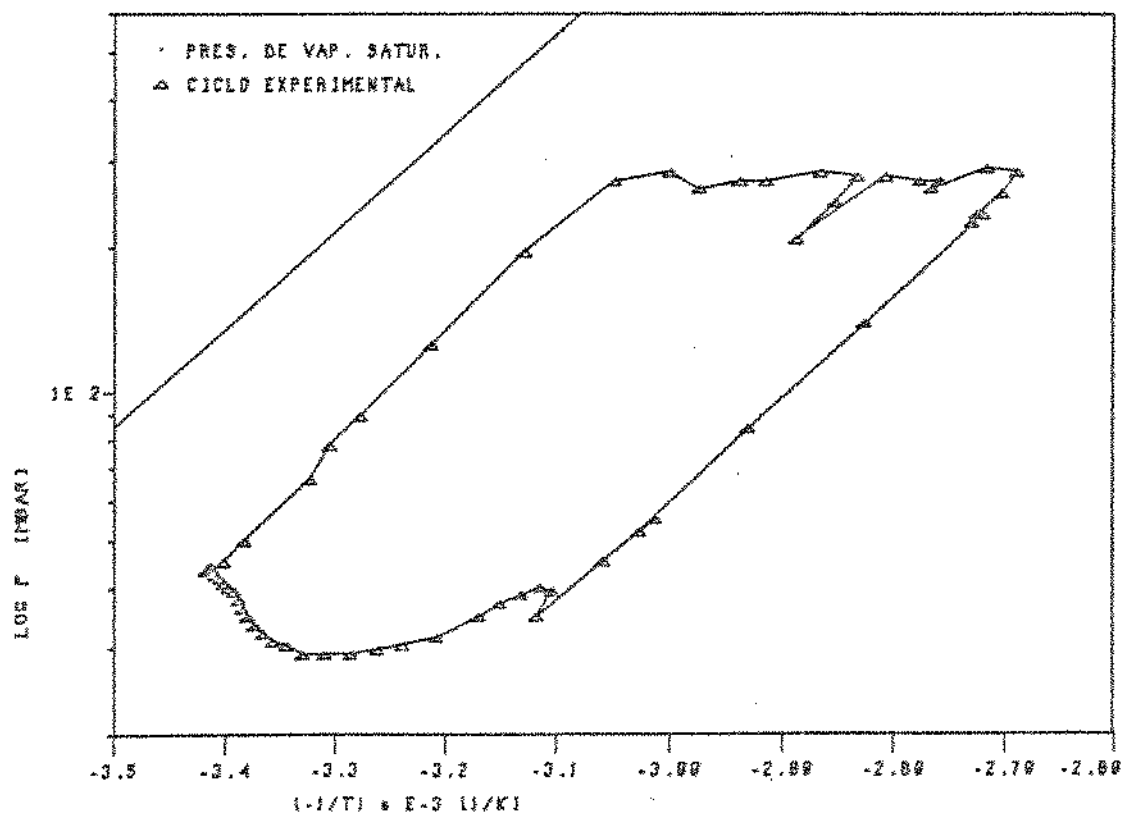
