



VICENTE MOREIRA RODRIGUES

Simulação computacional de um sistema de refrigeração de adsorção acionado por gases quentes de exaustão

87/2013

**CAMPINAS
2013**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

VICENTE MOREIRA RODRIGUES

**Simulação computacional de um sistema de
refrigeração de adsorção acionado por gases
quentes de exaustão**

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Figueiredo

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de
Térmica e Fluidos .

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO(A)
ALUNO(A).....*Vicente Moreira Rodrigues*.....
....., E ORIENTADA PELO(A)
PROF(A)-DR(A)....*José Ricardo Figueiredo*.....

ASSINATURA DO(A) ORIENTADOR(A)

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R618s Rodrigues, Vicente Moreira, 1973-
Simulação computacional de um sistema de refrigeração de adsorção
acionado por gases quentes de exaustão / Vicente Moreira Rodrigues. –
Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: José Ricardo Figueiredo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Mecânica.

1. Adsorção. 2. Refrigeração. 3. Energia. 4. Modelos numéricos. 5. Simulação.
I. Figueiredo, José Ricardo, 1953-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Computational simulation of an adsorption refrigeration system driven
by hot exhaust gases

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Refrigeration

Energy

Numerical model

Simulation

Área de concentração: Térmica e Fluídos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

José Ricardo Figueiredo [Orientador]

Rogério Gonçalves dos Santos

Rogério Gomes de Oliveira

Data de defesa: 08-08-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

**Simulação computacional de um sistema de
refrigeração de adsorção acionado por gases
quentes de exaustão**

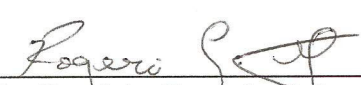
Autor: VICENTE MOREIRA RODRIGUES

Orientador: PROF. DR. JOSÉ RICARDO FIGUEIREDO

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. José Ricardo Figueiredo, Presidente
UNICAMP/FEM



Prof. Dr. Rogério Gonçalves dos Santos
UNICAMP/FEM



Prof. Dr. Rogério Gomes de Oliveira
UFSC/ARARANGUÁ

Campinas, 08 de agosto de 2013.

Dedico este trabalho à minha esposa Eliane e a meus filhos José Luís e Helena que crescem longe do pai.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido realizado sem a colaboração de diversas pessoas e instituições às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais Luiz (in memorian) e Benedita, pelo crédito e confiança que sempre me deram.

A minha esposa Eliane, por tudo o que é e faz por nossa família;

Ao meu tio Pedro pelo apoio dado no começo de minha trajetória profissional;

Ao meu tio e padrinho Aristeu, pela guarita e por estar desde sempre fazendo mais pelos outros que por ele próprio;

Ao arquiteto Márcio Mazza pela oportunidade que me deu, ajudando a viabilizar esta empreitada;

Ao professor Figueiredo, que como um São Pedro, me abriu novamente as portas do mundo acadêmico, e como orientador contribuiu de forma determinante para a realização deste trabalho, sem sua colaboração muito do que aqui está feito não seria possível;

Ao amigo e colega de pesquisa Rodolfo, suas contribuições científicas e editoriais foram de grande auxílio neste trabalho;

À CAPES pelo financiamento de parte da pesquisa.

“Um navio está seguro no porto, mas não é para isso
que navios são construídos”

John Augustus Shedd

Resumo

Foi elaborado um modelo com simulação computacional de um sistema de refrigeração por adsorção, acionado por rejeito de calor oriundo de processos industriais, no caso, especificamente, proveniente de um protótipo pré-comercial existente de um equipamento gerador de eletricidade por célula combustível à hidrogênio produzido via reforma de etanol.

Inicialmente foi feita uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos da adsorção, os modelos com suas variantes e aplicações, em seguida foi apresentada uma discussão sobre ciclos de refrigeração por adsorção e o balanço energético com base na primeira lei da termodinâmica.

Com base nas referências bibliográficas, primeiro foi idealizado um equipamento um composto por dois reatores operando fora de fase, evaporador, condensador e válvulas para operação do sistema. Em seguida a este equipamento, foram agregados um recuperador de calor e acessórios na corrente de gases quentes e um reservatório de água gelada.

Para todo o conjunto, foi elaborado um modelo matemático para simular numericamente a operação do equipamento, a qual é realizada por meio de rotinas computacionais elaboradas em Matlab®.

O modelo em um primeiro momento foi validado com dados experimentais e numéricos obtidos na literatura para condições de operação que se aproximam da proposta do presente trabalho. Em seguida com o sistema completo, foram feitas simulações com dois pares adsorvente/adsorvato distintos, primeiro na forma de resfriamento por batelada e em seguida submetendo o sistema a várias de cargas térmicas contínuas.

Os resultados das simulações mostram que cada par adsorvente/adsorvato requer uma faixa de temperatura específica, sendo que dentre os pares estudados, o melhor aproveitamento da energia disponível dá-se com o par Sílica-gel/água.

Palavras Chave: adsorção, refrigeração, energia, modelo numérico, simulação

Abstract

This work proposes a computational simulation model of an adsorption cooling system driven by waste heat from industrial processes, in particular from an existent pre-commercial prototype of an integrated ethanol reformer fuel cell system.

Firstly, a literature review was carried out on adsorption mechanisms, their models and applications. Secondly, adsorption cooling cycles and energy balance from the first law of thermodynamics are discussed.

Based on the literature review, an adsorption cooling system was modeled with two adsorbers working out of phase, an evaporator, a condenser and valves. The model was validated vis-à-vis experimental and numerical data from the literature. Subsequently a heat recover for the hot exhaust gases and a cold water reservoir were incorporated. In the model numerical simulations were carried out for two working pairs (silica gel/water and zeolite 13X/water) considering either batch cooling or steady heat load. For the whole equipment set, the mathematical model was numerically simulated on Matlab®.

The results show that each working pair requires an specific temperature range for proper operation and the silica-gel/water working pair resulted in the best use of the available waste heat.

Keywords: adsorption, refrigeration, energy, numerical model, simulation

Lista de ilustrações

Figura 2.1: Silica-gel.....	6
Figura 2.2 : Alumina ativada	7
Figura 2.3: Carvão ativado	8
Figura 2.4: Fibra de carbono ativado	9
Figura 2.5: Zeolita 13X	10
Figura 2.6: Representações do equilíbrio na adsorção Isotermas (I), Isobaras (II) e Isósteras (III)...	17
Figura 2.7: Principais tipos de Isotermas conforme IUPAC (1985)	17
Figura 2.8: Diagrama da Isoterma de Langmuir para duas temperaturas T1 e T2	22
Figura 2.9 : Esquema de superfície heterogênea: macroporos para adsorção primária (pa), microporos para adsorção secundária (qa), fase fluida (f)	23
Figura 3.1 : Diagrama esquemático para ciclo simples de adsorção com 01 reator	29
Figura 3.2: Diagrama pressão x Temperatura de um ciclo ideal de refrigeração por adsorção	30
Figura 4.1: Diagrama representando ciclo de adsorção com dois reatores	33
Figura 4.2: Diagrama ideal P x T mostrando dois reatores operando fora de fase simultaneamente ..	34
Figura 4.3: Diagrama representando o balanço energético do reator	36
Figura 4.4: Diagrama do sistema com recuperador e reservatório para água gelada	44
Figura 4.5: Diagrama expondo o processo de adsorção e resfriamento da água gelada	45
Figura 4.6: Diagrama expondo recuperador e circuito de aquecimento da água e do reator	47
Figura 5.1: Comparativo entre modelo, simulação e experimento de CHO e KIM (1992), reator 01	51
Figura 5.2 : Comparativo entre modelo, simulação e experimento de CHO e KIM (1992), reator 02	52
Figura 5.3 Comparativo entre modelo, modelo e experimento de SOON-HAENG e KIM (1992), perfil de temperaturas.....	54
Figura 5.4 : Salto na curva do resfriamento	55
Figura 5.5: Salto na curva de aquecimento	55
Figura 5.6: Curvas pressão x temperatura do reator 01 em resfriamento por batelada de 1 m ³ de água	61
Figura 5.7: Curvas pressão x temperatura do reator 02 em resfriamento por batelada de 1 m ³ de água	62
Figura 5.8: Simulação de resfriamento por batelada	63
Figura 5.9 : Curvas pressão x temperatura do reator 01, 40 ciclos com carga térmica	65
Figura 5.10: Curvas pressão x temperatura do reator 02, 40 ciclos com carga térmica	66
Figura 5.11: Curvas de Temperatura nos reatores x tempo, 1º ciclo	66
Figura 5.12: Curvas T x t, reator 01, água quente, água arrefecimento, condensador, evaporador, água gelada e gás quente (21º ciclo)	67
Figura 5.13: Curvas P x t para reatores 01 e 02, 21º ciclo	68
Figura 5.14: Curvas pressão x temperatura do reator 01, 40 ciclos com carga térmica	70
Figura 5.15: Variação da temperatura da água gelada em função da variação da carga térmica	71
Figura 5.16: Amplitude da variação da temperatura da água gelada em função da carga térmica	71
Figura 5.17 : Variação do tempo de ciclo em função da carga térmica	72
Figura 5.18 : Variação do tempo de ciclo em função da carga térmica, após atingida a estabilidade do sistema	73

Figura 5.19: Pressão x tempo do reator 01 em resfriamento por batelada de 1m^3 de água	75
Figura 5.20 : Pressão x tempo do reator 01 em resfriamento por batelada de 1m^3 de água	76
Figura 5.21: Simulação de resfriamento por batelada.....	76
Figura 5.22: Comparativo entre tempos de resfriamento para batelada	79
Figura 5.23: Diagrama Pressão x Temperatura, reator 01 com zeolita.....	81
Figura 5.24: Diagrama Pressão x Temperatura, reator 02 com zeolita.....	81
Figura 5.25: Curva T x t, reator 01, água quente, água arrefecimento, condensador, evaporador, água gelada e gás quente (169º ciclo)	82
Figura 5.26: Curva P x t para reatores 01 e 02, 169º ciclo.....	82
Figura 5.27: Comparativo tempo x temperatura x carga térmica entre reatores com Zeolita e Silica-gel com $T_{ge}=363\text{K}$	84
Figura 5.28: Variação da velocidade de resfriamento da água gelada em função da temperatura de gás quente (1TR) no leito com Zeolita 13X	85
Figura 5.29: Evolução da temperatura de água gelada em função da temperatura de gás quente e da carga térmica, leito com Zeolita 13X.....	86
Figura 5.30: Comparativo tempo x temperatura x carga térmica entre reatores com Zeolita e Silica-gel para $T_{ge}= 413,15\text{K}$ (140°C)	86

Lista de ilustrações do Apêndice B

Figura B.1: Detalhe do recuperador de calor.....	106
--	-----

Lista de ilustrações do Apêndice E

Figura E. 1: Fluxograma do programa de simulação numérica do sistema de adsorção	127
Figura E. 2: Fluxograma da subrotina de cálculo das isósteras	128
Figura E. 3 : Fluxograma da sub-rotina para cálculo da etapa de adsorção-desorção.	129

Lista de Tabelas

Tabela 2-1: Comparativo entre adsorção física e adsorção química.....	4
Tabela 2-2: Comparativo entre as propriedades dos adsorventes físicos.....	11
Tabela 2-3: Tipos de isoterma	18
Tabela 4-1: Sequencia lógica para operação do sistema	34
Tabela 4-2 Parâmetros da equação de Antoine	40
Tabela 4-3: Parâmetros da equação D-A para o par Zeolita13X / Água	41
Tabela 4-4 : Parâmetros da equação Freundlich para o par Silica-gel / Água	41
Tabela 5-1:Dados de entrada e constantes usados para simulação de validação.....	50
Tabela 5-2 : Balanço energético do sistema	56
Tabela 5-3 : Comparativo da diferença média (%) entre os dados numéricos, referência $h=0,005s$..	57
Tabela 5-4: Vazão e propriedades físicas do gás quente.....	59
Tabela 5-5: Valores iniciais da simulação com recuperador e reservatório	59
Tabela 5-6: Características do reservatório de água gelada	60
Tabela 5-7: Características do recuperador de calor.....	60
Tabela 5-8: Propriedades físicas dos materiais construtivos do recuperador e do reservatório	60
Tabela 5-9: Balanço energético (batelada)	63
Tabela 5-10: Cargas Térmicas utilizadas na simulação	64
Tabela 5-11: Balanço energético para sistema funcionando com carga térmica de 1,1 TR (3,87 kW)	69
Tabela 5-12: Parâmetros, propriedades e dados de entrada do sistema	74
Tabela 5-13: Balanço energético sem carga térmica	77
Tabela 5-14: Diferenças entre concentrações das isósteras de aquecimento e resfriamento para sílica- gel.....	77
Tabela 5-15: Diferenças entre concentrações das isósteras de aquecimento e resfriamento para zeolita	78
Tabela 5-16: Cargas Térmicas utilizadas na simulação	80
Tabela 5-17: Balanço energético para sistema funcionando com carga térmica de 0,8 TR (2,81 kW)	83
Tabela 5-18: Evolução das temperaturas de gás quente, de reator e massa de refrigerante circulante	87

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

A	- Trabalho molar (equação de Dubinin) [kJ/mol]
A	- Parâmetro da equação de Antoine
A _i	- Área (onde i=subscrito relativo ao componente) [m ²]
B	- Parâmetro da equação de Antoine
b	- Parâmetro de Langmuir
C	- Parâmetro da equação de Antoine
C _p	- Calor específico [J/kg.K]
D	- Parâmetro da equação de Dubinin
G	- Função de Gibbs
h	- Entalpia [J/kg]
h	- passo de tempo [s]
k	- Condutividade térmica [J/kg.K]
K _B	- Parâmetro BET
L	- calor latente [J/kg]
M	- Massa molar [kg/kmol]
$\dot{m}$	- Vazão mássica [kg/s]
m^s	- Massa de adsorvente [kg]
m	- massa de gás adsorvato [kg]
n	- Expoente da equação de Dubinin
N	- Expoente da equação de Suzuki/Freundlich
n	- número de moles
P	- Pressão [Pa]
Q	- Calor (J)
q _i	- Concentração no reator (i=1,2...) (kg _{adsorvato} /kg _{adsorvente})
$\dot{Q}_{st}$	- calor isostérico de adsorção [J/kg]
$\dot{Q}$	- Taxa de transferência de calor [W]

R	- Constante dos gases [kJ/kg.K]
S	- Entropia [J/K]
T	- Temperatura [K]
t	- Tempo [s]
U	- coeficiente global de transmissão de calor
U	- energia interna [J]
u	- energia interna específica [J/kg]
V	- Volume [m ³]
v^*	- volume molar [m ³ /mol]
W	- massa [kg]
x	- Fração molar no adsorvato
y	- Fração molar na fase gasosa

Letras Gregas

ε	- efetividade
$\emptyset$	- primeira derivada (método de Euler)
α	- Parâmetro característico do material adsorvente (Eq. Dubinin)
Δ	- diferença ou intervalo de uma grandeza
μ_j	- viscosidade dinâmica (j= g, ge, w,...) [N.s/m ²]
Π	- Pressão de espalhamento [N/m]
ρ	- Densidade [kg/m ³]
μ	- Potencial químico [J/kg]

Subscritos

∞	- Referente a máxima quantidade possível de determinada grandeza
a	- adsorption phase (fase de adsorção)
ads	- adsorção
ai	- Referente aos reatores (i=1,2)
ai	- leito adsorvente (i=1,2)
alt	- aleta

am	- reator (referente à massa metálica)
amb	- ambiente
as	- calor sensível de resfriamento do leito adsorvente
b	- relativo a área da base da aleta no recuperador
c	- condensação
cc	- carcaça externa do recuperador de calor
chw	- água gelada
cw	- água de resfriamento
d	- desorption phase (fase de desorção)
des	- desorption heat (calor de desorção)
e	- evaporação
e	- entrada
em	- evaporador (referente a massa metálica)
eps	- EPS (isopor [®])
ge	- gás de entrada (referente ao recuperador de calor)
hw	- Água quente
i	- Índice numérico i=1,2,3....
ic	- isosteric cooling (resfriamento isostérico)
ih	- Isosteric heat (aquecimento isostérico)
le	- líquido entrada
ls	- líquido saída
m	- média
o	- inicial ou referência
r	- relativa
rec	- recuperador
ref	- Referência
res	- Reservatório
s	- saída
sati	- saturação (i=1,2)
sd	- calor sensível do leito adsorvente
st	- Referente a isostérico
sve	- calor sensível para elevar temperatura do vapor até temperatura do leito

tb	- tubo
v	- vaporização/vapor
w	- Água
z	- adsorvente

Abreviações

AISI	- American Iron and Steel Institute
B0i	- Bomba (i=1,2,3...)
BET	- Brunauer, Emmet e Teller
CFC	- Cloro-Fluor-Carbono
COP	- coefficient of performance (coeficiente de performance)
EPS	- Expanded poly styrene (poliestireno expandido)
HCFC	- Hidrogênio-Cloro-Fluor-Carbono
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
MBi	- Motor de bomba (i=1,2,3...)
R0i	- Reator (i=1,2)
tACC	- tempo total acumulado (min)
tCIC	- tempo de ciclo (min)
TR	- Tonelada de refrigeração, equivale a 3,52 kW
V0i	- Válvula (i=1,2,3,...)
VCi	- Volume de controle (i=1,2)
Vr0i	- Válvula de retenção (i=1,2,3...)

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Conceito e Descrição da Adsorção	3
2.2	Adsorventes	5
2.2.1	Classificação dos adsorventes quanto a sua forma/estrutura	5
2.2.2	Adsorventes Físicos:	6
2.2.3	Adsorventes químicos	13
2.3	Modelos de equilíbrio gás-adsorvato:	16
2.3.1	Modelo de Gibbs:	19
2.3.2	Modelo de Langmuir :	21
2.3.3	Modelo de Freundlich-Ostwald-Boedeker	24
2.3.4	Modelo de Toth	24
2.3.5	Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	25
2.3.6	Modelo de Dubinin-Polanyi-Radushkevich-Astakhov	25
3	Refrigeração por Adsorção	28
4	Desenvolvimento do modelo	33
4.1	Descrição do funcionamento do sistema:	34
4.2	Modelamento matemático:	36
4.3	Modelamento com recuperador de calor e reservatório de água gelada agregados:	44
4.3.1	Modelamento para o resfriamento da água gelada	45
4.3.2	Modelamento para o aquecimento dos reatores com recuperador de calor	47
4.4	Desenvolvimento do modelo computacional	49
5	Resultados e discussões	50
5.1	Validação do modelo:	50
5.1.1	Avaliação da variação dos resultados conforme o passo de tempo h:	57
5.2	Modelo com recuperador de calor e reservatório de água gelada:	58
5.2.1	Parâmetros , propriedades e dados de entrada:.....	59
5.2.2	Características (Dados e parâmetros) do recuperador de calor e do reservatório de água gelada: 60	
5.2.3	Simulação por batelada :	61
5.2.4	Simulações com carga térmica contínua:	64

5.3	Simulações com par Zeolita/água:	74
5.3.1	Simulações por batelada:.....	75
5.3.2	Simulações com carga térmica contínua:	80
6	Conclusões e sugestões para novos trabalhos:	88
6.1	Sugestões para novos trabalhos	90
	Referências bibliográficas:	91
	Apêndice A – Rearranjo algébrico das equações diferenciais.....	94
	Apêndice B - Dedução das equações para o recuperador de calor	106
	Apêndice C – Dedução de dq/dt	118
	Apêndice D - Dedução da equação para o par Silica-gel/água.....	125
	Apêndice E – Fluxogramas computacionais	127

1 Introdução

Proporcionar ambientes refrigerados, seja para fins de conforto ou conservação de gêneros perecíveis, é uma das conquistas da modernidade, ao lado da energia elétrica.

Paradoxalmente, os sistemas de compressão a vapor, são grandes consumidores de energia elétrica, a despeito dos esforços de vários pesquisadores e instituições para aumento da eficiência energética dos mesmos.

Independente de estar comprovada ou não a relação entre consumo de energia e aquecimento global, ou ainda os efeitos nocivos dos CFC's e HCFC's na camada de ozônio, é importante a busca por alternativas energéticas mais eficientes, que consumam menos recursos naturais e possam propiciar avanços tecnológicos e melhorias na qualidade de vida.

No contexto de buscar formas diferentes de obter refrigeração, vem sendo propostos ao longo dos últimos 30 anos, os sistemas acionados pelo calor, principalmente absorção e adsorção, cuja motivação para o uso das fontes térmicas diretas, reside no fato de ser esta uma forma de energia menos nobre que o trabalho mecânico que aciona os ciclos de compressão a vapor, (STOECKER, 1985), trabalho este por sua vez, realizado por motores consumidores de energia elétrica.

SILVÉRIO (1999) na introdução de sua tese sobre um sistema de refrigeração por absorção água-amônia elenca as possibilidades e limitações dos equipamentos acionados por calor.

Há ainda o fato de haver uma variedade de fontes térmicas disponíveis, tais como aquecimento solar e o calor procedente de processos, neste último caso, vale lembrar ainda que em muitos casos a exemplo dos processos industriais, o calor necessariamente deve ser removido e depois rejeitado para o ambiente, caso contrário os equipamentos entram em colapso, compondo um quadro onde a energia térmica é desperdiçada.

A necessidade de temperaturas relativamente baixas para acionamento faz dos sistemas de refrigeração por adsorção um campo atraente de pesquisa, pois possibilita uma ampla gama de uso de fontes térmicas tais como aquecimento solar, retorno de condensado em linhas de vapor, rejeito de calor em processos industriais e uso em série com sistemas de absorção.

A compreensão do funcionamento de um sistema de refrigeração por adsorção é pré-requisito para o desenvolvimento de projetos de aplicação que resultem em equipamentos viáveis, sendo motivo do presente trabalho, o estudo deste sistema, através do desenvolvimento de um modelo e posterior simulação computacional. Por fim, este modelo computacional, apresentando boa concordância com resultados experimentais, é uma ferramenta de muita utilidade no projeto de equipamentos e aplicações, possibilitando a otimização no dimensionamento de componentes, e economia de recursos na construção.

No modelo formulado, um equipamento de refrigeração por adsorção é acionado pelo calor rejeitado por uma corrente de gases quentes provenientes da queima de gases de síntese. Estes gases por sua vez são gerados em um equipamento usado na produção de hidrogênio, realizada em um processo de reforma do etanol.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica onde são apresentados os mecanismos da adsorção, principais adsorventes e os modelos de equilíbrio gás-adsorvato.

No capítulo 3 é feita uma continuidade da revisão bibliográfica, descrevendo o funcionamento do ciclo de refrigeração simples e o balanço termodinâmico dos seus componentes.

No capítulo 4, iniciando o desenvolvimento do modelo proposto neste trabalho, é introduzido o ciclo operando com dois reatores simultaneamente, é explanada a operação do sistema, são apresentadas as equações de equilíbrio e o sistema de equações diferenciais que regem o funcionamento do modelo, e por fim os fluxogramas que resumem o programa desenvolvido em Matlab® para realizar a simulação do modelo.

No capítulo 5 de resultados e discussões, estão os dados referentes as características físicas dos componentes, os valores iniciais para as variáveis e os resultados obtidos. As simulações foram realizadas com os pares Sílica-Gel/Água e Zeolita 13X/Água, com dois tipos de abordagem em cada caso, a primeira como batelada, onde o sistema reduz a temperatura da água gelada vencendo somente as perdas térmicas no isolamento do reservatório, e uma segunda com o sistema submetido a várias cargas térmicas contínuas.

2 Revisão Bibliográfica

A adsorção pode ser definida como fenômeno onde as moléculas de um fluido aderem a uma superfície sólida denominada adsorvente. Já é conhecido há bastante tempo, conforme cita SUZUKI (1989), onde foram encontrados vestígios de um sistema de filtragem por carvão, datado do século XIII em um templo na cidade de Nara, Japão.

Atualmente, a adsorção vem sendo usada, como processo industrial, para separação, substituindo em muitos casos a destilação (RUTHVEN, 1984) com a vantagem relativa de consumir menos energia e também no combate e controle da poluição.

2.1 Conceito e Descrição da Adsorção

No fenômeno da adsorção ocorre um processo onde há grande adesão de moléculas de fluidos na superfície de certos sólidos, em função das forças intermoleculares entre adsorvente e adsorvato, há ainda a distinção entre adsorção física e adsorção química, esta última também conhecida como quimissorção (SMITH et al, 2007).

No sistema sólido-fluido (gás ou líquido) pode-se distinguir em três fases: fase sólida (adsorvente inerte), fase adsorvida (moléculas do fluido em contato aderentes ao sólido) e fase fluida, que vem a ser o gás ou líquido onde o adsorvente está imerso (JARIONIEC et al, 1988) .

KELLER & STAUDT (2005) adicionam ainda o conceito de adsortivo, definido como o gás ou líquido mais próximos à superfície sólida e que vão interagir com o adsorvente, tornando-se adsorvato quando as moléculas do fluido aderem ao sólido.

RUTHVEN (1984) compara e elenca as principais diferenças que podem ocorrer entre adsorção química e física, as quais estão resumidas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Comparativo entre adsorção física e adsorção química

Adsorção Física	Adsorção química
Calor de adsorção baixo, menor que 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação	Calor de adsorção alto, maior que 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação
Mono e multicamadas	Essencialmente monocamada
Não dissociação das espécies adsorvidas	Possibilidade de dissociação das espécies adsorvidas
Significante em temperaturas relativamente baixas	Pode ocorrer em uma larga faixa de temperaturas
Rápida, não ativada, reversível.	Lenta, ativada, irreversível.
Não há transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato	Ocorre transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato, quando ocorre a ligação química entre os mesmos

Fonte: RUTHVEN (1984).

Apesar da classificação descrita na Tabela 2-1, não ocorre na realidade uma distinção tão específica entre adsorção física e química, há todo um espectro intermediário entre os dois extremos (SMITH et al 2007).

A natureza e estrutura dos sólidos adsorventes influencia também fortemente o fenômeno da adsorção, conforme DUBININ (1966), o comportamento dos sólidos que apresentam estrutura de macroporos e mesoporos, difere daqueles que apresentam estrutura como microporos.

Microporos saturados completamente pelo adsorvato podem ser tratados como uma fase distinta da fase gasosa e da fase líquida (JARIONIEC et al, 1988).

2.2 Adsorventes

Adsorção é basicamente um fenômeno de superfície, causada pelas forças eletrostáticas e de van der Waals originadas da proximidade entre as moléculas de adsorventes e átomos dos adsorvatos (SUZUKI, 1989).

Para ter utilidade como adsorvente, o composto químico deve em primeiro lugar ter uma grande área específica, e para tanto sólidos porosos são os mais adequados, e neste caso, a forma e o tamanho dos poros também propiciam uma classificação, conforme descrito no item 2.2.1.

À polaridade de algumas superfícies corresponde uma afinidade com adsorvatos também polares, tais como H_2O , e são conhecidas como hidrofílicas. Por outro lado, superfícies apolares tem um comportamento conhecido como hidrofóbico, ou seja, não tem afinidade com a água, ou ainda as demais moléculas polares, no entanto apresentam afinidades com óleos e outros fluidos orgânicos.

Tal como o processo, os adsorventes também são divididos em físicos e químicos, para os quais é feita uma breve descrição nos itens 2.2.2 e 0, conforme WANG et. Al (2009), RUTHVEN (1984) e SUZUKI (1989).

2.2.1 Classificação dos adsorventes quanto a sua forma/estrutura

Adsorventes porosos do ponto de vista dimensional, são classificados como macroporos, mesoporos e microporos, lembrando que na maioria dos casos para uma mesma amostra não há exclusividade e sim a predominância de uma dimensão.

DUBININ (1966) estabelece como macroporos aqueles adsorventes que apresentam poros com raios na faixa de 100 à 200 nm, o que resulta em uma área específica na faixa de 500 à 2.000 m^2/kg . Na faixa de 15 à 100 nm, estão os poros de dimensão intermediária ou mesoporos, com área específica de 500.000 m^2/kg , e finalmente tem-se os microporos com raios entre 0,5 à 14 nm e área específica na ordem de 1.600.000 m^2/kg .

Conforme será visto nos itens subsequentes, estas formas determinam as abordagens para análise do mecanismo de adsorção.

2.2.2 Adsorventes Físicos:

2.2.2.1 Silica-Gel ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):

É uma malha rígida, contínua e amorfa de sílica coloidal, conectada por grãos muito pequenos de SiO_4 hidratado (Figura 2.1). A hidroxila (OH^+) é a responsável pelo mecanismo de adsorção (onde formam-se pontes de hidrogênio com moléculas polares), sua presença confere a superfície do adsorvente uma polaridade de modo que moléculas de água, alcoóis, fenóis, aminas e hidrocarbonetos não saturados, são adsorvidos preferencialmente à moléculas não polares.



Figura 2.1: Silica-gel

Fonte: www.indiamart.com , acesso em 15/07/2013

2.2.2.2 Alumina ativada :

Há vários óxidos de alumínio, denominados alumina (Al_2O_3), sendo a forma γ - Al_2O_3 produzida a partir da calcinação à 673 K da bohemita ($\gamma\text{-AlO OH}$) (PAGLIA, 2004) utilizada para adsorção (SUZUKI, 1989).

Tem uma superfície fortemente polar, na temperatura ambiente tem afinidade à H_2O semelhante à sílica gel, no entanto com menor capacidade de adsorção. Tal situação inverte-se em temperaturas mais elevadas (Figura 2.2).



Figura 2.2 : Alumina ativada

Fonte: <http://hqhgtl.en.made-in-china.com/productimage/bMoEwWOciqkF-2f0j00OvBaGIqKZeoT/China-Gamma-Alumina.html>, acesso em 19/07/2013

2.2.2.3 Carvão ativado:

O carvão ativado (Figura 2.3) é obtido através da decomposição térmica de vários materiais carbonáceos (turfa, petróleo, ossos, fibra de casca de coco), seguido pela ativação por vapor ou CO_2 a elevadas temperaturas (973 à 1373 K), onde o processo de ativação consiste basicamente na remoção de produtos de carbonização permanente e desse modo, promove a abertura dos poros, apresentando as seguintes características:

- a) A malha/estrutura é irregular, apresentando maior área de poros no interior dos grãos e menor entre os grãos;
- b) Desempenho na adsorção influenciada pelos grupos funcionais conectados ao anel carbo-atômico, sendo que os grupos aromáticos aumentam a adsorção, enquanto os grupos sulfônicos diminuem-na;
- c) Não polar ou no máximo com fraca polaridade, sendo que esta surge devido a complexos de oxigênio que podem ter origem no material usado para fabricação ou ainda na adsorção química do ar (oxidação) durante o processo de ativação;
- d) Calor de adsorção baixo em relação aos demais adsorventes físicos;



Figura 2.3: Carvão ativado

Fonte:<http://img1.guidechem.com/img/product/2011/11/17/yimei1029024.jpg>, acesso em 15/07/2013

2.2.2.4 Fibra de carbono ativado:

Pode-se considerar a fibra de carbono ativado (ACF-Activated Carbon Fiber), como uma evolução das fibras de carbono (SUZUKI, 1994), as quais são produzidas desde os anos 60 para finalidades de construção mecânica e tecelagem.

No processo de produção da ACF (Figura 2.4) é adicionada a etapa de ativação com gases oxidantes, deixando-se de lado a preocupação com as propriedades mecânicas, de maior interesse na fibra de carbono, tendo como fontes (matéria prima): celulose, acetados, resinas fenólicas e poliacrolonitrila.

Comparando-se com a forma granular, a fibra de carvão ativado apresenta uma melhor performance na transferência de massa, porosidade mais uniforme, área específica maior e maior transferência de calor.

Como desvantagens, apresenta condutividade térmica não isotrópica (dependente da direção das fibras), maior resistência de contato entre as fibras e paredes do adsorvedor, em comparação ao carbono ativado granular (pó ou pellets).



Figura 2.4: Fibra de carbono ativado

Fonte: <http://www.toyobo-global.com/sustainability/spotlights/sp02.html> acesso em 15.07.2013

2.2.2.5 Zeolitas($M_y/n[(AlO_2)_y(SiO_2)_m]zH_2O$)

Zeolitas são cristais de aluminosilicatos (Figura 2.5), provenientes de compostos alcalinos e solos alcalinos. Existem mais de 40 tipos de zeolitas naturais, e aproximadamente 150 tipos de zeolitas sintéticas.

Tem estrutura em forma de uma grade em tetraedro de AlO_2 e SiO_2 , em arranjos regulares, compartilhando os átomos de oxigênio, tomando forma de cristais abertos, onde as moléculas de adsorvato podem penetrar.

A capacidade de adsorção é influenciada pela razão de Si por Al, sendo maior quanto menor for esta razão.

Outra característica interessante é a seletividade para vários tipos de adsorvatos, sendo esta determinada pelo tamanho dos poros.



Figura 2.5: Zeolita 13X

Fonte: http://www.tradekorea.com/product-detail/P00326913/Molecular_sieve_3A_4A_5A_13X_.html#.UeR1y41wrE0, acesso em 15/07/2013

2.2.2.6 Comparativo entre as propriedades dos adsorventes físicos:

A Tabela 2-2 apresenta um resumo dos principais adsorventes físicos usados em refrigeração.

Tabela 2-2: Comparativo entre as propriedades dos adsorventes físicos

Adsorvente	Características	Área superficial específica	Densidade de Partícula	Diâmetro médio dos poros	Referência
Silica Gel tipo A	* Polar, hidrofílica, organofóbica * Pode remover qualquer faixa de umidade relativa	650 m ² /g	1,09 g/cm ³	2,0-3,0 nm	WANG et. Al (2009) SUZUKI (1989)
Silica Gel tipo B	* Polar, hidrofílica, organofóbica * Eficiente para umidade relativa acima de 50%	450 m ² /g	0,62 g/cm ³	7,0 nm	WANG et. Al (2009) SUZUKI (1989)
Silica Gel tipo RD	* Polar, hidrofílica, organofóbica*	820 m ² /g	0,40 g/cm ³	2,2 nm	ARISTOV, Y.I et. Al (2006)
Alumina Ativada	* Polar, hidrofílica e organofóbica * Desempenho semelhante à sílica gel * Irregularidade no tamanho dos poros	150-500 m ² /g	0.8-1.8 g/cm ³	20-500 nm	SUZUKI (1989)
Carbônio Ativado	* Apolar, hidrofóbica e organofílica * Irregularidade no tamanho dos poros	100-1000 m ² /g	0.5-1000 g/cm ³	20-500 nm	SUZUKI (1989)

(Cont.) Tabela 2-2: Comparativo entre as propriedades dos adsorventes físicos

Adsorvente	Características	Área superficial específica	Densidade de Partícula	Diâmetro médio dos poros	Referência
Fibra de Carbono Ativado	* Apolar, hidrofóbica e organofílica * Pode ter suas características modificadas para tornar-se seletiva e também hidrofílica	Variável ^a	Variável ^a	Variável ^a	SUZUKI (1989)
Zeólitas Tipo X	* Polar, hidrofílica e organofóbica * Seletividade determinada pelo tamanho e disposição dos poros	Variável ^a	Variável ^a	Variável ^a	SUZUKI (1989) RUTHVEN (1984)
Zeólitas Tipo A	* Apolar, hidrofóbica e organofílica * Seletividade determinada pelo tamanho e disposição dos poros	Variável ^a	Variável ^a	Variável ^a	SUZUKI (1989) RUTHVEN (1984)

^a Variável em função da matéria prima de origem, processo de fabricação e seletividade a ser obtida

2.2.3 Adsorventes químicos

Conforme descrito por WANG et. al (2009), os principais adsorventes químicos usados em refrigeração são principalmente os cloretos metálicos, hidretos metálicos e óxidos metálicos, os quais são descritos brevemente a seguir.

2.2.3.1 Cloretos metálicos

A adsorção é realizada por meio das reações de complexação, onde conforme descrito por RUSSEL (1982), o íon complexo é um agregado formado quando um íon metálico (ou algumas vezes um átomo) se liga a vários íons ou moléculas, denominados ligantes, que se aglomeram a seu redor. Estes ligantes, também denominados de agentes complexantes, podem ser facilmente removidos por outros ligantes.

A hidratação de um íon também é considerada como uma reação de complexação.

Os principais cloretos metálicos usados como adsorventes químicos são os cloretos de cálcio, estrôncio, magnésio e bário.

2.2.3.2 Sais e hidretos metálicos

O hidrogênio reage com quase todos os elementos químicos, formando quatro tipos de hidretos: hidretos salinos, hidretos metálicos, hidretos covalentes de alta polimerização e hidretos moleculares de não metais.

Os hidretos salinos apresentam cristais como grades hexagonais com grande densidade. No processo de adsorção, o hidrogênio (H_2) dissocia-se em átomos (prótons H^+) ao reagir com elementos do grupo IA (Li, Na, K, Rb, Cs & Fr) e IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba & Ra) da tabela periódica, penetra nos reticulados hexagonais dos cristais, sendo a movimentação dos elétrons similar a que ocorre nas ligações metálicas.

Para fins de refrigeração por adsorção, os hidretos salinos e hidretos metálicos são os mais utilizados.

2.2.3.3 Óxidos metálicos

São utilizados principalmente como catalizadores, em reações de oxidação e desoxidação.

O desempenho de adsorção é influenciada pelo número de coordenação íon metálico, o grau de insaturação de coordenação, a direção da ligação química na superfície do material, as características da ligação de transição e ao arranjo dos centros ativos. Há ocorrência de expansão e aglomeração.

2.2.3.4 Compósitos adsorventes

A elaboração, fabricação e uso dos compósitos adsorventes, tem como finalidade, a melhoria no desempenho do processo de adsorção, sendo esperado um aumento no transporte de massa, que naturalmente é reduzida pelo inchaço e aglomeração nos adsorventes químicos.

No caso da adsorção física, há um aumento na quantidade adsorvida pelo compósito, em relação ao adsorvente puro.

Para obtenção dos compósitos podem ser utilizados os seguintes processos:

Simples mistura: neste processo, o adsorvente químico (em sua forma granular) é misturado ao aditivo em razões pré-estabelecidas.

Impregnação: neste caso, o adsorvente é diluído em um solvente, seguido pela colocação do aditivo e na sequência o solvente é removido por processo de secagem.

Impregnação e Consolidação: a mistura é compactada, podendo ter passado previamente pelos processos de mistura e ou impregnação, ou ainda ter uma solução como aditivo.

2.3 Modelos de equilíbrio gás-adsorvato:

A complexidade das superfícies dos adsorventes e a dificuldade na compreensão do comportamento das moléculas adsorvidas limitam o pleno entendimento do processo de adsorção. TOLMACHEV (2010) descreve que o problema chave consiste em determinar precisamente as duas fases (adsorvida e fase gasosa) ou mais precisamente as coordenadas de uma superfície que separaria estas duas fases, o que revelou-se muito difícil.

DUBININ (1966) acrescenta ainda que para microporos, o volume dos poros é o parâmetro característico ao invés da área superficial.

O equilíbrio gás/adsorvato (fase adsorvida) é em muitos aspectos análogo ao equilíbrio líquido/vapor (SMITH et al, 2007), no entanto o campo de força do sólido adsorvente influencia as propriedades na fase gasosa adjacente, sendo que este efeito diminui rapidamente a medida que aumenta a distância do adsorvente no sentido do gás.

Para descrever o equilíbrio gás/adsorvato relaciona-se a massa adsorvida (m), a massa de adsorvente (m^s) a temperatura (T) e a pressão (P) (KELLER e STAUDT, 2005):

$$m = m(P, T, m^s) \quad (2.1)$$

O comportamento do sistema gás adsorvato, quando mantido uma das propriedades constantes, resulta em diferentes curvas para análise:

- Isotermas: curva de m x P , com T constante;
- Isóbaras: curva de m x T , com P constante;
- Isósteras: curva P x T , com m constante;

Na literatura ainda são encontradas variações destas grandezas (m , P , T), tais como pressão relativa ($P_r = P/P_o$), volume específico, densidade ou ainda as mesmas propriedades em base molar.

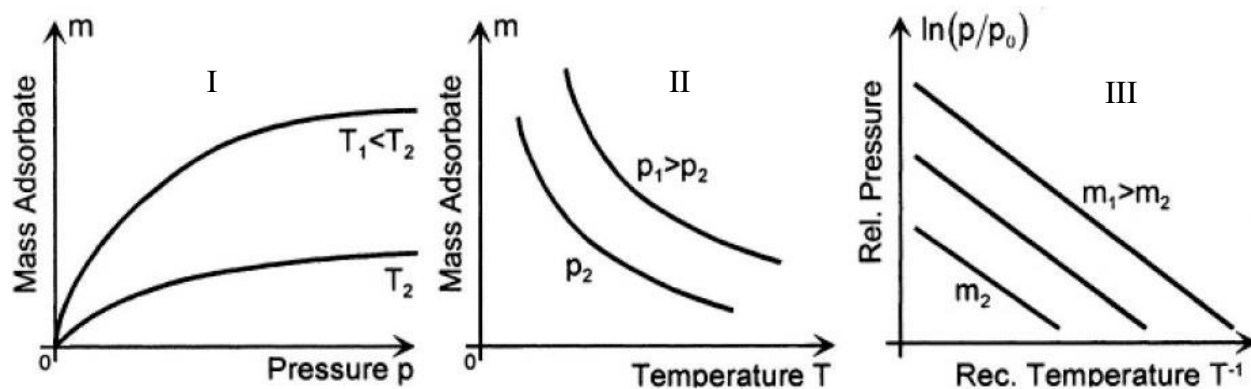


Figura 2.6: Representações do equilíbrio na adsorção Isotermas (I), Isobaras (II) e Isósteras (III)

Fonte: KELLER e STAUDT (2005)

O comportamento do equilíbrio gás-adsorvato não se restringe aos modos das curvas apresentados na Figura 2.6, as isotermas (e consequentemente isóbaras e isósteras) podem apresentar-se de forma diferente para diversos tipos de pares adsorvente/adsorvato, conforme comprovam os experimentos. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propõe seis tipos diferentes de isotermas, conforme Figura 2.7:

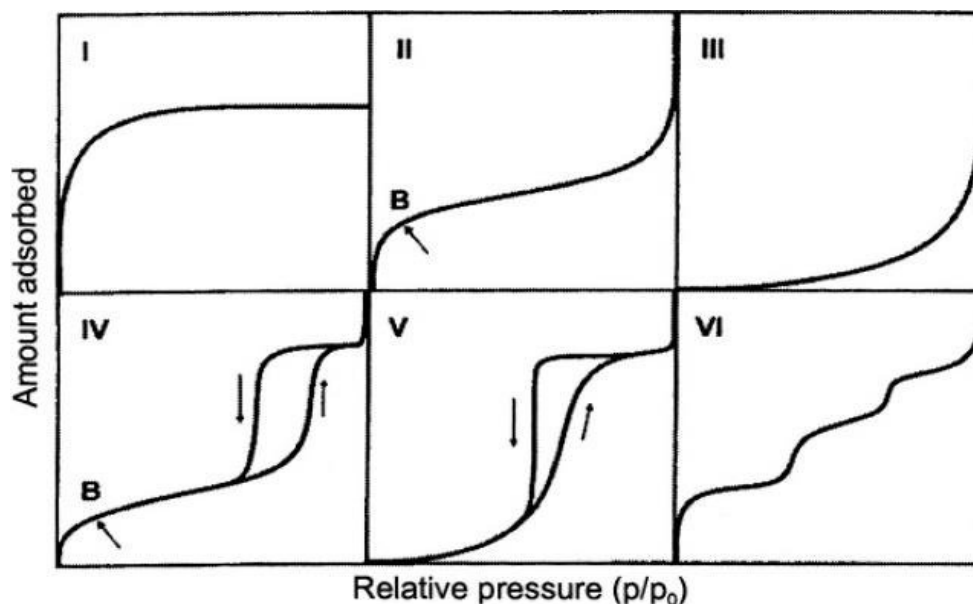


Figura 2.7: Principais tipos de Isotermas conforme IUPAC (1985)

Fonte: KELLER e STAUDT (2005)

A Tabela 2-3 informa de forma breve como cada isoterma corresponde aos pares adsorvente/adsorvato:

Tabela 2-3: Tipos de isoterma

Tipo de Isoterma	Características e ocorrências
I	Característica em microporos, com o mecanismo de preenchimento volumétrico, mas não adsorção multicamadas. Ex.: pares H_2O (ou fluidos polares) e Zeolita tipo NaX , pares vapores orgânicos (C_nH_{2n+2}) em Zeolita tipo A
II	Caracteriza a adsorção em materiais com mesoporos, em baixas pressões (até o limite da saturação). Ou ainda em materiais porosos ou macroporos. Ex.: vapores polares (H_2O , CCl_4 , H_4-i-k) em peneiras moleculares, vapores não polares em adsorvente levemente microporosos ou carvão ativado
III	Ocorre quando a interação entre as moléculas do adsorvato é maior que a interação adsorvente-adsorvato Ex.: H_2O em carvão ativado
IV	Descreve a adsorção por adsorventes com mesoporos, onde se apresenta a condensação no interior dos poros, e assim surge uma histerese entre os ramos de adsorção e desorção na isoterma Ex.: adsorção do vapor d'água contido no ar em tipos especiais de carvão ativado e zeolitas hidrofílicas
V	Diferencia-se do tipo IV pela presença de trechos quase perpendiculares nas curvas de adsorção na região com pressão em torno de 50% da pressão de saturação do vapor adsorvato, indicando a existência de mesoporos onde ocorre a condensação capilar. Ex.: H_2O em tipos especiais de carvão ativado e peneira molecular de carbono.
VI	Esta isoterma indica a ocorrência de adsorção multicamadas, com tais camadas sendo mais características em baixas pressões. Ex.: Adsorventes de moléculas não polares ou gases nobres , em superfícies planas (sem poros), C_4H_9OH em alumino-silicatos

Fonte: KELLER e STAUDT (2005)

Os experimentos envolvendo os mais diversos pares adsorvente-adsorvato, indicam que não há um único modelo matemático capaz de explicar o fenômeno a partir das várias combinações possíveis de adsorvente-adsorvato, sendo necessária a inserção de fatores obtidos empiricamente, e assim ser possível prever o comportamento do par e a elaboração de projetos que façam uso da adsorção.