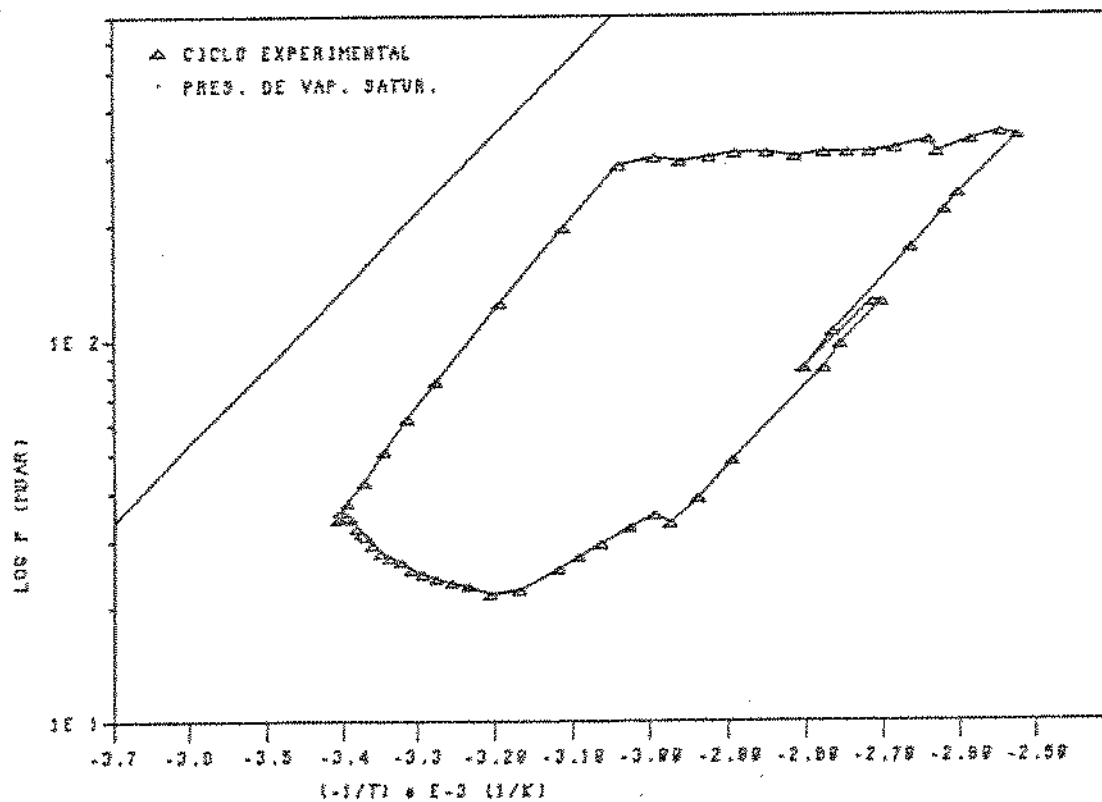