Esta complexidade levou ao desenvolvimento de muitas abordagens, destacando-se como as principais: Gibbs , Langmuir, Freundlich-Ostwald-Boedeker, Toth, Brunauer-Emmett-Teller(BET) e Dubinin-Polanyi (SMITH et al, 2007 e RUTHVEN, 1984).

Gibbs e Langmuir são os modelos pioneiros e baseados fortemente no equilíbrio de fases e nas leis da Termodinâmica, e trazem consigo idealizações que limitam a aplicação em condições de pressão e temperatura mais altas, entendendo-se “altas” as faixas próximas e acima das condições críticas. O estudo para entender as demais condições levou a modelos conhecidos como empíricos.

2.3.1 Modelo de Gibbs:

O equilíbrio gás adsorvato pode ser tratado como o equilíbrio líquido-vapor (SMITH et al, 2007), para contornar os efeitos da influencia do campo de forças da superfície sólida, Gibbs fez as seguintes idealizações:

- As propriedades da fase gasosa/vapor permanecem inalteradas até a superfície sólida
- O sólido adsorvente é inerte
- A diferença entre as propriedades reais e as inalteradas é atribuída a uma superfície matemática com suas próprias propriedades termodinâmicas;

Conforme demonstração feita por SMITH et al (2007), partindo-se da relação fundamental em um sistema aberto PVT tem-se:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.1)$$

Sendo inconveniente tratar pressão P e volume molar V, no caso em questão, é feita a seguinte analogia:

$$d(nG) = (na)d\Pi - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.2)$$

Onde:

α : área molar (A/n) ou área superficial por mol de adsorvato;

Π : pressão de espalhamento. Possui dimensão de força por unidade de comprimento e pode ser interpretada como a força no plano da superfície que deve ser exercida perpendicularmente a cada unidade de comprimento dos contornos para evitar que a superfície se expanda, mantendo o equilíbrio mecânico;

Fazendo-se as combinações necessárias (SMITH et al, 2007 pp 455) chega-se a isoterma de adsorção de Gibbs:

$$-\frac{\alpha}{RT} d\Pi + d\ln P + \sum_i x_i d\ln y_i = 0 \quad (T=\text{constante}) \quad (2.3)$$

onde x_i e y_i representam as frações molares no adsorvato e na fase gasosa respectivamente.

Para uma espécie pura :

$$\frac{\alpha}{RT} d\Pi = d\ln P \quad (T=\text{constante}) \quad (2.4)$$

Que vem a ser a isoterma de adsorção de Gibbs para substâncias puras.

2.3.2 Modelo de Langmuir :

Publicado originalmente em 1916, por Irwing Lagmuir (KELLER e STAUDT, 2005), tem os seguintes pré-requisitos:

- a) As moléculas adsorvidas são mantidas em pontos definidos;
- b) Em cada ponto está contida somente uma molécula adsorvida e nenhuma outra;
- c) A energia de adsorção é constante em todos os pontos;
- d) Todos os pontos ou locais são energeticamente equivalentes;
- e) Interações entre as moléculas adsorvidas são desconsideradas.

A forma clássica da equação da isoterma de Langmuir é (KELLER e STAUDT, 2005):

$$m(P, T, m^s) = m_{\infty}(T, m^s) \frac{b(T).P}{1 + b(T).P} \quad (2.5)$$

Onde o parâmetro de Langmuir é definido como:

$$b(T) = \frac{1}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \exp\left(\frac{\dot{Q}_{st}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

$$m_{\infty}(T, m^s) = \mu_{\infty}(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{k_s} m^s, \quad k_s > 0 \quad (2.7)$$

Descrevendo os parâmetros

$m = M \cdot n$	=>	Massa do adsorvato
P	=>	Pressão
T	=>	Temperatura absoluta
m^s	=>	Massa do material adsorvente
$m_\infty = \lim_{P \rightarrow \infty} m$	=>	Massa limite adsorvida à $T=\text{cte}$ e P tendendo à infinito, ou ainda a massa da camada de adsorvato que cobre completamente a superfície adsorvida
$b(T)$	=>	Parâmetro de Langmuir
μ_∞	=>	Massa limite ($P \rightarrow \infty$) de adsorvato no adsorvente de massa m^s a uma temperatura de referência T_0
$\dot{Q}_{st}$	=>	Calor específico de adsorção (assumido como constante)
P_0	=>	Pressão de referência

Graficamente tem-se:

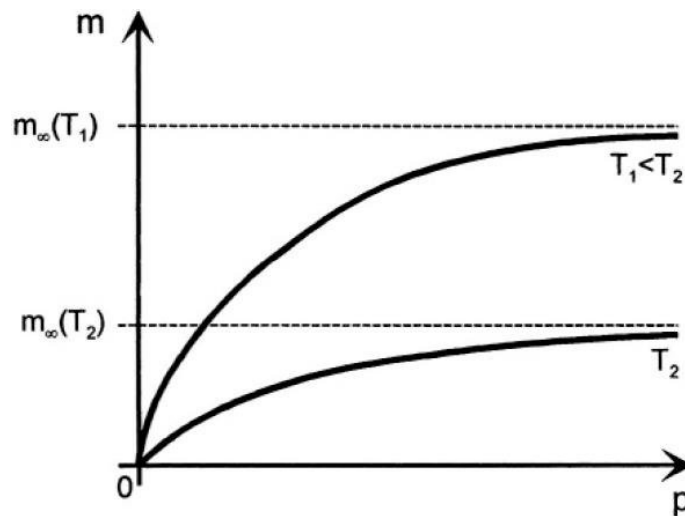


Figura 2.8: Diagrama da Isoterma de Langmuir para duas temperaturas T1 e T2

Fonte: KELLER e STAUDT (2005)

Uma das premissas do modelo clássico é a homogeneidade energética das superfícies, mas para os adsorventes reais, isso não ocorre. Para contornar esse problema, é introduzido o conceito de adsorção primária e adsorção secundária, pois os microporos não adsorvem diretamente as

moléculas do adsorvato, sendo estes denominados macroporos (qa) e os microporos (pa), conforme pode ser visto na Figura 2.9 (KELLER e STAUDT, 2005):

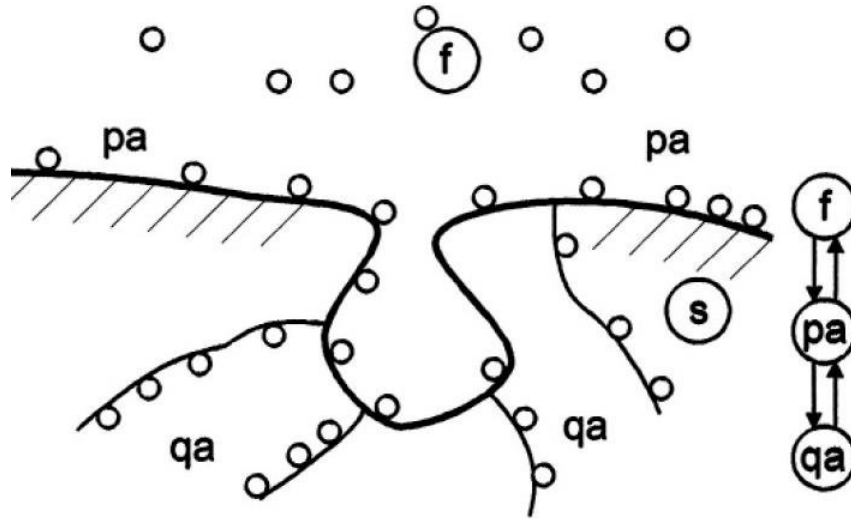


Figura 2.9 : Esquema de superfície heterogênea: macroporos para adsorção primária (pa), microporos para adsorção secundária (qa), fase fluida (f)

Fonte: KELLER e STAUDT, (2005)

Utilizando estes conceitos as equações de Langmuir assumem a forma:

$$m(P, T, m^s) = m^p(P, T, m^s) + m^q(P, T, m^s) = m_{\infty}^p(T, m^s) \frac{b^p(T) \cdot P}{1 + b^p(T) \cdot P} + m_{\infty}^q(T, m^s) \frac{b^q(T) \cdot P}{1 + b^q(T) \cdot P} \quad (2.8)$$

$$b^r(T) = \frac{1}{P_0} \cdot \left(\sqrt{\frac{T_0}{T}} \right) \cdot \exp \left(\frac{Q_{st}^r}{RT} \right) \quad (2.9)$$

Onde:	
$m_{\infty}^r = \lim_{p \rightarrow \infty} m^r$	=> Massa limite adsorvida à T=constante e P tendendo à infinito, ou ainda a massa da camada de adsorvato que cobre completamente a superfície adsorvida (r = q ou p)
$b^r(T)$	=> Parâmetro de Langmuir (r = q ou p)
Q_{st}^r	=> Calor específico de adsorção (assumido como constante), para cada tipo de local (r = q ou p)

2.3.3 Modelo de Freundlich-Ostwald-Boedeker

É um modelo empírico, tratando-se de uma série da Taylor da massa adsorvida (m) em potências da pressão do gás adsorvato.

$$m(P, T, m^s) = F_1(bP)^\alpha + F_2(bP)^{2\alpha} + \dots \quad (2.10)$$

$$b = b(T) = \frac{1}{P_0} \cdot \left(\sqrt{\frac{T_0}{T}} \right) \cdot \exp\left(\frac{Q_{st}^r}{RT}\right) \quad (2.11)$$

$$F_i = F_i(m^s, T) \text{ com } i = 1, 2, 3 \dots (\text{coeficientes de Taylor}) \quad (2.12)$$

A expansão não é puramente empírica, sendo possível obtê-las via mecânica estatística (KELLER e STAUDT, 2005)

2.3.4 Modelo de Toth

Trata-se de outra variação do modelo de Langmuir, proposto por J. Toth em 1971, onde o parâmetro t é inserido para adequar a isoterma às heterogeneidades do adsorvente (KELLER e STAUDT, 2005):

$$\left(\frac{n}{n_\infty} \right)^t = \frac{(bP)^t}{1 + (bP)^t} \quad (2.13)$$

$n_\infty = \lim_{p \rightarrow \infty} n$	=>	Quantidade limite adsorvida à T=cte e P tendendo à infinito, em número de moles
$b(T)$	=>	Parâmetro de Langmuir
$t \ (0 \leq t \leq 1)$	=>	Parâmetro de Toth, descreve aproximadamente a heterogeneidade da superfície do adsorvente

2.3.5 Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Quando se tem o caso de adsorção em multicamadas, a adsorção na superfície do adsorvente difere daquela que ocorre nas camadas subsequentes, pois a interação entre as moléculas é diferente, no primeiro caso, aplica-se o modelo de Langmuir, no entanto para as camadas posteriores o fenômeno aproxima-se da condensação das moléculas do adsorvato. Estas considerações originaram o modelo BET (Brunauer, Emmet e Teller) publicado originalmente em 1938 (SUZUKI, 1989) :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{K_B P_r}{[(1 - P_r)(1 - P_r + K_B P_r)]} \quad (2.14)$$

Onde:

n	=>	quantidade adsorvida (em número de moles)
$n_m = n_m(T, m^s)$	=>	quantidade adsorvida na monocamada (em número de moldes)
K_B	=>	parâmetro BET, relacionado a pressão do gás para monocamada (P_m), ou ainda ao ponto de inflexão da isoterma no diagrama $n \times P_r$
$P_r = P/P_s$	=>	pressão reduzida,
$P_s = P_s(T)$	=>	pressão de saturação do gás adsorvato

A demonstração de como calcular o parâmetro K_B pode ser encontrada em KELLER e STAUDT, (2005) para a isoterma IUPAC tipo II, usando-se a pressão P_m para a monocamada.

2.3.6 Modelo de Dubinin-Polanyi-Radushkevich-Astakhov

Os modelos apresentados até o momento tratam a adsorção como um fenômeno de superfície, tal conceito, aplica-se bem nos casos de materiais não porosos, macroporos e

mesoporos, no entanto falham na descrição e predição do fenômeno quando se trata de microporos.

DUBININ (1966) partindo da teoria do potencial de Polanyi, desenvolveu junto com outros colaboradores uma teoria para tratar dos casos de adsorção em microporos, utilizando-se ainda da teoria do preenchimento volumétrico dos poros (pore filling / volume filling)

Para microporos cuja dimensão linear aproxima-se em vários casos às dimensões das moléculas do adsorvato, o volume total dos espaços vazios (W_0) nos microporos é o principal parâmetro geométrico a ser considerado.

O equilíbrio na adsorção é função de dois parâmetros, a quantidade adsorvida (a) a temperatura T e pressão P , cuja interpretação termodinâmica é o decréscimo da energia livre na adsorção quando adota-se como estado padrão a fase líquida do adsorvato a temperatura T em equilíbrio com seu vapor a pressão de saturação $P_{sat}(T)$, tal decréscimo é o trabalho molar (A) de adsorção (DUBININ ,1966) .

$$A = RT \ln \left(\frac{P_{sat}(T)}{P} \right) \quad (2.15)$$

A segunda função relaciona a quantidade adsorvida a e volume molar v^* da substância adsorvida com o espaço de adsorção (ou volume ocupado pelo adsorvente) W :

$$W = av^* \quad (2.16)$$

Assumindo que a W como função de A (KELLER e STAUDT, 2005)

$$W = W_0 [\exp(-(\alpha A)^N)] \quad (2.17)$$

Substituindo (2.15) em (2.17):

$$W = W_0 \left\{ \exp \left\{ - \left[\alpha RT \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^N \right\} \right\} \quad (2.18)$$

$$a = \frac{W_0}{v^*} \left\{ \exp \left\{ - \left[\alpha RT \ln \left(\frac{P_s(T)}{T} \right) \right]^N \right\} \right\} \quad (2.19)$$

E ainda:

$$m = \rho_0 W \quad (2.20)$$

Onde :

m	=>	Massa adsorvida
$\rho_0 = \rho_s(T)$	=>	Densidade do adsorvente tendo como referência a densidade do líquido na saturação
N	=>	Parâmetro característico, variando entre 2 e 6 para zeolitas e 3 para carvão ativado
α	=>	Parâmetro característico do material

As expressões (2.19) e (2.20) são as versões generalizadas da equação de Dubinin-Radushkevich, os parâmetros N e α são parâmetros característicos do adsorvente, os quais podem ser encontrados na literatura (KELLER e STAUDT, 2005).

As propriedades da substância quando adsorvida são diferentes da mesma quando na fase líquida a mesma temperatura e pressão. No entanto para temperaturas suficientemente baixas, inferior ao ponto de ebulição a pressão atmosférica, o volume v^* pode ser considerado como igual ao volume molar da fase líquida (DUBININ, 1966).

3 Refrigeração por Adsorção

Conforme cita ANYANWU (2003), os adsorventes sólidos formam uma matriz porosa permanente, que sorve um fluido escolhido como refrigerante, quando o par adsorvente-adsorvato é submetido a uma temperatura relativamente baixa. Quando o leito é aquecido o processo inverso ocorre, ou seja, o fluido é desorvido.

Antes de prosseguir, observação a ser feita é o fato comum entre os pesquisadores da área de adsorção (DOUSS e MEUNIER, 1988; SILVEIRA, 1990 e outros) tratarem a energia de aquecimento e resfriamento dos reatores na fase isostérica como calor, no entanto do ponto de vista da termodinâmica, este é um processo onde há um aumento da energia interna nos reatores, visto que parte da energia não sai do sistema, o que caracterizaria o calor como um fenômeno de fronteira (MORAN e SHAPIRO 2009).

Ao reator contendo o leito adsorvente, submetido a esta alternância de aquecimentos e arrefecimentos, são acoplados dois trocadores de calor para atuar como condensador e evaporador, respectivamente (Figura 3.1). Desta forma tem-se um ciclo de refrigeração acionado por calor, funcionando da seguinte maneira (Figura 3.2):.

- a) O reator saturado com uma concentração inicial q_1 de adsorvato e a uma temperatura T_{al} é aquecido isostericamente (concentração constante) até que seja atingida a pressão P_c do condensador;
- b) No instante em que a pressão P_c é atingida, o reator é comunicado com o condensador e este, por sua vez, com o reservatório para o refrigerante na fase líquida;
- c) O aquecimento prossegue com o reator desorvendo o fluido refrigerante, que por sua vez segue para o condensador, onde muda para a fase líquida e é armazenado em um reservatório acoplado ao condensador;
- d) Ao ser atingida a concentração final predeterminada q_2 , o reator é desconectado do condensador e inicia-se o processo de resfriamento isostérico até que seja atingida a pressão P_{ev} do evaporador;

- e) No instante que a pressão P_{ev} é atingida, o reator é conectado ao evaporador que por sua vez está conectado ao reservatório do refrigerante na fase líquida (condensado);
- f) A adsorção é um fenômeno exotérmico, e nesta fase o arrefecimento do reator deve remover o calor retirado do evaporador juntamente com o calor gerado no leito adsorvente, de forma a garantir a continuidade da reação até que seja atingida novamente a concentração q_1 , de onde será iniciado o ciclo novamente.

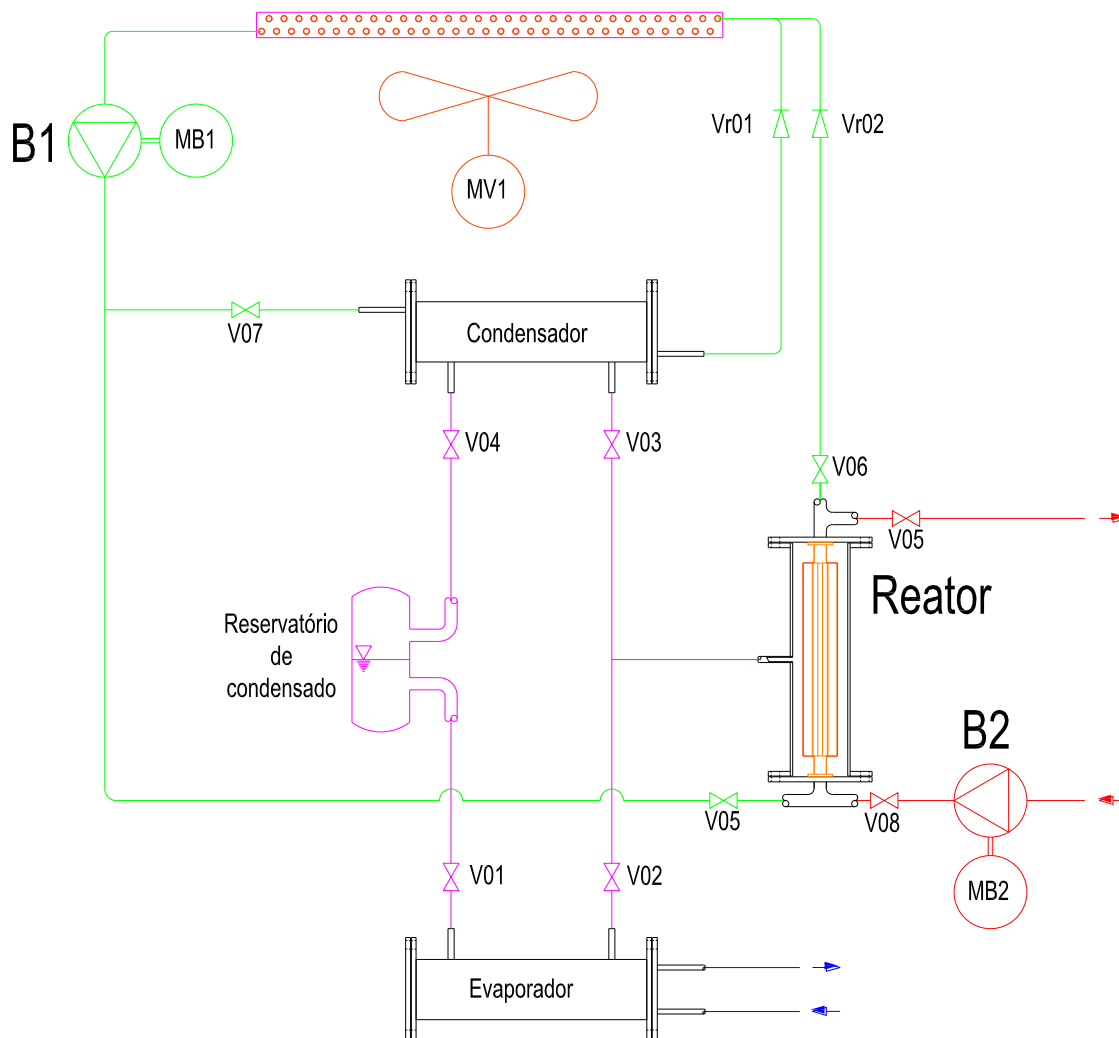


Figura 3.1 : Diagrama esquemático para ciclo simples de adsorção com 01 reator

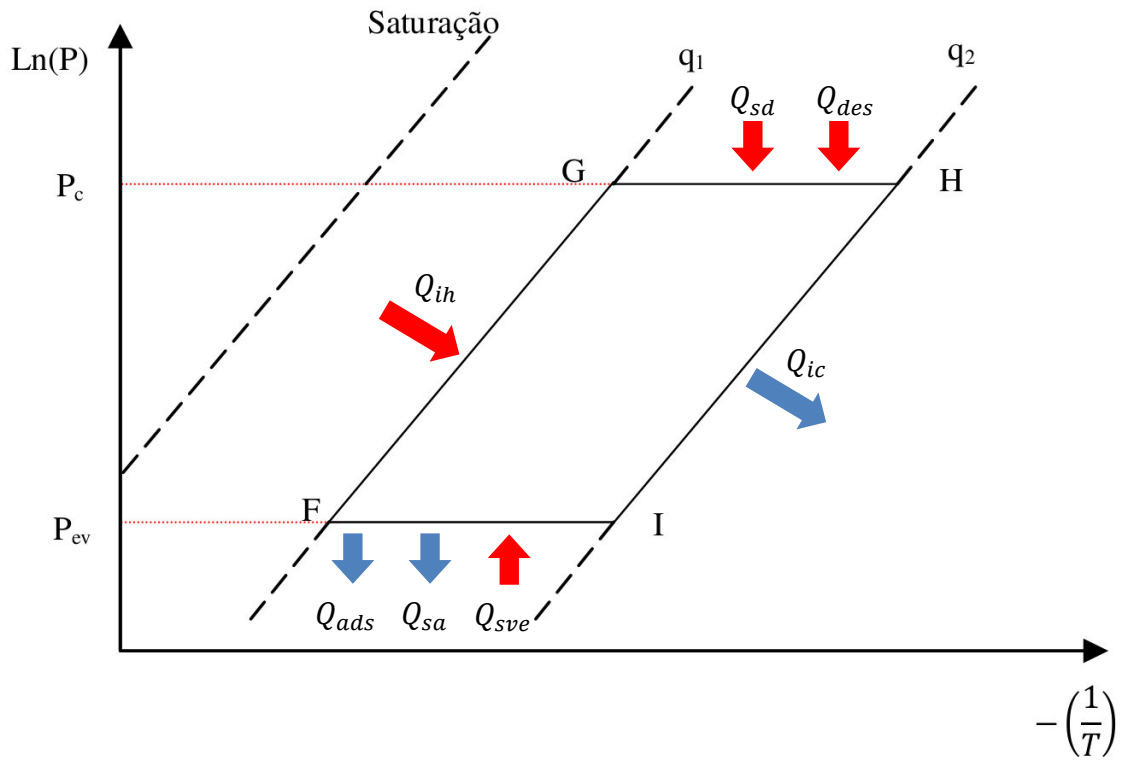


Figura 3.2: Diagrama pressão x Temperatura de um ciclo ideal de refrigeração por adsorção

Com base no descrito por CACCIOLA et al (1994), as contribuições térmicas no ciclo simples são (Figura 3.2):

Fase de aquecimento isostérico:

$$Q_{ih} = W_z (C_{pz} + C_{pw} \cdot q_1) (T_G - T_F) \quad (3.1)$$

Fase de desorção, composta pela soma do calor de desorção com o calor sensível do aquecimento do leito de adsorvente:

$$Q_d = Q_{des} + Q_{sd} \quad (3.2)$$

Calor de desorção:

$$Q_{des} = W_z \cdot \int_{q_2}^{q_1} Q_{st} dq \quad (3.3)$$

Calor sensível para aquecer o leito adsorvente mais a massa de refrigerante contida no leito:

$$Q_{sd} = W_z \cdot C_{pz} \cdot (T_H - T_G) + W_z \cdot C_{pw} \int_{T_G}^{T_H} q(T) dT \quad (3.4)$$

Fase de resfriamento isostérico:

$$Q_{ic} = W_z (C_{pz} + C_{pw} \cdot q_2) (T_H - T_I) \quad (3.5)$$

Fase de adsorção:

$$Q_a = Q_{ads} + Q_{sa} - Q_{sve} \quad (3.6)$$

Calor de adsorção:

$$Q_{ads} = -W_z \cdot \int_{q_2}^{q_1} \dot{Q}_{st} dq \quad (3.7)$$

Calor sensível para resfriar o leito adsorvente:

$$Q_{sa} = W_z \cdot C_{pz} \cdot (T_I - T_F) + W_z \cdot C_{pw} \int_{T_G}^{T_H} q(T) dT \quad (3.8)$$

Calor sensível para aquecer o fluido refrigerante no evaporador já na fase vapor, da temperatura de evaporação até a temperatura do leito adsorvente:

$$Q_{sve} = W_z \cdot C_{pv}(T_{ev}) \cdot \int_{q_2}^{q_1} (T(q) - T_{ev}) q \cdot dq \quad (3.9)$$

Calor retirado pelo condensador, composto pelo calor latente removido para condensar a massa de refrigerante proveniente do leito de adsorvente mais o calor sensível para resfriar esta mesma massa de refrigerante, da temperatura do leito até a temperatura de condensação:

$$Q_c = W_z (q_1 - q_2) \cdot L(T_c) + W_z (q_1 - q_2) \cdot C_{pv}(T_c) \cdot (T(P_c, q) - T_c) \quad (3.10)$$

Calor fornecido ao evaporador, composto pelo calor latente da evaporação do refrigerante ciclado menos o calor sensível para resfriar a mesma massa de refrigerante ciclado da temperatura de condensação até a temperatura de evaporação:

$$Q_{ev} = W_z(q_1 - q_2) \cdot \left[L(T_{ev}) - \int_{T_{ev}}^{T_c} C_{pv}(T) dT \right] \quad (3.11)$$

O coeficiente de performance do sistema de refrigeração é (Cacciola, G. et al., 1994):

$$COP = \frac{Q_{ev}}{Q_{ih} + Q_d} \quad (3.12)$$

4 Desenvolvimento do modelo

A proposta do presente trabalho é a simulação numérica de um equipamento que aproveita rejeito de calor de uma máquina industrial (célula combustível integrada com reformador de etanol), para acionar um equipamento de refrigeração por ciclo de adsorção.

CHO e KIM (1992) propuseram um modelo numérico, validado experimentalmente, considerando as hipóteses de temperatura e pressão uniforme no leito, onde dois reatores operam defasados para reduzir os efeitos negativos da intermitência inerente aos ciclos de adsorção, bem como obter uma maior capacidade de refrigeração para uma dada massa do par adsorvente/adsorvato (Figura 4.1, cuja legenda está na lista de abreviações).

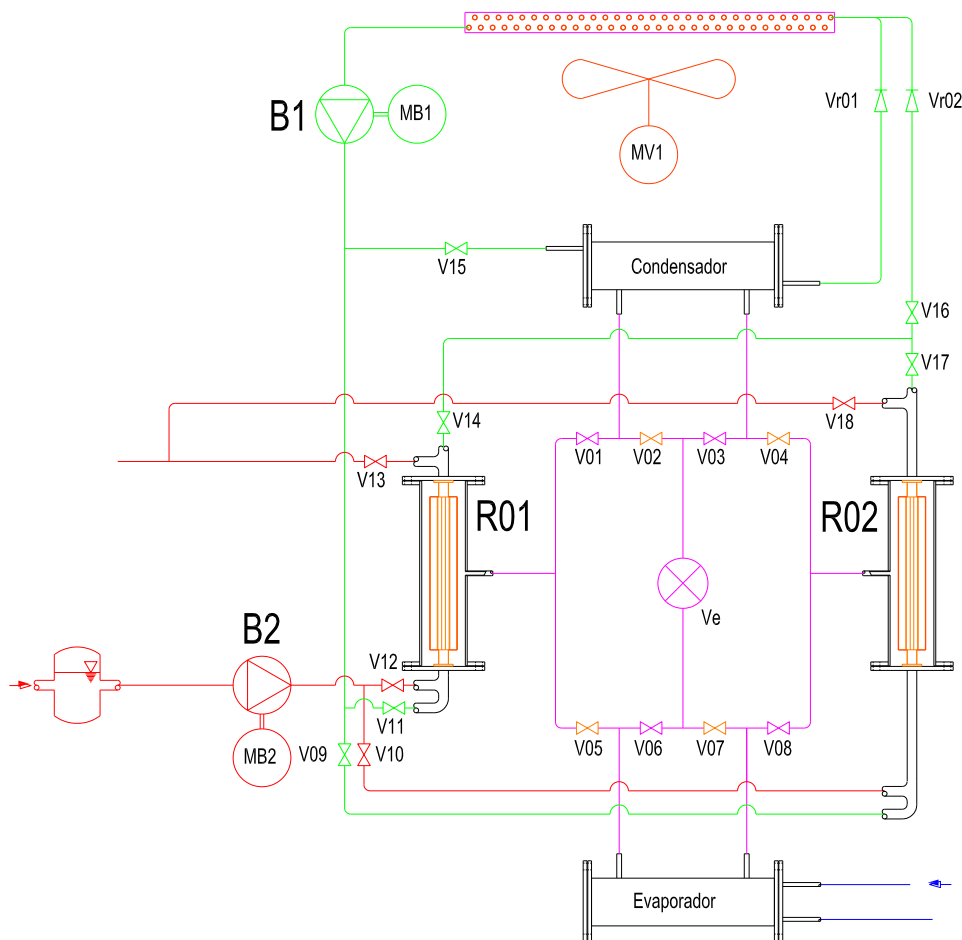


Figura 4.1: Diagrama representando ciclo de adsorção com dois reatores

4.1 Descrição do funcionamento do sistema:

O conjunto composto por dois reatores, um dispositivo de expansão, um condensador e um evaporador opera com a disposição de válvulas descrito na Tabela 4-1, que é analisado em conjunto com a Figura 4.2 (lembrando que os reatores operam simultaneamente):

Tabela 4-1: Sequencia lógica para operação do sistema

Etapa	Processo	Válvulas abertas	Válvulas fechadas
01	Aquecimento isostérico R01 Resfriamento isostérico R02	V09, V12, V13, V15, V16, V17	V01, V02, V03, V04, V05, V06, V07, V08, V10, V11, V14, V18
02	Desorção R01 Adsorção R02	V01, V03, V06, V08, V09, V12, V13, V15, V16, V17	V02, V04, V05, V07, V10, V11, V14, V18
03	Resfriamento isostérico R01 Aquecimento isostérico R02	V10, V11, V14, V15, V16, V18	V01, V02, V03, V04, V05, V06, V07, V08, V09, V12, V13, V17
04	Adsorção R01 Desorção R02	V02, V04, V05, V07, V10, V11, V14, V15, V16, V18	V01, V03, V06, V08, V09, V12, V13, V17

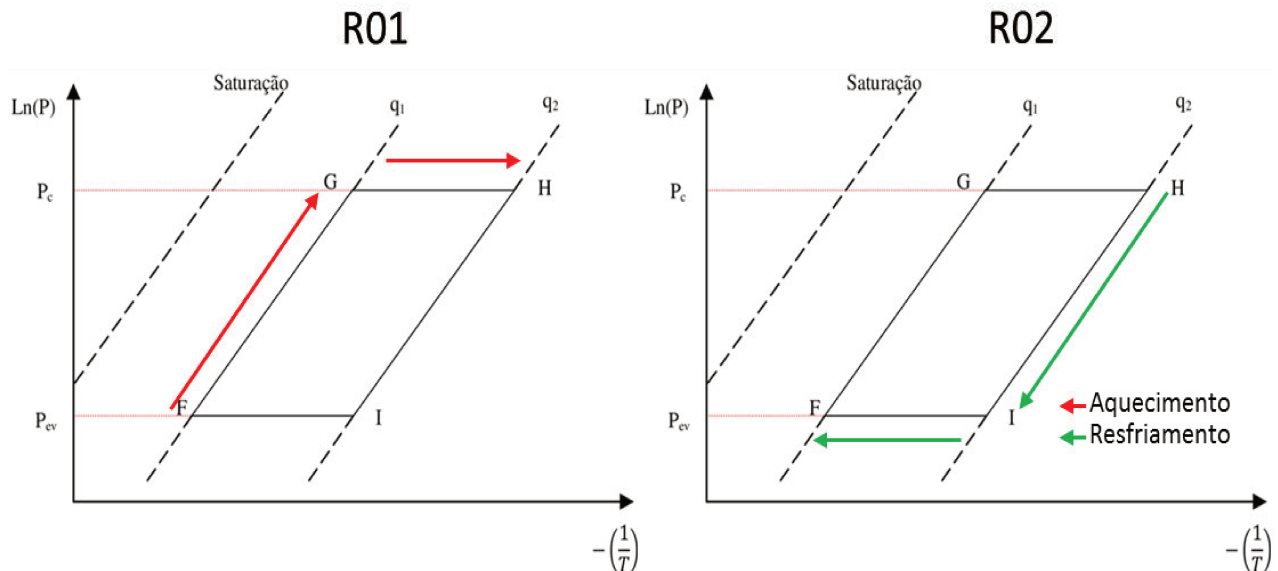


Figura 4.2: Diagrama ideal P x T mostrando dois reatores operando fora de fase simultaneamente

- a) Estando o reator R01 a uma concentração q_1 e o reator R02 com a concentração q_2 , o ciclo é iniciado com as válvulas dispostas conforme descrito na etapa 01 da Tabela 4-1, os reatores R01 e R02 são aquecidos e resfriados respectivamente de forma simultânea, sendo ainda mantidos isolados do evaporador e do condensador, (na Figura 4.2 são os processos F-G no reator 01 e H-I no reator 02);
- b) Estes processos isostéricos de aquecimento e resfriamento prosseguem até que sejam alcançadas as pressões de condensação (P_c) pelo reator R01 e pressão de evaporação (P_{ev}) pelo reator R02 (pontos G e I para os reatores R01 e R02 respectivamente na Figura 4.2);
- c) Os processos de desorção no reator R02 e adsorção no reator R01 são iniciados quando o primeiro é conectado ao condensador e o outro ao evaporador (as válvulas são comutadas para as posições descritas na etapa 02 da Tabela 4-1). Os reatores R01 e R02 continuam sendo aquecido e resfriado respectivamente (processos G-H em R01 e I-F em R02, mostrados na Figura 4.2);
- d) Os processos de desorção e adsorção são finalizados quando os reatores R01 e R02 atingem os limites de temperaturas que correspondem às concentrações q_1 e q_2 respectivamente (pontos H para R01 e F para R02 mostrados na Figura 4.2), finalizando assim metade do ciclo;
- e) As etapas 03 e 04 da Tabela 4-1 referem-se a segunda parte do ciclo, onde os reatores R01 e R02 repetem as fases de aquecimento isostérico, desorção, resfriamento isostérico e adsorção mas com os papéis trocados em relação a primeira parte do ciclo;

4.2 Modelamento matemático:

Tomando como partida o modelamento proposto por CHO e KIM (1992), é feito o balanço energético partindo da 1ª lei da termodinâmica para volumes de controle (MORAN e SHAPIRO, 2009) VC₁ e VC₂, que respectivamente correspondem ao tubo interno por onde passa o fluido de trabalho e o leito de adsorvente:

$$\dot{Q} + \sum \dot{m}_e \cdot h_e = \dot{W} + \frac{dU}{dt} + \sum \dot{m}_s \cdot h_s \quad (4.1)$$

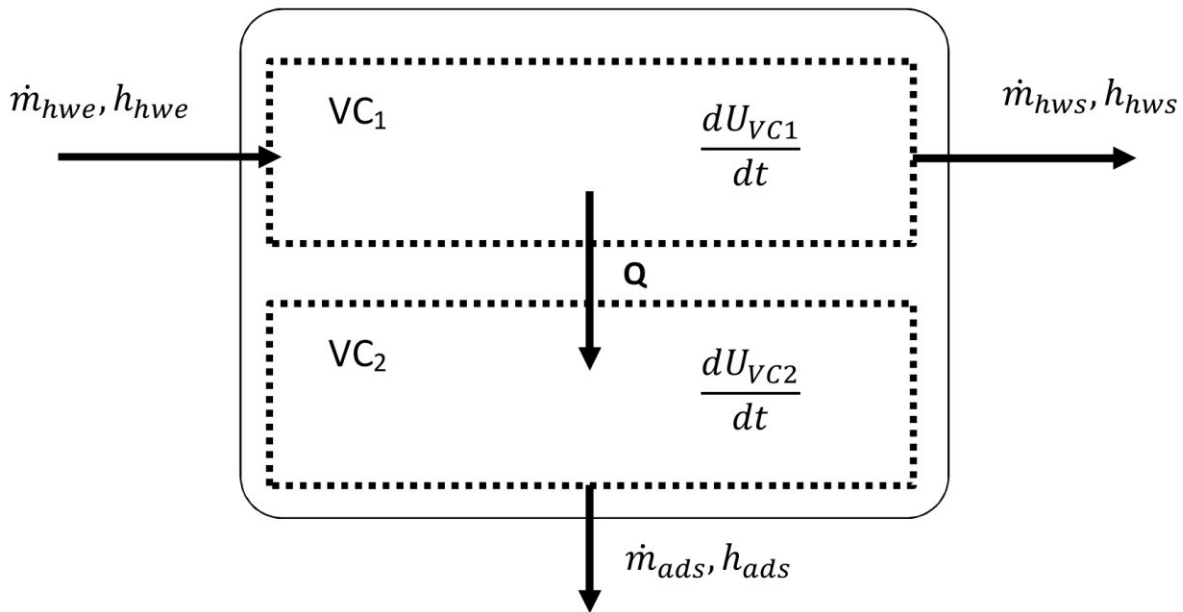


Figura 4.3: Diagrama representando o balanço energético do reator

São assumidas as seguintes considerações:

- Trabalho nulo ou desprezível atravessando as fronteiras dos sistemas e volumes de controle;
- Desprezam-se as variações de energias cinética e potencial;
- Assume-se como uniforme as temperaturas e pressões nos reatores;
- Desprezam-se as perdas de carga nas tubulações condutoras dos fluidos de trabalho;

- Considera-se como constante o calor isostérico de adsorção;
- Considera-se como constante o calor latente de condensação e de evaporação;
- As propriedades termodinâmicas do adsorvato na fase adsorvida são tratadas como fase líquida ;

Assim a equação (4.1) assume a forma para os volumes de controle VC₁ e VC₂ :

Para o volume de controle VC₁ (por onde passa o fluido de trabalho):

$$-\dot{Q} + \dot{m}_{hwe} \cdot h_{hwe} = \dot{m}_{hws} \cdot h_{hws} + \frac{dU_{vc1}}{dt} \quad (4.2)$$

$$-\dot{Q} = -\dot{m}_{hwe} \cdot h_{hwe} + \dot{m}_{hws} \cdot h_{hws} + \frac{d(W_w \cdot C_{pw} \cdot T_{hw})}{dt} \quad (4.3)$$

Considerando que no volume de controle 1 (VC₁) o fluido está em regime permanente:

$$\frac{d(W_w \cdot C_{pw} \cdot T_{hw})}{dt} = 0 \quad (4.4)$$

$$-\dot{Q} = \dot{m}_{hw} \cdot (h_{hws} - h_{hwe}) \quad (4.5)$$

Lembrando o regime permanente:

$$\dot{m}_{hw} = \dot{m}_{hwe} = \dot{m}_{hws} \quad (4.6)$$

Para o volume de controle 2 (VC₂):

$$\dot{Q} + \dot{m}_{ads} h_{ads} = \frac{dU_{vc2}}{dt} \quad (4.7)$$

Lembrando que no VC₂ estão as massas metálica (W_m), leito adsorvente (W_z) e do adsorvato refrigerante (W_{ads}), tem-se:

$$U_{vc2} = W_m C_{pm} \cdot (T_a - T_{ref}) + W_z C_{pz} \cdot (T_a - T_{ref}) + W_{ads} u_{ads} \quad (4.8)$$

Adotando $T_{ref} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$U_{vc2} = W_m C p_m \cdot T_a + W_z C p_z \cdot T_a + W_{ads} u_{ads} \quad (4.9)$$