FIG. VII.4.4. CICLO EXPERIMENTAL NO: 52



V I I . 5 . HISTORICOS RADIAIS E AXIAIS
NO TUBO DO COLETOR.

FIG. VII.5.1. DIFER. DE TEMP. RADIAIS

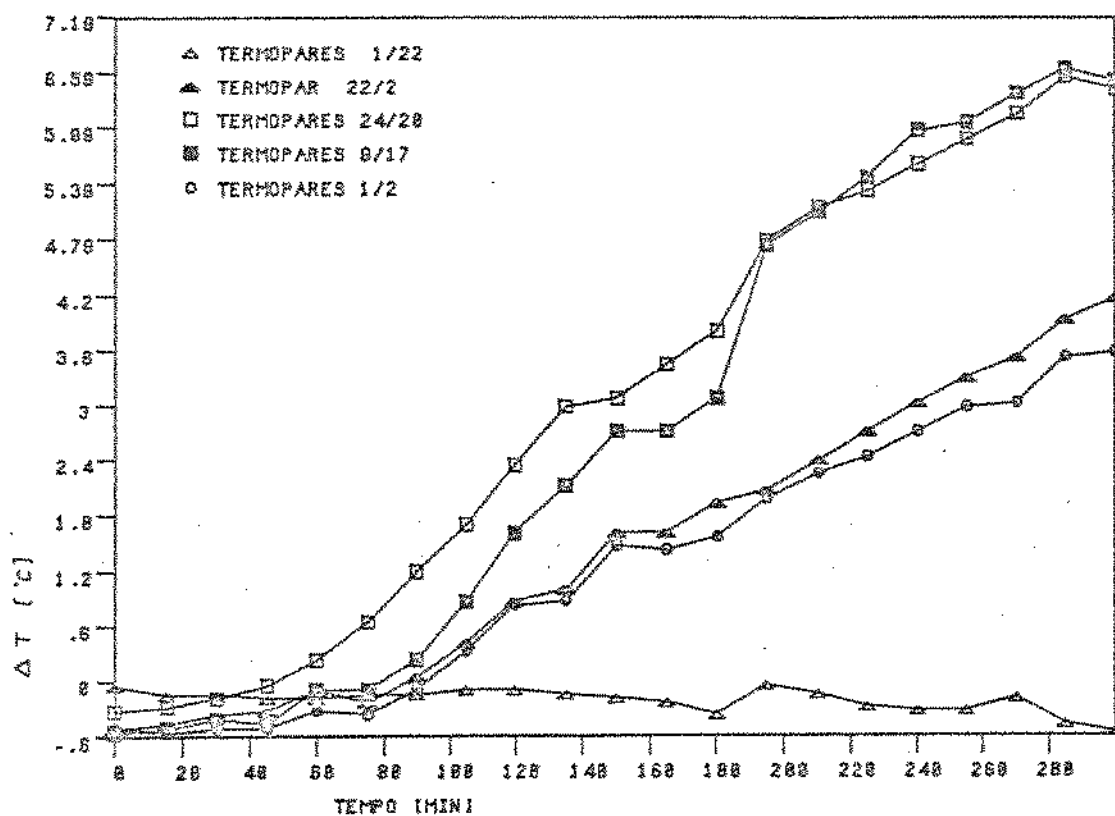


FIG. VII.5.2. DIFER. DE TEMP. AXIAIS

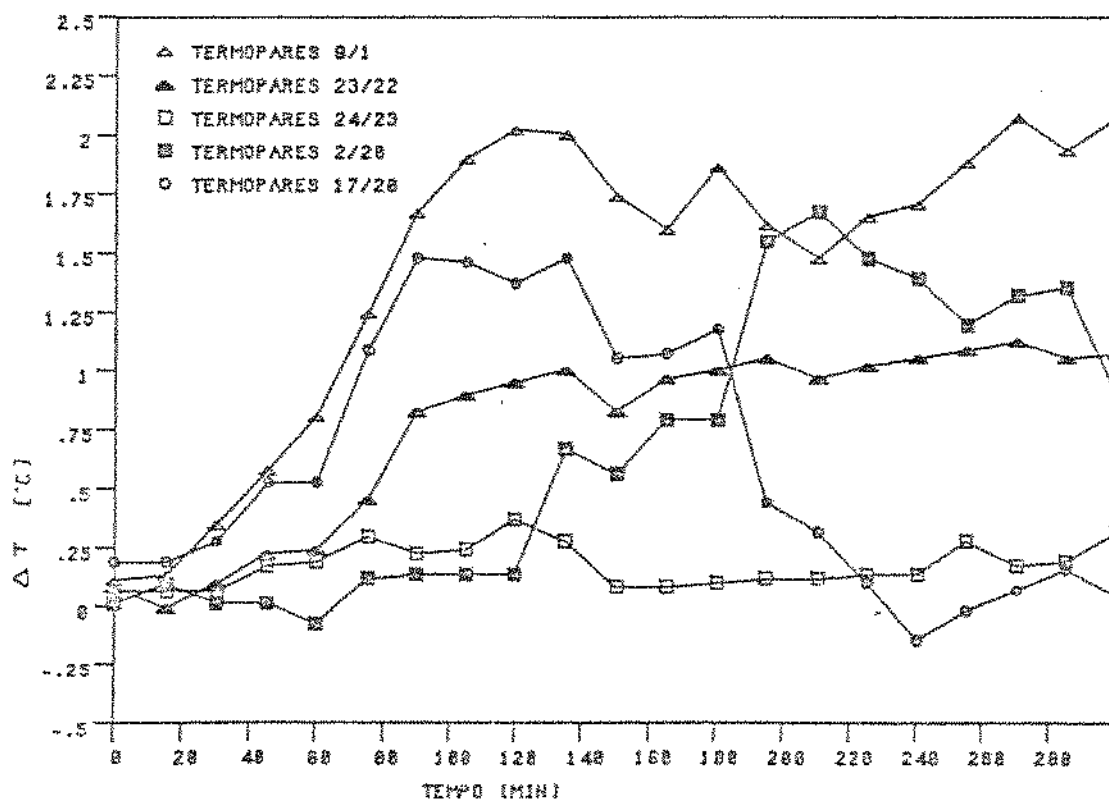