Derivando em relação ao tempo:

$$\frac{dU_{vc2}}{dt} = (W_m \cdot C p_m) \cdot \frac{dT_a}{dt} + (W_z C p_z) \cdot \frac{dT_a}{dt} + u_{ads} \cdot \frac{dW_{ads}}{dt} + W_{ads} \frac{du_{ads}}{dt} \quad (4.10)$$

Lembrando que:

$$W_{ads} = q_a \cdot W_z \quad (4.11)$$

Tem-se:

$$\dot{m}_{ads} = \frac{dW_{ads}}{dt} = \frac{d(q_a \cdot W_z)}{dt} = W_z \frac{dq_a}{dt} \quad (4.12)$$

Reescrevendo a equação (4.7) :

$$\dot{Q} + \frac{dW_{ads}}{dt} \cdot h_{ads} = (W_m \cdot C p_m) \cdot \frac{dT_a}{dt} + (W_z C p_z) \cdot \frac{dT_a}{dt} + u_{ads} \cdot \frac{dW_{ads}}{dt} + W_{ads} \frac{du_{ads}}{dt} \quad (4.13)$$

Somando (4.5) e (4.13) :

$$-\dot{Q} + \dot{Q} + \frac{dW_{ads}}{dt} \cdot h_{ads} = \dot{m}_{hw} \cdot (h_{hws} - h_{hwe}) + (W_m \cdot C p_m) \cdot \frac{dT_a}{dt} + (W_z C p_z) \cdot \frac{dT_a}{dt} + u_{ads} \cdot \frac{dW_{ads}}{dt} + W_{ads} \frac{du_{ads}}{dt} \quad (4.14)$$

$$-\dot{m}_{hw} \cdot (h_{hws} - h_{hwe}) = (W_m \cdot C p_m) \cdot \frac{dT_a}{dt} + (W_z C p_z) \cdot \frac{dT_a}{dt} + W_{ads} \frac{du_{ads}}{dt} - \frac{dW_{ads}}{dt} \cdot h_{ads} + u_{ads} \cdot \frac{dW_{ads}}{dt} \quad (4.15)$$

$$u_{ads} \cdot \frac{dW_{ads}}{dt} - h_{ads} \cdot \frac{dW_{ads}}{dt} = \frac{dW_{ads}}{dt} (u_{ads} - h_{ads}) \quad (4.16)$$

O termo entre parêntesis no lado direito da equação (4.16) corresponde ao calor isostérico de adsorção ($\dot{Q}_{st}$), desta forma esta pode ser reescrita lembrando ainda (4.11) e (4.12):

$$\frac{dW_{ads}}{dt} (u_{ads} - h_{ads}) = \frac{dW_{ads}}{dt} \cdot \dot{Q}_{st} = \dot{Q}_{st} \frac{d(W_z q_a)}{dt} = W_z \cdot \dot{Q}_{st} \frac{dq_a}{dt} \quad (4.17)$$

Para o último termo no lado direito da equação (4.13), lembrando que as propriedades termodinâmicas na fase adsorvida são aproximadas para fase líquida:

$$W_{ads} \frac{du_{ads}}{dt} = W_z \cdot q_a \cdot \frac{dCp_{ads} \cdot T_a}{dt} = W_z \cdot q_a Cp_{qds} \frac{dT_a}{dt} \quad (4.18)$$

Para o termo do lado esquerdo da equação (4.15), tratando o reator como um trocador de calor e usando o método da efetividade:

$$\dot{m}_{hw} \cdot (h_{hwe} - h_{hws}) = \dot{m}_{hw} \cdot Cp_{hw} \cdot \varepsilon_a \cdot (T_{hw} - T_a) \quad (4.19)$$

Onde:

$$\varepsilon_a = 1 - e^{\left[\frac{-(U_a A_a)}{\dot{m}_{hw} Cp_w} \right]} \quad (4.20)$$

Assim a equação (4.15) pode ser reescrita na forma:

$$\dot{m}_{hw} \cdot Cp_{hw} \cdot \varepsilon_a \cdot (T_{hw} - T_a) = (W_m \cdot Cp_m) \cdot \frac{dT_a}{dt} + (W_z Cp_z) \cdot \frac{dT_a}{dt} + W_z \cdot q_a Cp_{qds} \frac{dT_a}{dt} + W_z \cdot \dot{Q}_{st} \frac{dq_a}{dt} \quad (4.21)$$

Fazendo as adaptações necessárias para cada componente do sistema (respeitando-se os sentidos dos fluxos de energia), tem-se:

Reator 01:

$$\dot{m}_{hw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{hw} - T_{a1}) = [W_z \cdot (c_{pz} + q_{a1} \cdot c_{pw}) + W_{am} \cdot c_{pm}] \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + W_z \cdot Q_{st} \cdot \frac{dq_{a1}}{dt} \quad (4.22)$$

Reator 02:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{aw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_{a2} \cdot (T_{a2} - T_{cw}) + [W_z \cdot (c_{pz} + q_{a2} \cdot c_{pw}) + W_{am} \cdot c_{pm}] \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} + W_z \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \cdot c_{pv} (T_{a2} - T_e) \\ = W_z \cdot Q_{st} \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Condensador:

$$\dot{m}_{cw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_c \cdot (T_c - T_{cw}) + (W_{cm} \cdot c_{pm}) \cdot \frac{dT_c}{dt} = [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot W_z \cdot \frac{dq_{a1}}{dt} \quad (4.24)$$

Evaporador:

$$\dot{m}_{chw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) + W_z \cdot \frac{dq_{a1}}{dt} \cdot c_{pw} (T_c - T_e) = W_z \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \cdot L(T_e) + W_{em} \cdot c_{pm} \cdot \frac{dT_e}{dt} \quad (4.25)$$

Tem-se ainda que acrescentar as correlações para pressão de saturação e concentração de adsorvato nos reatores.

Para a pressão foi adotada a equação de Antoine, cujos parâmetros A, B e C (Tabela 4-2) foram obtidos de SMITH et al. (2007) :

$$\ln P = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (4.26)$$

Tabela 4-2 Parâmetros da equação de Antoine

A	B	C
16,3872	3885,7000	230,1700

Fonte: SMITH et al. (2007)

Para zeolitas, foi adotada a equação de Dubinin-Asthakov, cuja forma na equação (4.27) é obtida no apêndice C, e as constantes q_{∞} , D e n foram obtidas no trabalho de LU et al (2002), os quais por sua vez estão indicados na

$$q = q_{\infty} \cdot e^{\left\{-D \cdot \left[T \cdot \ln\left(\frac{P_{sat}}{P}\right)\right]^n\right\}} \quad (4.27)$$

Tabela 4-3: Parâmetros da equação D-A para o par Zeolita13X / Água

$q_{\infty} (\text{kg água/kg zeolita})$	D	n
0,261	$1,90905804954 \cdot 10^{-6}$	1,73

Fonte: LU et al. (2002)

As correlações para determinação da concentração do fluido refrigerante no reator são diferentes em cada par adsorvente/adsorvato adotado e para o par sílica-gel/água, SUZUKI (1989, p.51) propõe fazer n igual a 1 na equação (4.27) e conforme demonstrado no apêndice D, obtêm-se uma equação do tipo Freundlich (Tabela 4-4):

$$q = q_{\infty} \cdot \left(\frac{P}{P_{sat}}\right)^{\frac{1}{N}} \quad (4.28)$$

Tabela 4-4 : Parâmetros da equação Freundlich para o par Silica-gel / Água

$q_{\infty} (\text{kg água/kg sílica})$	N
0,552	1,6

Fonte: CHO e KIM (1992)

Lembrando que as concentrações q_{a1} e q_{a2} são função das pressões de saturação, que por sua vez são funções das temperaturas dos reatores e do condensador e evaporador (T_{a1}, T_{a2}, T_c e T_{ev} respectivamente), tem-se um conjunto de quatro equações diferenciais ordinárias não lineares, com quatro incógnitas, que podem ser resolvidos numericamente com auxílio de um computador.

O método numérico escolhido foi o de Euler, e para tanto, um rearranjo algébrico é realizado, para que o conjunto de equações fique na forma canônica conforme descrito por CHAPRA e CANALE, (2008) :

$$\begin{aligned}
 y_1^{k+1} &= y_1^k + h \cdot \Phi_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\
 y_2^{k+1} &= y_2^k + h \cdot \Phi_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\
 &\vdots \\
 y_n^{k+1} &= y_n^k + h \cdot \Phi_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n)
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

Assim após o rearranjo algébrico, as equações (4.22), (4.23), (4.24), (4.25), (4.26) e (4.28) ficam na seguinte forma:

$$\frac{dT_{a1}}{dt} = \frac{Q_{wh} \cdot R - K \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \tag{4.30}$$

$$\frac{dT_{a2}}{dt} = \frac{U \cdot Q_{wc} - M \cdot \left\{ Q_e + \left[\frac{Q_{wh}(W \cdot S - R \cdot F) + Q_c \cdot (K \cdot F + W \cdot L)}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right] \right\}}{(M \cdot V - N \cdot U)} \tag{4.31}$$

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \tag{4.32}$$

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{V \cdot Q_{wc} - N \cdot \left\{ Q_e + \left[\frac{Q_{wh}(W \cdot S - R \cdot F) + Q_c \cdot (K \cdot F + W \cdot L)}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right] \right\}}{(M \cdot V - N \cdot U)} \tag{4.33}$$

Os termos W, S, T, R, F, K, S, M, N, U, V, Q_e, Q_{wh}, Q_c & Q_{wc} estão deduzidos no apêndice A.

Organizando na forma:

$$\frac{dT_{a1}}{dt} = \Phi_1(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.34)$$

$$\frac{dT_{a2}}{dt} = \Phi_2(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.35)$$

$$\frac{dT_c}{dt} = \Phi_3(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.36)$$

$$\frac{dT_e}{dt} = \Phi_4(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.37)$$

As temperaturas podem então ser determinadas numericamente na forma das equações (4.29) :

$$T_{a1}^{k+1} = T_{a1}^k + h \cdot \Phi_1(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.38)$$

$$T_{a2}^{k+1} = T_{a2}^k + h \cdot \Phi_2(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.39)$$

$$T_c^{k+1} = T_c^k + h \cdot \Phi_3(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.40)$$

$$T_e^{k+1} = T_e^k + h \cdot \Phi_4(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (4.41)$$

4.3 Modelamento com recuperador de calor e reservatório de água gelada agregados:

No modelo proposto originalmente esquematizado na Figura 4.1, as temperaturas do fluido de aquecimento do reator (T_{hw}) e de retorno de água gelada no evaporador (T_{chw}) são mantidas constantes. A partir deste momento são acrescentados um reservatório para resfriamento de água e o fluido quente passa a ser aquecido via recuperador de calor instalado em uma corrente de gás quente conforme esquematizado na Figura 4.4. Assim, T_{hw} e T_{chw} passam a ser variáveis também.

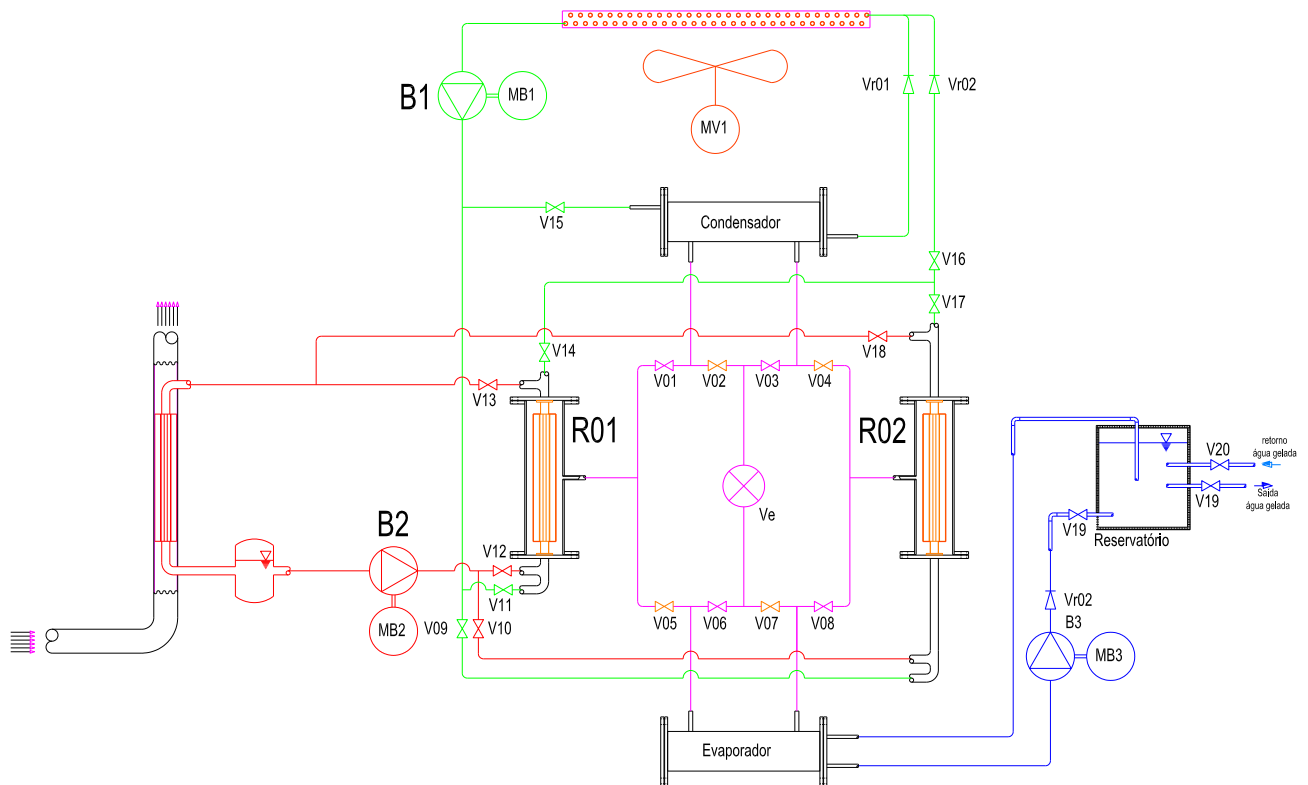


Figura 4.4: Diagrama do sistema com recuperador e reservatório para água gelada

4.3.1 Modelamento para o resfriamento da água gelada

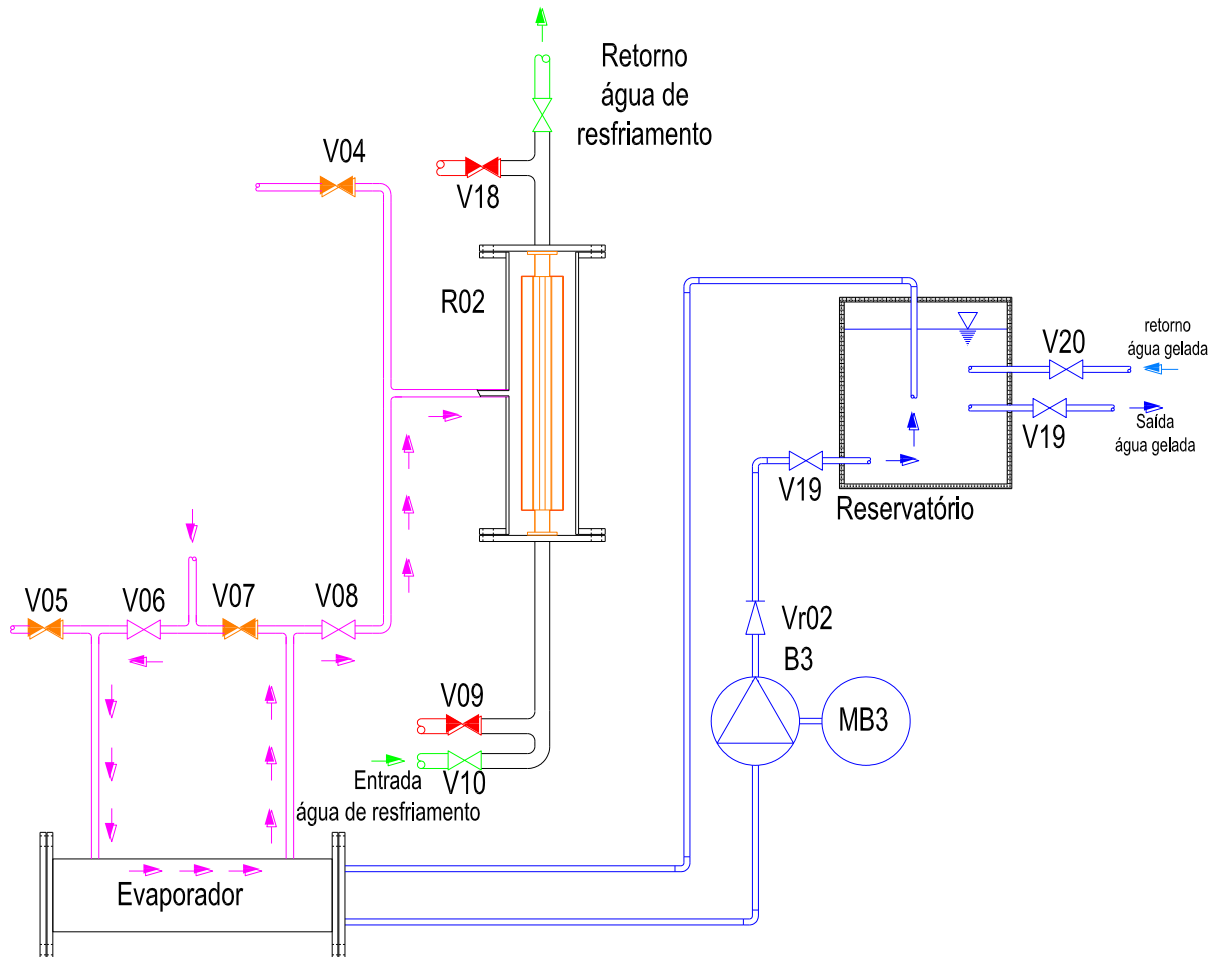


Figura 4.5: Diagrama expondo o processo de adsorção e resfriamento da água gelada

Para a água a ser resfriada no reservatório (denominada água gelada), conforme pode ser visto na Figura 4.5, parte-se da temperatura ambiente e chega-se a uma temperatura de equilíbrio. Desta forma, é necessário mais uma equação levando em conta a variação da temperatura (T_{chw}) da água gelada.

Assume-se neste caso ainda que a temperatura T_{cw} da água de resfriamento, que resfria o condensador e o reator no processo de adsorção, como constante.

A partir do proposto por KERN (1983), referindo-se ao resfriamento por batelada de um reservatório conectado a um trocador de calor:

$$W_w \frac{dT}{dt} = \dot{m}_w \cdot C_{pw} (T_{res} - T) \quad (4.42)$$

Inserindo uma modificação para o método da efetividade, levando em conta a temperatura de evaporação no trocador de calor:

$$W_w \cdot C_{pw} \cdot \frac{dT_{chw}}{dt} = \dot{m}_w \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) \quad (4.43)$$

Acrescentando as perdas no reservatório e a capacitância térmica dos componentes, a equação torna-se de forma geral:

$$\sum W_w \frac{dT_{chw}}{dt} = \dot{m}_w \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) + \sum UA_i \cdot (\Delta T) \quad (4.44)$$

Para o modelo em questão fica:

$$(W_{m\ res} \cdot C_{p\ st} + W_{chw} \cdot C_{pw} + W_{eps} \cdot C_{p\ eps}) \cdot \frac{dT_{chw}}{dt} = \dot{m}_{chw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) + [(UA)_{lat} + (UA)_{Tampa}] \cdot (T_{amb} - T_{chw}) \quad (4.45)$$

$$\frac{dT_{chw}}{dt} = \frac{\{\dot{m}_{chw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) + [(UA)_{lat} + (UA)_{Tampa}] \cdot (T_{amb} - T_{chw})\}}{(W_{m\ res} \cdot C_{p\ st} + W_{chw} \cdot C_{pw} + W_{eps} \cdot C_{p\ eps})} \quad (4.46)$$

Desta forma tem-se:

$$\frac{dT_{chw}}{dt} = \phi_5(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e, T_{chw}, T_{hw}) \quad (4.47)$$

4.3.2 Modelamento para o aquecimento dos reatores com recuperador de calor

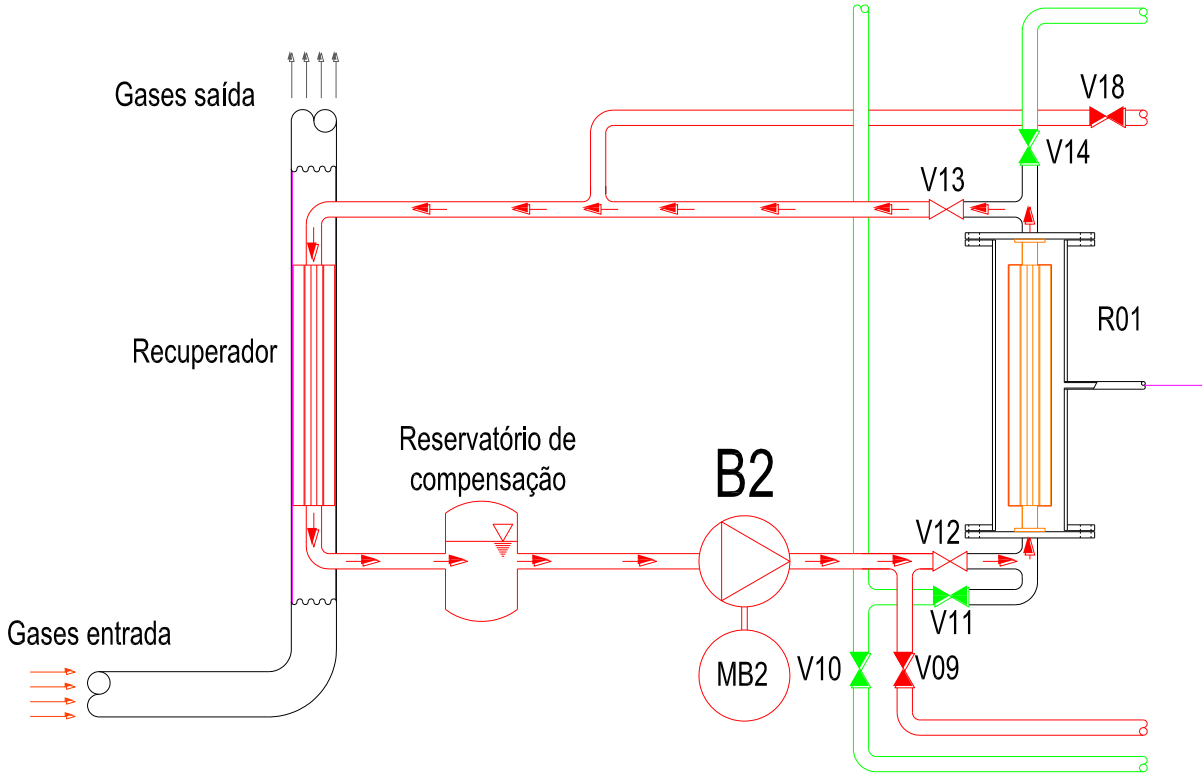


Figura 4.6: Diagrama expondo recuperador e circuito de aquecimento da água e do reator

Para o modelo em estudo, o aquecimento dos reatores é feito através da circulação de um fluido quente (no caso água), que por sua vez é aquecido por uma corrente gasosa a uma temperatura constante T_{ge} (Figura 4.6), por meio de um trocador recuperador de calor. Neste caso, também a temperatura T_{hw} varia, pois a cada inversão de papéis nos reatores, o fluxo de água quente sofre uma queda repentina de temperatura, quando entra em contato com o reator que estava sendo resfriado nas etapas de resfriamento isostérico e de adsorção.

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot (T_{ge} - T_{le}) - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \\ & = W_{tb} C_{pm} \frac{dT_{tb}}{dt} + W_{alt} C_{pm} \frac{dT_{alt}}{dt} + W_{cc} C_{pst} \frac{dT_{cc}}{dt} + W_{wh} C_{pw} \frac{dT_l}{dt} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Assumindo as aproximações (ver apêndice B):

$$\begin{aligned}
T_{tb} &= \overline{T_m} \\
T_{alt} &= \overline{T_{alt}} \\
T_{cc} &= T_{ge} \\
T_{ls} &= T_{hw}
\end{aligned} \tag{4.49}$$

Chega-se após os devidos rearranjos:

$$\frac{dT_{hw}}{dt} = \frac{\dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \{ \varepsilon_{rec} \cdot [(1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 \cdot T_{hw}] - \varepsilon_{a1} \cdot (T_{hw} - T_{a1}) \}}{[W_{tb} \cdot C_{pm} \cdot (\tau_3 + C_4) + W_{cc} \cdot C_{pst} \cdot K_8 - W_{hw} \cdot C_{pw} K_{10}]} \tag{4.50}$$

$$\frac{dT_{hw}}{dt} = \phi_6(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e, T_{chw}, T_{hw}) \tag{4.51}$$

Sendo esta a sexta equação diferencial do sistema a ser resolvido.

Os termos K_{10}, K_9, τ_3, C_4 e K_8 estão demonstrados no apêndice B.

4.4 Desenvolvimento do modelo computacional

Para obter os resultados numéricos do modelo desenvolvido, foram elaboradas rotinas computacionais. No apêndice E – Fluxogramas computacionais estão representados os fluxogramas principal, de cálculo das isósteras e do processo de desorção e adsorção.

Tal representação contempla a etapa de validação do modelo, comparável ao proposto por CHO e KIM (1992). Para a etapa subsequente, são acrescentados:

- As sub-rotinas para cálculo da efetividade do recuperador de calor;
- São introduzidas as propriedades e temperatura (T_{ge}) dos gases quentes no recuperador de calor;
- Os termos da equação de Euler que transformam as temperaturas de água quente (T_{hw}) e de água gelada (T_{chw}) em variáveis;
- A lógica de programação permanece a mesma

As rotinas computacionais foram todas desenvolvidas no software Matlab[®], e na sequência foram executadas as simulações, obtendo-se primeiro os resultados que validaram o modelo com base nos resultados apresentados por CHO e KIM (1992), tanto da simulação numérica quanto para o experimento por eles realizado.

5 Resultados e discussões

5.1 Validação do modelo:

A partir dos desenvolvimentos realizados no capítulo 4, são apresentados os resultados da simulações para validar o modelo do presente trabalho tendo como referencia os resultados obtidos por CHO e KIM (1992), lembrando que as mesmas condições iniciais e limítrofes foram mantidas conforme mostrado na Tabela 5-1:

Tabela 5-1: Dados de entrada e constantes usados para simulação de validação

$\dot{m}_{chw}$	= 1.000 kg/h	N	= 1.6
$\dot{m}_{hw}$	= 3.000 kg/h	q_{∞}	= 0,552 kg/kg
$\dot{m}_{cw}$	= 4.000 kg/h	Q_{st}	= 2.800.000 J/kg
$\dot{m}_{aw}$	= 6.000 kg/h	C_{pz}	= 920 J/kg.K
A_{a1}	= 46,90 m ²	C_{pw}	= 4.204 J/kg.K
A_{a2}	= 46,90 m ²	C_{pv}	= 1.866 J/kg.K
A_c	= 2,50 m ²	T_{hw}	= 85 °C (358,15 K)
A_e	= 8,15 m ²	T_{cw}	= 14 °C (287,15 K)
W_z	= 110 kg	T_{chw}	= 8,4 °C (281,55 K)
W_{a1}	= 665 kg	T_{evo}	= 5 °C (278,15 K)
W_{a2}	= 665 kg	T_{co}	= 40 °C (313,15 K)
W_{cm}	= 177 kg	T_{a1o}	= 19,8 °C (292,95 K)
W_{em}	= 580 kg	T_{a2o}	= 79,7 °C (352,86 K)
L_c	= 2.410.000 J/kg	h	= 0,1 s
L_e	= 2.490.000 J/kg		

Fonte: CHO e KIM (1992)

As Figura 5.1 e Figura 5.2 mostram as curvas P x T, dos modelos numéricos deste trabalho e o do trabalho de referência, bem como os resultados experimentais deste mesmo trabalho, para os reatores R01 e R02 respectivamente.

Comparando-se estas curvas com os ciclos ideais mostrados na Figura 4.2 nota-se como principal diferença que os processos de desorção e adsorção não ocorrem a pressão constante (processos G-H e F-I na Figura 4.2), o que é confirmado pelos resultados experimentais.

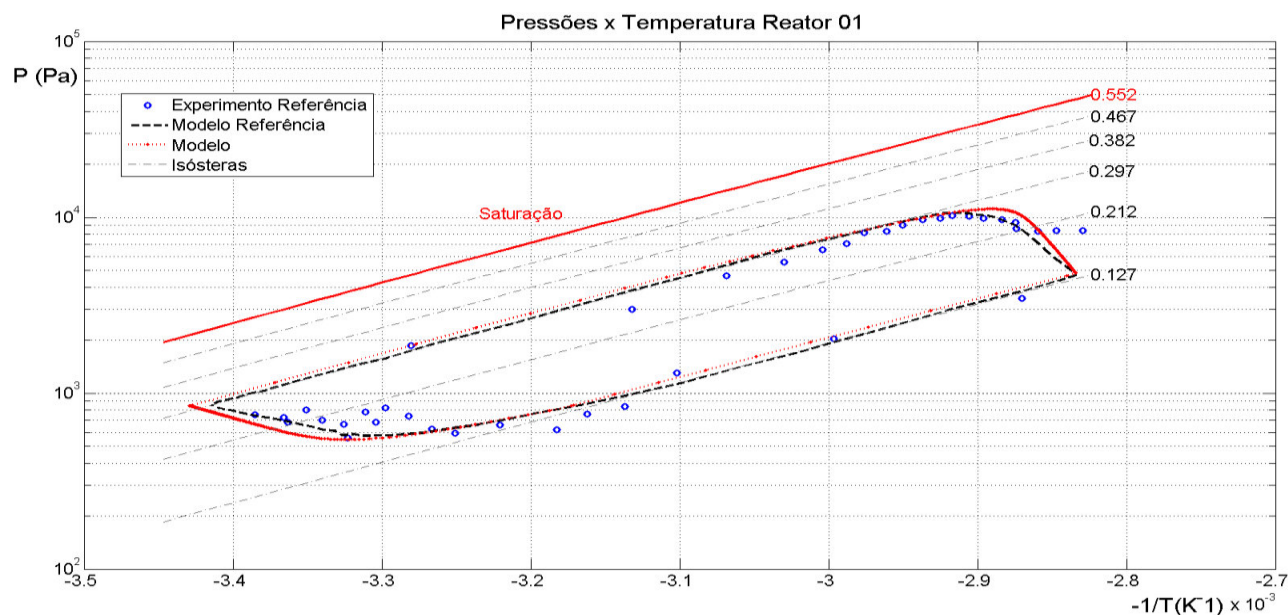


Figura 5.1: Comparativo entre modelo, simulação e experimento de CHO e KIM (1992), reator 01

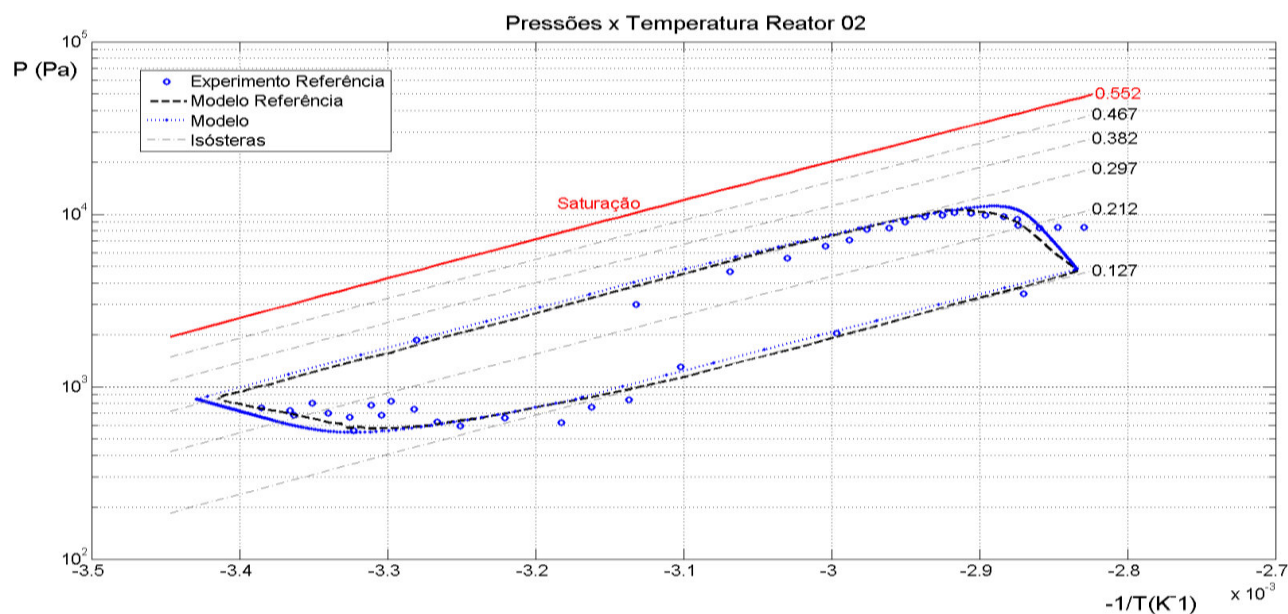


Figura 5.2 : Comparativo entre modelo, simulação e experimento de CHO e KIM (1992), reator 02

O modelo de equilíbrio prevê que nesta fase o condensador e o reator em desorção estão à mesma pressão (de saturação), assim como o evaporador e o reator em adsorção, conforme descrito pelas equações (4.22), (4.23), (4.24) e (4.25). A pressão de saturação no condensador, por sua vez, determinada através da equação de Antoine (4.26), é dependente da temperatura de saturação.

À medida que o reator vai sendo aquecido, o refrigerante é desorvido a temperaturas também mais elevadas, aumentando também o calor sensível de cada massa diferencial de adsorvato que chega ao condensador (termos do lado direito da equação (4.24)). O condensador é arrefecido pela água a uma taxa de vazão ($\dot{m}_{cw}$) e de temperatura de entrada (T_{cw}) constantes, assim de início a taxa de calor removido pela água de resfriamento não é suficiente para resfriar o adsorvato e em seguida condensá-lo de imediato, provocando assim um aumento na temperatura e na pressão do condensador, chegando a um novo equilíbrio líquido-vapor.

À medida que processo avança, a taxa de desorção vai diminuindo, e chega-se a um ponto de inflexão na curva, a partir do qual o resfriamento do condensador é mais que suficiente para remover o calor contido nas massas de adsorvato que chegam a ele, possibilitando, assim, uma

queda na temperatura de condensação e consequente queda na pressão do conjunto reator-condensador.

O líquido condensado não é acumulado e segue diretamente para o evaporador que por sua vez está conectado ao reator R02 em processo de adsorção. Neste caso a taxa de adsorção também decai, mas de início, o reator R02, tem como necessidade maior o resfriamento do leito sólido e da massa metálica, sendo ainda pequeno o aumento de energia interna provocado pela adsorção, assim, o resfriamento do reator é mais que suficiente para remover o calor do leito aquecido com pequena massa de refrigerante adsorvido. À medida que o processo avança, para sustentar a adsorção a concentrações cada vez maiores, o reator deve ser resfriado para que o quociente entre a pressão de saturação de líquido à temperatura do reator (termo P_{sat} nas equações (4.28) (4.27)), e a pressão de evaporação no evaporador seja cada vez menor. Neste caso, também há um ponto de inflexão na curva $P \times T$, onde mesmo com a temperatura no reator R02 continuando a ser reduzida, a velocidade do resfriamento passa a não ser suficiente para adsorção da massa de refrigerante evaporada, deslocando o equilíbrio líquido-vapor para um patamar de pressão mais elevada.

Na etapa de isósteras, no entanto, as curvas são semelhantes ao modelo ideal. Vale observar ainda as várias isósteras paralelas, que auxiliam na visualização da variação das concentrações pelas quais passam os processos de adsorção e desorção.

A linha de saturação além de seu significado físico indica o conjunto de pontos onde os quocientes entre as pressões na equação (4.28) são iguais a 1, resultando no valor da concentração máxima possível (no caso q_{∞} igual a $0,552 \text{ kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sílica-gel}}$).

A Figura 5.3 mostra as curvas obtidas no modelo numérico desenvolvido neste trabalho comparadas às curvas numéricas e experimentais obtidas por CHO e KIM (1992), ressalte-se neste momento, que os dados desta curva foram extraídos do 6º e último ciclo de simulação, quando as variáveis estão estabilizadas e repetem-se de forma periódica e regular.

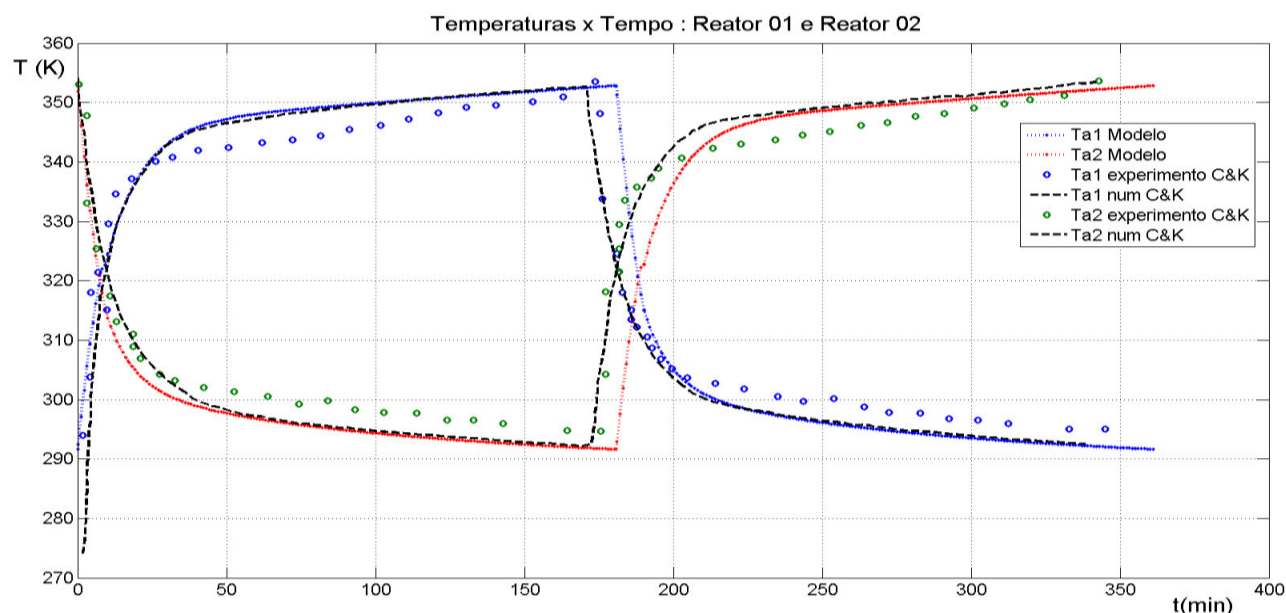


Figura 5.3 Comparativo entre modelo, modelo e experimento de SOON-HAENG e KIM (1992), perfil de temperaturas

Os reatores 01 e 02, operando fora de fase, tem o mesmo comportamento, no entanto, e apesar de não citado explicitamente no trabalho de CHO e KIM (1992), nota-se um salto ao fim da isóstera de resfriamento, Figura 5.4, quando as rotinas são executadas diretamente a partir das equações desenvolvidas para o modelo.

A hipótese levantada foi que o aquecimento do reator é um processo mais veloz que o resfriamento do mesmo, dado que os dois reatores são iguais, sendo assimétricas as diferenças de temperatura para o aquecimento e para o resfriamento. Desta forma o reator em processo de aquecimento isostérico chega primeiro a pressão de condensação que o seu par em processo de resfriamento isostérico chega a pressão de evaporação. Sendo estabelecido que a abertura das válvulas para início dos processos de desorção e adsorção simultaneamente dá-se no momento em que a pressão de condensação é alcançada, o reator em processo de resfriamento ainda não chegou ao seu limite, a pressão de evaporação. Quando o critério de mudança no regime de funcionamento é mudado, estabelecendo-se que as válvulas serão abertas quando o reator em processo de resfriamento isostérico chegue ao seu limite (pressão de evaporação), nota-se que a salto migra para o reator em aquecimento e desorção, conforme pode ser visto na Figura 5.5:, ou seja, o mesmo passa de seu limite (pressão de condensação).