FIG. VII.5.3 - HISTÓRICO DAS TEMP. PONTUAIS E MÉDIA DO CICLO 47

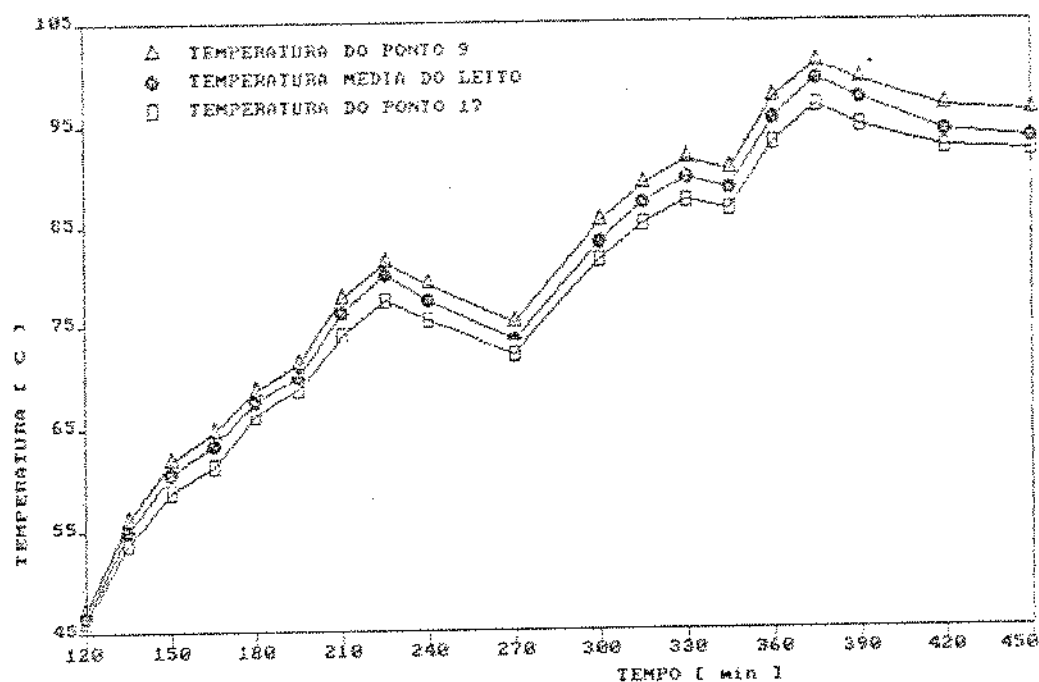


FIG. VII.5.4. HISTÓRICO DA DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS MASSAS DOS PONTOS 9 E 17 COM A MASSA A TEMPERATURA REPRESENTATIVA

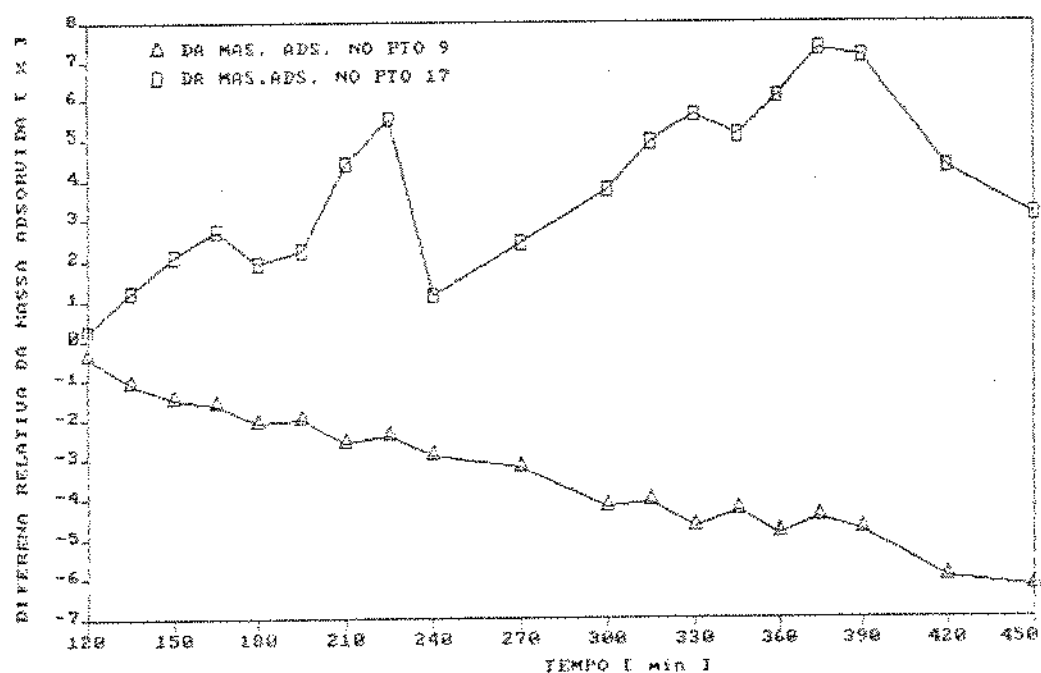


FIG. VII.5,5. TEMP. AXIAIS QTO POSIÇÃO

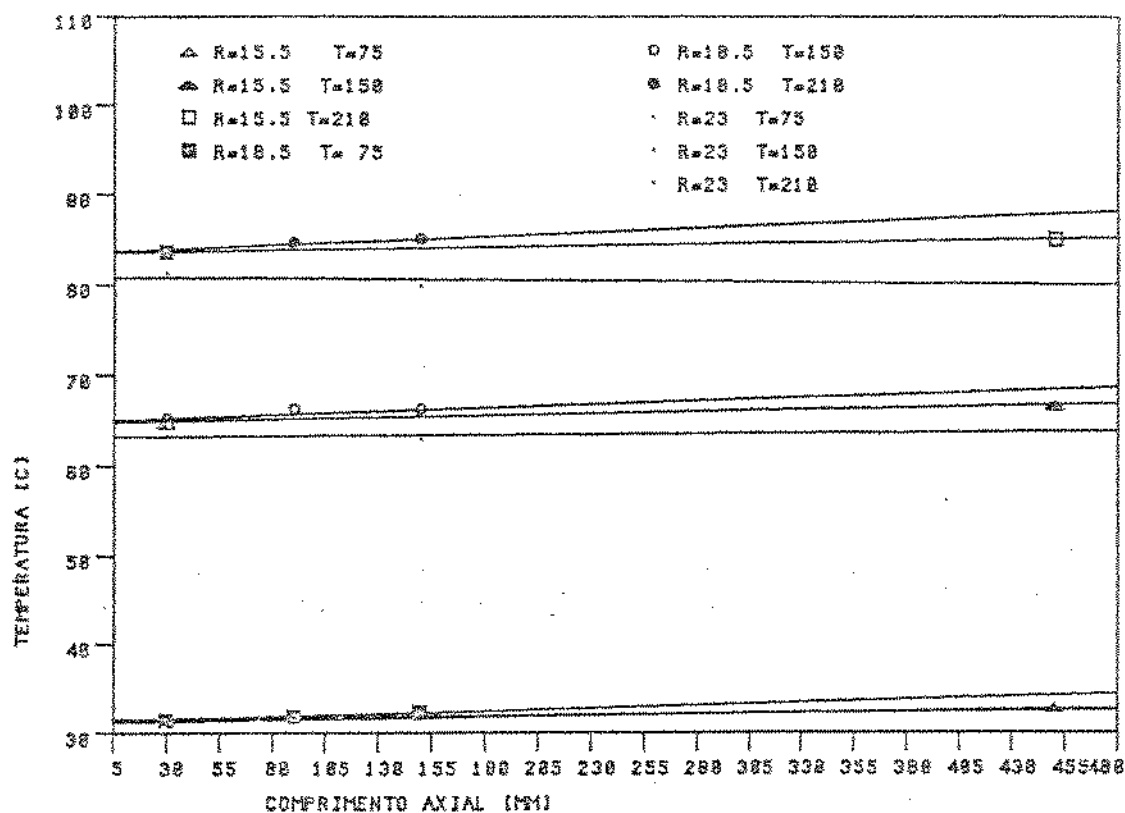


FIG. VII.5.6. TEMP. RADIAIS COM POSIÇÃO