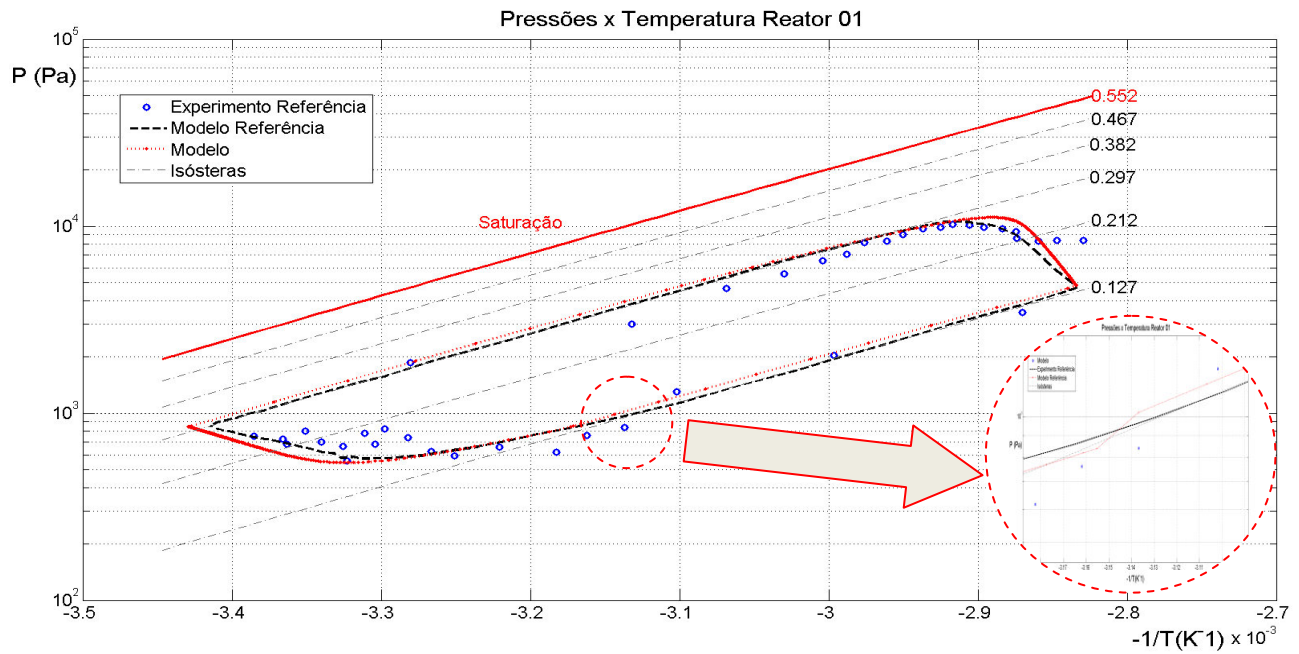


Figura 5.4 : Salto na curva do resfriamento

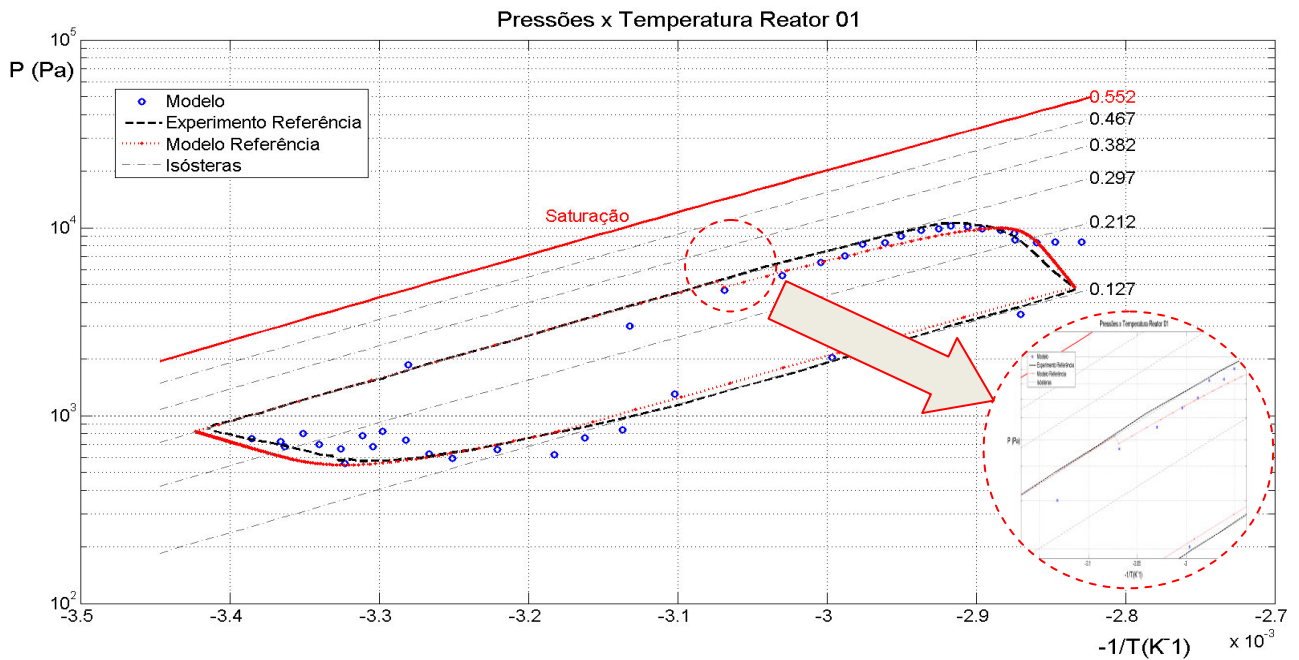


Figura 5.5: Salto na curva de aquecimento

Esta conclusão é confirmada por VAN BENTHEN et al. (1995), e assim, para que fossem obtidas as curvas da Figura 5.1e da Figura 5.2, foi inserido no programa um comando de espera por parte do reator em aquecimento, onde este aguarda o reator em resfriamento isostérico chegar

ao seu limite, a pressão de evaporação, e neste instante as válvulas são abertas e os processos de adsorção e desorção simultâneos são iniciados.

Embora haja um afastamento maior nas etapas de desorção e adsorção, obteve-se uma boa aproximação em relação aos resultados obtidos por CHO e KIM (1992), levando-se em conta que não está explícito na referência qual o modelo usado para o cálculo das pressões de saturação.

A Tabela 5-2 completa esta etapa de validação, na linha A, é observado o balanço energético sem o controle de espera no aquecimento, e na linha B, com este controle. A carga térmica encontrada coincide com o valor publicado no trabalho de referência considerando dois algarismos significativos.

Assim, diante dos resultados e comparações apresentadas, o modelo desenvolvido neste trabalho pode ser considerado como validado.

Tabela 5-2 : Balanço energético do sistema

	Ciclo	tCIC (min)	Q_{ads} (MJ)	Q_{des} (MJ)	Q_c (MJ)	Q_e (MJ)	Q_e (TR)
A	1	361,34	159,67	172,88	95,82	97,87	1,28
B	1	363,98	156,98	175,32	96,35	95,28	1,24
Cho e Kim (1992)		350,00					1,20

5.1.1 Avaliação da variação dos resultados conforme o passo de tempo h:

Foram feitas simulações para medir a variação dos resultados numéricos com o passo de tempo h adotado na validação do modelo. Mediu-se a variação percentual média das variáveis, tomando como referência um passo mínimo de $h=0,005$ s no tempo (o que resulta em 12.000 iterações a cada minuto). Este estudo é apresentado na Tabela 5-3 :

Tabela 5-3 : Comparativo da diferença média (%) entre os dados numéricos, referência $h=0,005$ s

	$h=0,1s$	$h=0,5s$	$h=0,6s$	$h=0,8s$
q_{a1}	0,0010	0,2585	0,2627	0,2939
q_{a2}	0,0011	0,2596	0,2693	0,2970
T_{a1}	0,0002	0,0537	0,0570	0,0594
T_{a2}	0,0002	0,0537	0,0572	0,0596
P_{a1}	0,0034	0,8510	0,9059	0,9367
P_{a2}	0,0035	0,8721	0,9225	0,9826
P_{sat1}	0,0035	0,8640	0,9186	0,9497
P_{sat2}	0,0036	0,8738	0,9272	0,9748
T_{ev}	0,0001	0,0126	0,0134	0,0140
T_c	0,0002	0,0301	0,0317	0,0343

As maiores variações encontradas estão nas medidas de pressão, não sendo porém significativas, na etapa de validação, mesmo para passos de tempo maiores os resultados não distorcem-se significativamente, no entanto limita-se aos resultados desta tabela pois serão os mesmos analisados nas etapas subjacentes, onde as distorções são significativas para passos maiores.

Como as rotinas já haviam sido executadas, para os resultados apresentados nesta etapa usou-se $h=0,1s$. A utilidade desta análise revela-se mais valiosa na fase posterior, onde várias simulações são necessárias e um passo de tempo maior resulta em um esforço computacional menor.

5.2 Modelo com recuperador de calor e reservatório de água gelada:

Após a realização da validação do modelo, a programação em Matlab® foi retomada para que fossem inseridas as expressões e rotinas que simulassem a operação com o recuperador de calor e o reservatório de água gelada agregados. Dessa forma, as temperaturas de água quente e de água gelada tornaram-se variáveis do sistema. Todos os parâmetros construtivos do ciclo de adsorção foram mantidos, sendo apenas especificados novos parâmetros associados ao recuperador e reservatório de água gelada.

As simulações foram feitas submetendo o sistema a diferentes condições de demanda térmica, sendo a primeira na forma de batelada, ou seja, resfriar uma determinada massa de água até atingir uma temperatura previamente especificada.

Nas demais simulações, o sistema foi submetido a cargas térmicas variando de 0,6 TR (2,11 kW) a 1,1 TR (3,87 kW), sendo que estes valores foram escolhidos em função dos limites encontrados para as condições de operação dadas, que por sua vez foram mantidas iguais às do modelo de validação.

Ao submeter o modelo a cargas térmicas acima de 3,87 kW (1,1 TR), o sistema não consegue resfriar a água a temperaturas menores que 25 °C, equilibrando-se com a temperatura da água de arrefecimento, ou seja, não há resfriamento útil.

Para cargas térmicas menores que 1,76 kW (0,5 TR), o sistema atinge a temperatura limite adotada de água gelada de 5°C e o resfriamento é interrompido antes que esta temperatura chegue a seu limite de equilíbrio. A escolha deste limite de 5 °C, embora arbitrária, reflete a preocupação com a validade do modelo, pois temperaturas mais baixas de água gelada requerem temperaturas ainda menores de evaporação do adsorvato refrigerante e, embora o modelo retorne resultados matematicamente coerentes, estes não terão significado físico, pois estarão fora do limite inferior da equação de Antoine (4.26) (SMITH et al. 2007).

Estas simulações tem por objetivo verificar o comportamento do modelo diante destas novas variáveis, observar as convergências e estabilidades, para que o mesmo possa ser utilizado em uma próxima etapa (de projeto), quando um equipamento experimental poderá vir a ser concebido e otimizado antes de ser construído.

5.2.1 Parâmetros , propriedades e dados de entrada:

A simulação com recuperador de calor e reservatório de água gelada acrescenta em relação a simulação de validação, as propriedades físicas do gás quente (Tabela 5-4) e dos materiais construtivos dos novos componentes (Tabela 5-8), bem como obrigatória a adoção das condições iniciais de temperatura da água quente (T_{hw}), água gelada (T_{chw}), e inserida a temperatura ambiente (T_{amb}) como constante. (em destaque em negrito na Tabela 5-5):

Tabela 5-4: Vazão e propriedades físicas do gás quente

$\dot{m}_g$	C_{pg}	μ_g
94,68 kg/h	1.200 J/kg.K	$3,74.10^{-5}$ N.s/m ²

Fonte: Hytron

Tabela 5-5: Valores iniciais da simulação com recuperador e reservatório

T_{amb}	30 °C (303,15 K)
T_{ge}	90 °C (363,15 K)
T_{chwo}	30 °C (303,15 K)
T_{hwo}	30 °C (303,15 K)
T_{evo}	30 °C (303,15 K)
T_{co}	30 °C (303,15 K)
T_{a1o}	30 °C (303,15 K)
T_{a2o}	85 °C (358,15 K)

5.2.2 Características (Dados e parâmetros) do recuperador de calor e do reservatório de água gelada:

Levando-se em consideração materiais encontrados no mercado, foi idealizado um reservatório para água gelada cujas características dimensionais são apresentadas na Tabela 5-6.

Tabela 5-6: Características do reservatório de água gelada

Volume	1 m ³
Material de construção	Aço AISI 316
Espessura da chapa	4,75 mm
Tipo de isolamento	EPS
Espessura do isolamento	25 mm

O recuperador de calor foi idealizado tomando como base um evaporador atmosférico para tanques de gases industriais, disponível para a pesquisa (ver Figura B0.1 no apêndice B), cujas características dimensionais estão na Tabela 5-7 :

Tabela 5-7: Características do recuperador de calor

Diâmetro do tubo	27,8 mm
Espessura do tubo	2,0 mm
Material de construção	Alumínio
Espessura das aletas	2,0 mm
Número de aletas	7
Diâmetro interno da carcaça	90 mm
Material da carcaça	Aço AISI 316
Comprimento do conjunto	400 mm

Tabela 5-8: Propriedades físicas dos materiais construtivos do recuperador e do reservatório

	k (W/m.K)	ρ (kg / m ³)	C _p (J/kg.K)
Aço AISI 316	13,4	8.238	468
Alumínio	177	2707	875
EPS®	27.10 ⁻³	55	1210

Fonte: INCROPERA, F.P. et al (2008)

5.2.3 Simulação por batelada :

Os comportamentos das curvas de pressão em função da temperatura dos reatores R01 e R02 são mostrados nas Figura 5.6 e Figura 5.7 respectivamente. Observa-se que diferentemente da simulação de validação, não há uma convergência imediata nestas curvas.

No ciclo de partida há uma tendência a ser atingida a máxima concentração possível para as condições dadas, e em seguida o valor das isósteras de aquecimento vão diminuindo, reduzindo também a massa de refrigerante ciclada à medida que os ciclos se sucedem.

Esta característica será percebida mais claramente nas simulações seguintes, pois no caso mostrado da simulação por batelada da sílica-gel o número de ciclos é reduzido.

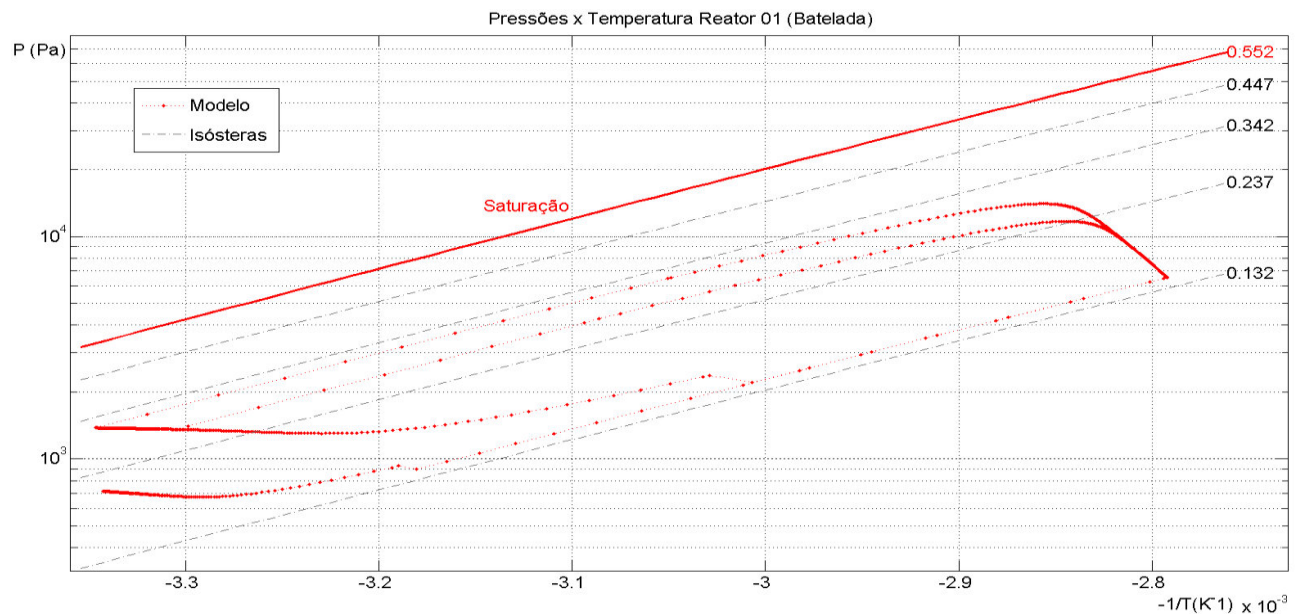


Figura 5.6: Curvas pressão x temperatura do reator 01 em resfriamento por batelada de 1 m³ de água

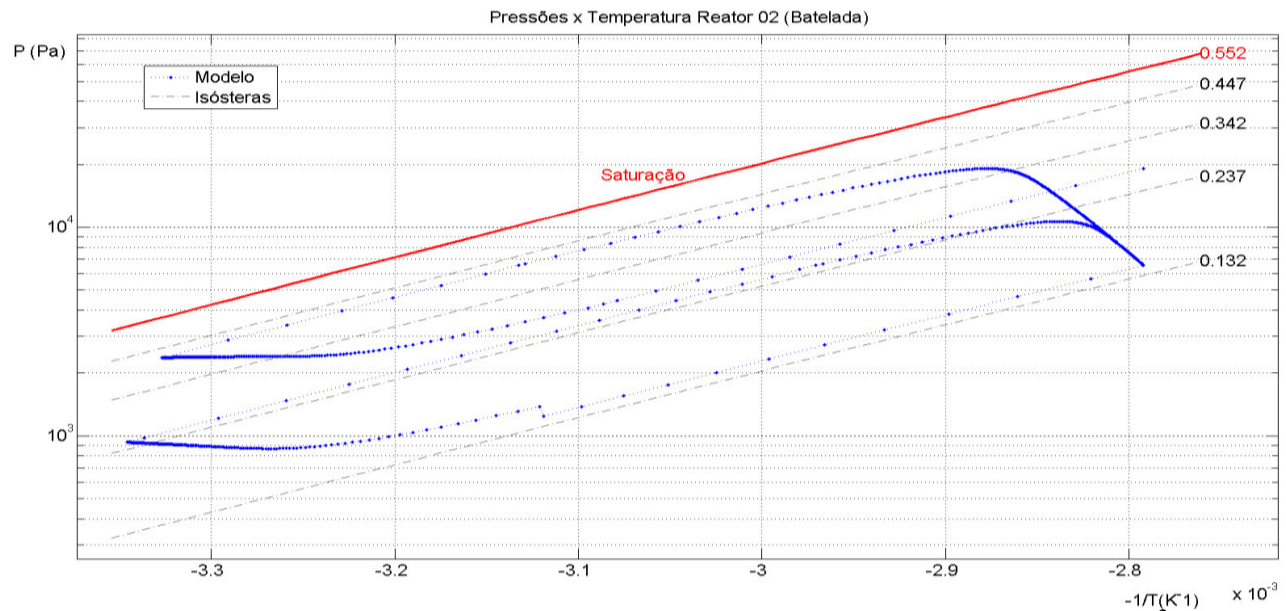


Figura 5.7: Curvas pressão x temperatura do reator 02 em resfriamento por batelada de 1m³ de água

A Figura 5.8 mostra que o limite inferior de 278.15 K (5°C) adotado para a água gelada é atingido em dois ciclos partindo-se das condições iniciais adotadas. Observa-se ainda que a temperatura de evaporação vá sendo reduzida a patamares cada vez menores. Combinado a isto, tem-se a temperatura do retorno da água gelada também diminuindo, pois, relevando-se as perdas térmicas pelo isolamento do reservatório, não há carga térmica significativa que contribua para uma elevação desta temperatura de água gelada.

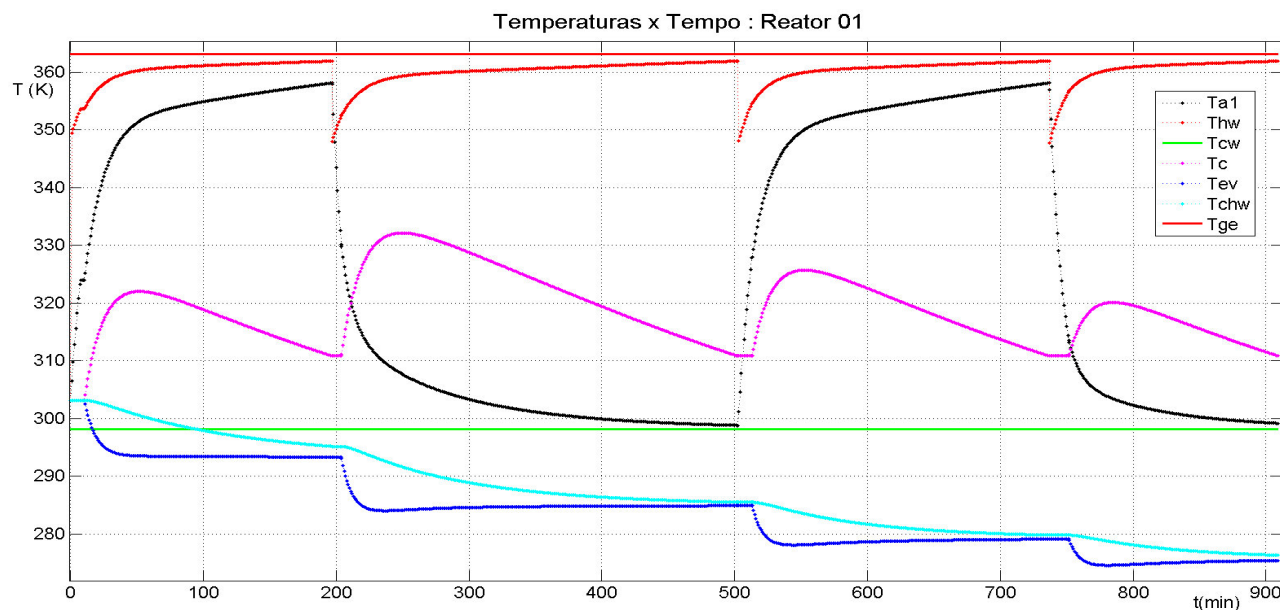


Figura 5.8: Simulação de resfriamento por batelada

A Tabela 5-9 mostra o balanço energético do sistema e, à semelhança do observado com as figuras acima, ocorrem diferenças em relação ao modelo usado na validação (Tabela 5-2), tais como o tempo de ciclo inicialmente maior e potência térmica descendente, variando de 2,93 kW para 2,01 kW, enquanto no modelo de validação a mesma era constante no valor de 4,50 kW (1,28 TR).

Tabela 5-9: Balanço energético (batelada)

Ciclo	tACC (min)	tCIC (min)	Q_{ads} (MJ)	Q_{des} (MJ)	Q_c (MJ)	Q_{hot} (MJ)	Q_e (MJ)	$\dot{Q}_e$ (kW)	COP
1	502,32	502,33	151,60	192,18	110,98	191,73	84,94	2,93	0,44
2	909,18	406,87	102,83	150,11	77,64	149,71	45,87	2,01	0,31

5.2.4 Simulações com carga térmica contínua:

O sistema submetido a diferentes condições de carga térmica é analisado nesta sessão, (Tabela 5-10):

Tabela 5-10: Cargas Térmicas utilizadas na simulação

Simulação	Carga térmica (kW)	Carga térmica (TR)
01	2,11	0,60
02	2,46	0,70
03	2,81	0,80
04	3,17	0,90
05	3,52	1,00
06	3,87	1,10

As curvas de pressão em função da temperatura da simulação 06 (Tabela 5-10) são mostradas na Figura 5.9 e na Figura 5.10, representando o comportamento do sistema em 40 ciclos. Observa-se na primeira figura que os ciclos convergem para uma condição na qual o reator adsorve uma quantidade maior de refrigerante a medida que o número de ciclos aumenta (conforme indicado nas setas), com a isótera de aquecimento isostérico mais próxima de 0,4 kg/kg (massa de adsorvato / massa de adsorvente) que os 0,2 kg/kg obtidos na condição de partida à temperatura ambiente.

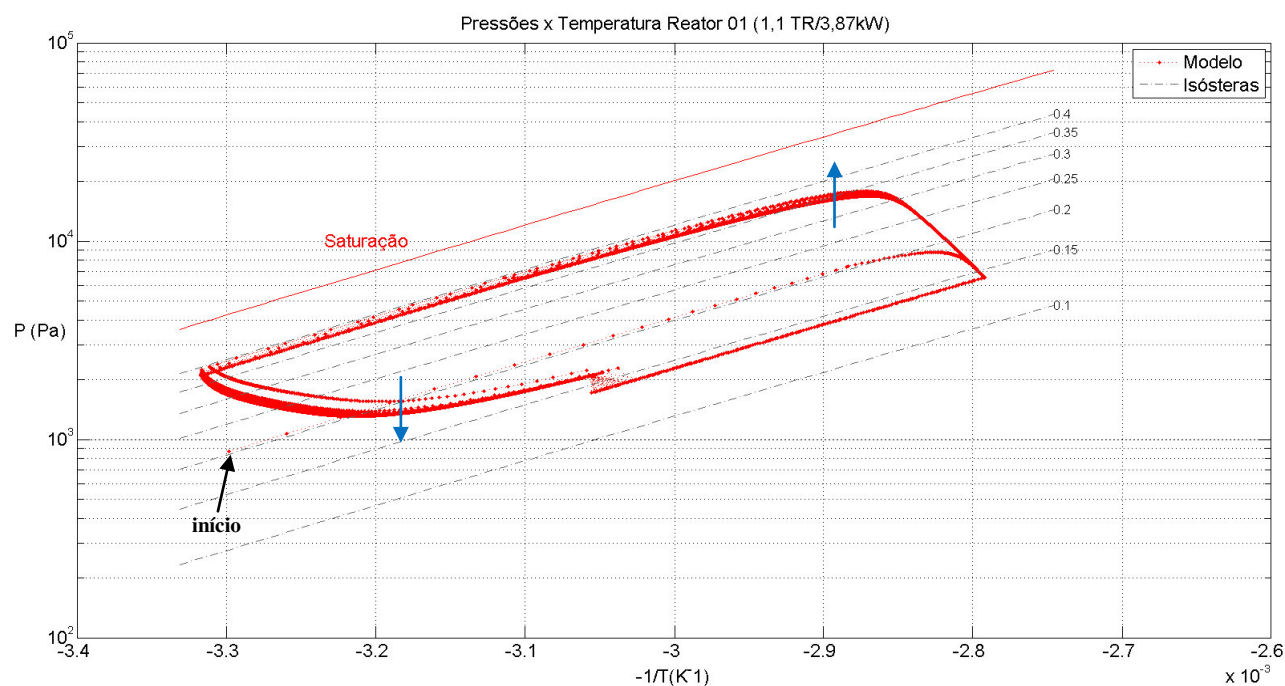


Figura 5.9 : Curvas pressão x temperatura do reator 01, 40 ciclos com carga térmica

A Figura 5.10 trata do reator R02. Observa-se que o mesmo converge para as mesmas condições de operação do reator R01, salvo no caso da partida, que repetindo o ocorrido no processo por batelada (Figura 5.7) apresenta uma primeira curva de adsorção diferente do reator R01. Isto ocorre devido a condição de partida adotada para o modelo, onde o reator 02 parte de uma temperatura mais elevada que a adotada no reator 01 (no caso, temperatura ambiente). Quando se analisa esta ocorrência em conjunto com a Figura 5.11, pode ser percebido que ela acontece apenas no primeiro ciclo e desaparece nos ciclos seguintes, pois as temperaturas e pressões de saturação tanto na evaporação como na condensação já são resultantes da operação do sistema.

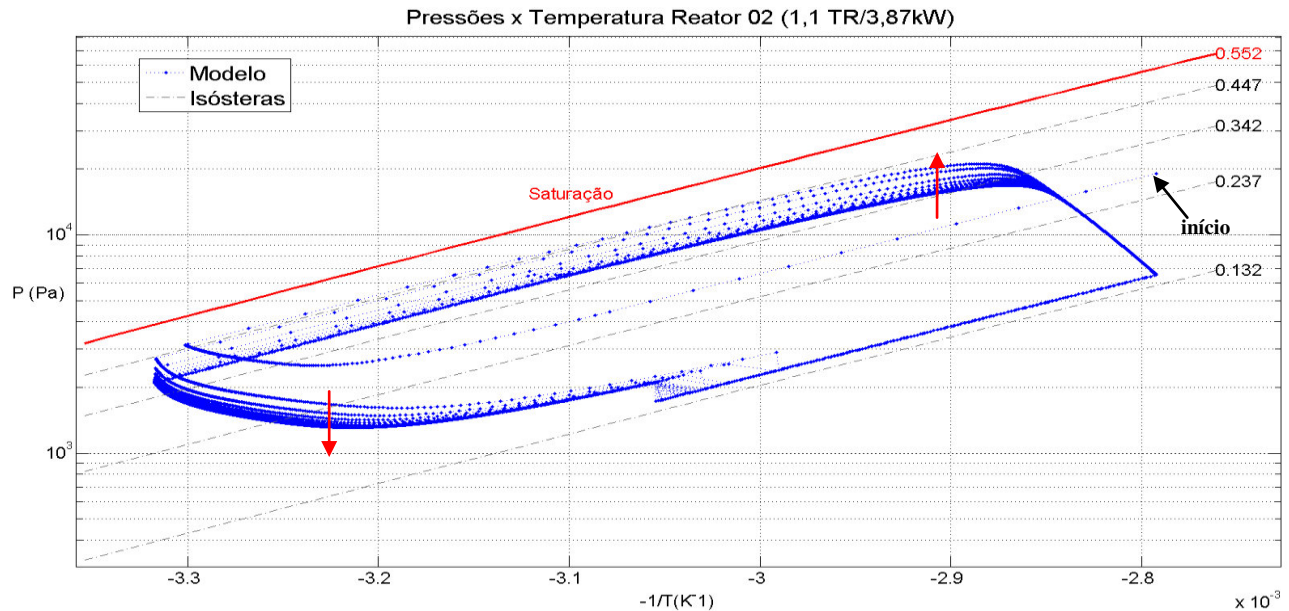


Figura 5.10: Curvas pressão x temperatura do reator 02, 40 ciclos com carga térmica

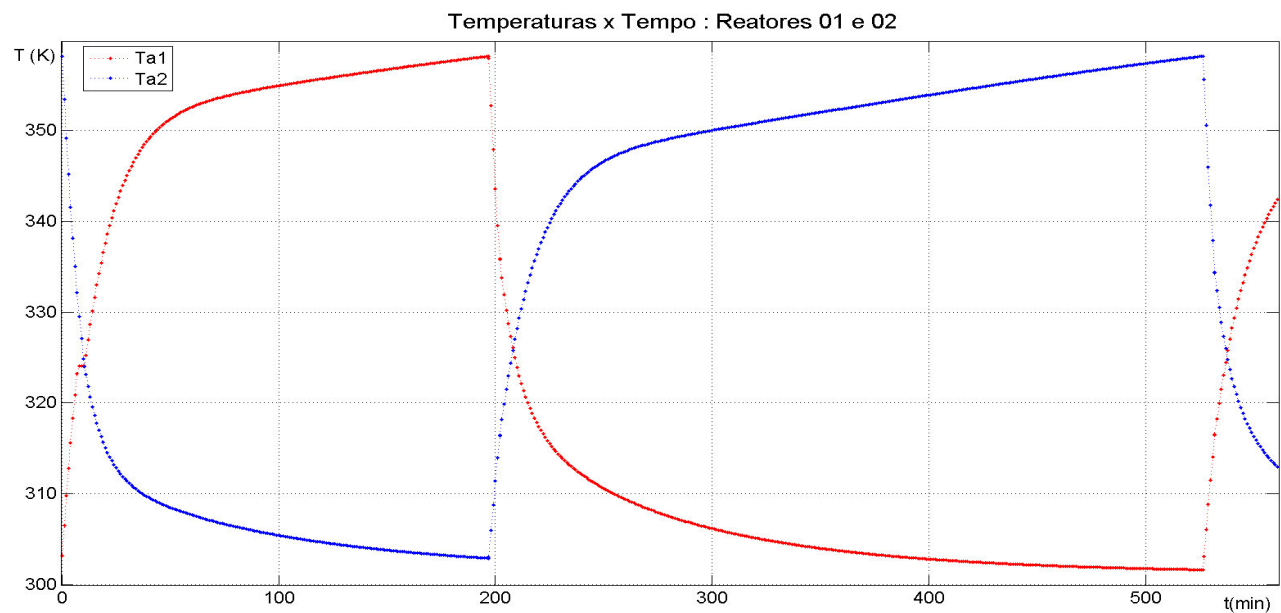


Figura 5.11: Curvas de Temperatura nos reatores x tempo, 1º ciclo

A Figura 5.12 representa o 21º ciclo, escolhido por ser o primeiro após a estabilização, considerando cinco dígitos significativos, conforme pode ser constatado na Tabela 5-11. Nesta figura estão ainda inseridas as temperaturas do gás quente, água quente, condensação, evaporação e água gelada, todas externas ao reator, mas que proporcionam uma visão importante da dinâmica do funcionamento do sistema.

Os saltos observados na curva de temperatura de água quente (T_{hw}) mostram o choque que esta sofre no momento da troca de reatores, ou seja, quando o processo de desorção é finalizado em um reator, o fluxo de água quente é desviado para o outro reator que estava em processo de adsorção, portanto a uma temperatura bem menor, próxima à temperatura da água de torre (T_{cw}).

Por outro lado, o mesmo não ocorre com a curva de temperatura de água de resfriamento (T_{cw}), que neste modelo foi considerada constante, tendo em vista que tipicamente com uso de torres de resfriamento para executar esta função as variações desta temperatura são desprezíveis.

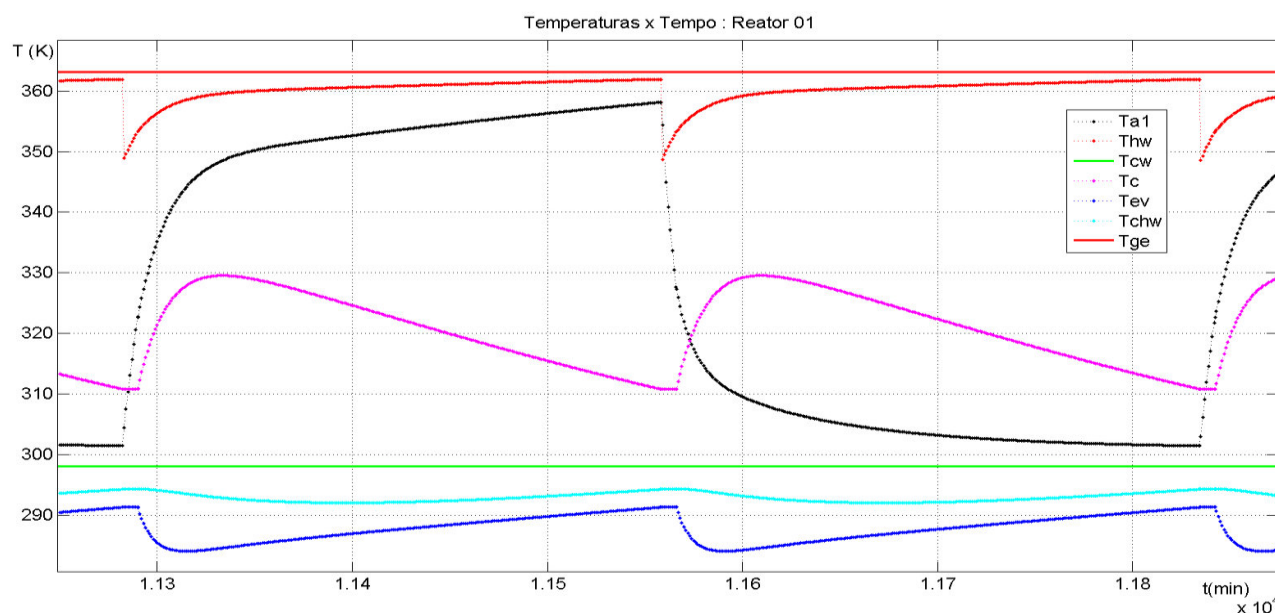


Figura 5.12: Curvas T x t, reator 01, água quente, água arrefecimento, condensador, evaporador, água gelada e gás quente (21º ciclo)

As curvas de temperaturas de condensação e evaporação estão relacionadas com as curvas de Pressão versus tempo (Figura 5.13), pois é previsto pelo modelo o equilíbrio entre a pressão de saturação no condensador e a pressão no reator em desorção, simultaneamente ocorrendo o mesmo entre o evaporador e o reator em adsorção.

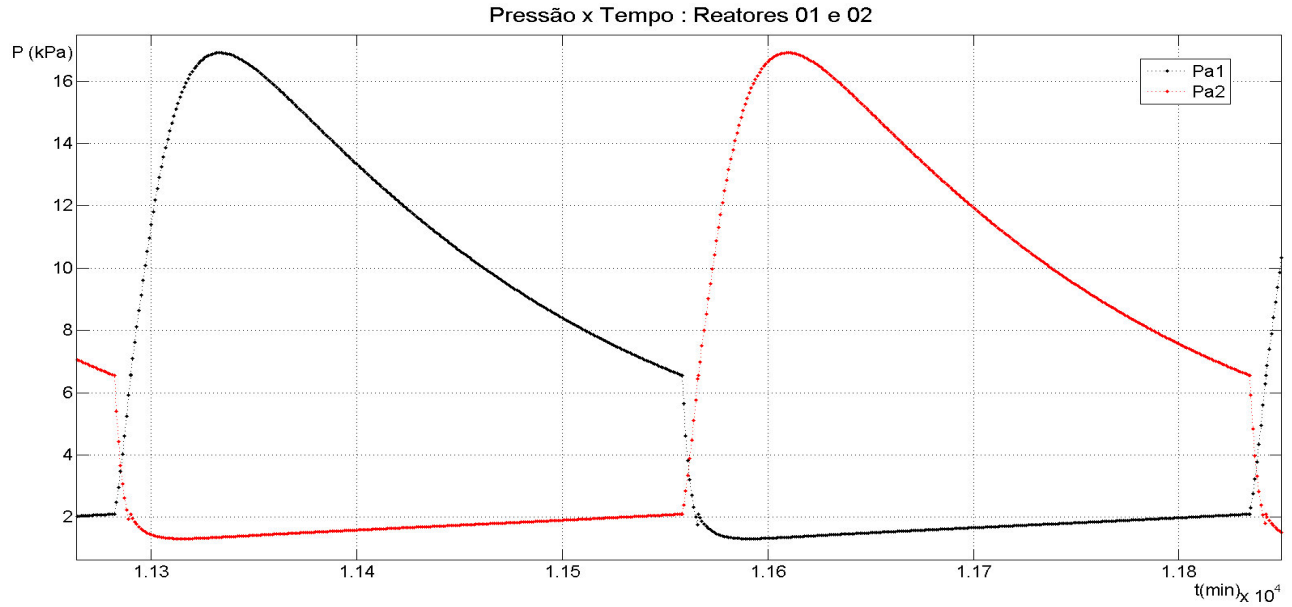


Figura 5.13: Curvas P x t para reatores 01 e 02, 21º ciclo

A Tabela 5-11 mostra o balanço energético do sistema, bem como mostra que o sistema atinge o equilíbrio com a carga térmica a partir do 21º ciclo, considerando cinco dígitos significativos, as trocas térmicas tornam-se constantes e o tempo de ciclo firma-se em torno de 552,45 minutos (33.147s) e o COP firma-se em 0,61. Este por sua vez é obtido através da razão entre o resfriamento útil (Q_{resf}) e o calor fornecido (Q_{hot}), obtidos ao longo de todo o tempo de operação do sistema (0 à t_{fc}) diferente do proposto na equação (3.12), pois se entende que na energia térmica fornecida pelo recuperador (Q_{hot}) estão contidas as somas das energias do aquecimento isostérico (Q_{ih}) e do aquecimento de desorção (Q_{des}), conforme proposto por LU, Y.Z et al. (2003).

$$Q_{resf} = \int_0^{t_{fc}} \dot{m}_{chw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{ev} (T_{chw} - T_{ev}) \cdot dt \quad (5.1)$$

$$Q_{hot} = \int_0^{t_{fc}} \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_r (T_{ge} - T_{hw}) \cdot dt \quad (5.2)$$

As integrais das equações (5.1) e (5.2) são obtidas numericamente no modelo e assim:

$$COP = \frac{Q_{resf}}{Q_{hot}} \quad (5.3)$$

O cálculo do COP aqui apresentado, a exemplo de outros autores tais como DOUSS, MEUNIER, et al (1988) e CACCIOLA e RESTUCIA.(1995), não inclui a energia elétrica fornecida para componentes do sistema (motores, solenoides e painéis elétricos), embora esta consideração torne-se mais realista a análise energética.

Tabela 5-11: Balanço energético para sistema funcionando com carga térmica de 1,1 TR (3,87 kW)

Ciclo	tACC (min)	tCIC (min)	Q _{ads} (MJ)	Q _{des} (MJ)	Q _c (MJ)	Q _{hot} (MJ)	Q _{ev} (MJ)	Q _{ev} (kW)	COP
1	526,53	526,53	203,02	203,63	121,42	203,15	135,74	4,43	0,67
2	1.174,47	647,94	220,92	255,26	165,74	254,56	158,98	4,16	0,62
3	1.786,19	611,73	207,00	236,78	150,62	236,13	146,06	4,07	0,62
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
19	10.729,62	552,77	185,71	208,28	127,38	207,71	126,23	3,92	0,61
20	11.282,08	552,46	185,64	208,14	127,26	207,57	126,15	3,92	0,61
21	11.834,53	552,45	185,63	208,13	127,26	207,57	126,15	3,92	0,61
22	12.386,98	552,45	185,63	208,13	127,26	207,57	126,15	3,92	0,61
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
39	21.778,63	552,45	185,63	208,13	127,26	207,57	126,15	3,92	0,61
40	22.331,08	552,45	185,63	208,13	127,26	207,57	126,15	3,92	0,61

Como esperado, à medida que se aumenta a carga térmica no sistema, há uma elevação correspondente na temperatura de estabilização da água gelada, acompanhada por tempo menor para que esta estabilização seja alcançada.

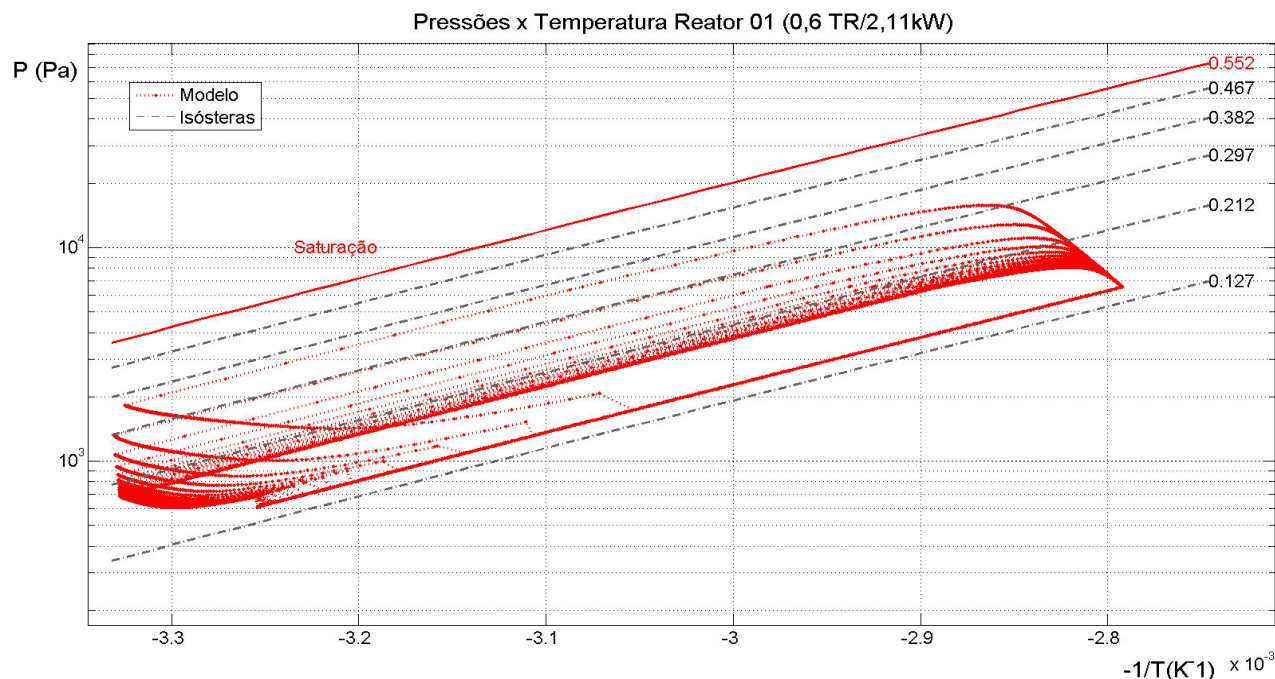


Figura 5.14: Curvas pressão x temperatura do reator 01, 40 ciclos com carga térmica

A Figura 5.14 por sua vez mostra a curva P x T do sistema submetido a uma carga térmica de 2,11 kW (0,6 TR), onde pode-se notar que o modelo requer mais ciclos para convergir, que o caso anterior de 3,87 kW (1,1 TR).

De posse desta informação, outra análise explorada é a influência da carga térmica na temperatura resultante da água gelada e no tempo e número de ciclos necessários até a estabilização da temperatura. Embora a temperatura ainda oscile, esta variação passa a ser periódica, onde os picos e vales se repetem de forma regular.

Observando-se a Figura 5.15, pode-se notar que a amplitude na variação da temperatura de água gelada aumenta também com a carga térmica, o que é mais bem representado na Figura 5.16, a qual retrata a temperatura média do ciclo acompanhada pelas correspondentes temperaturas máxima e mínima.

Como esperado, à medida que aumenta a carga térmica no sistema, há uma elevação correspondente a temperatura de estabilização da água gelada, acompanhada por tempo menor para que esta estabilização seja alcançada

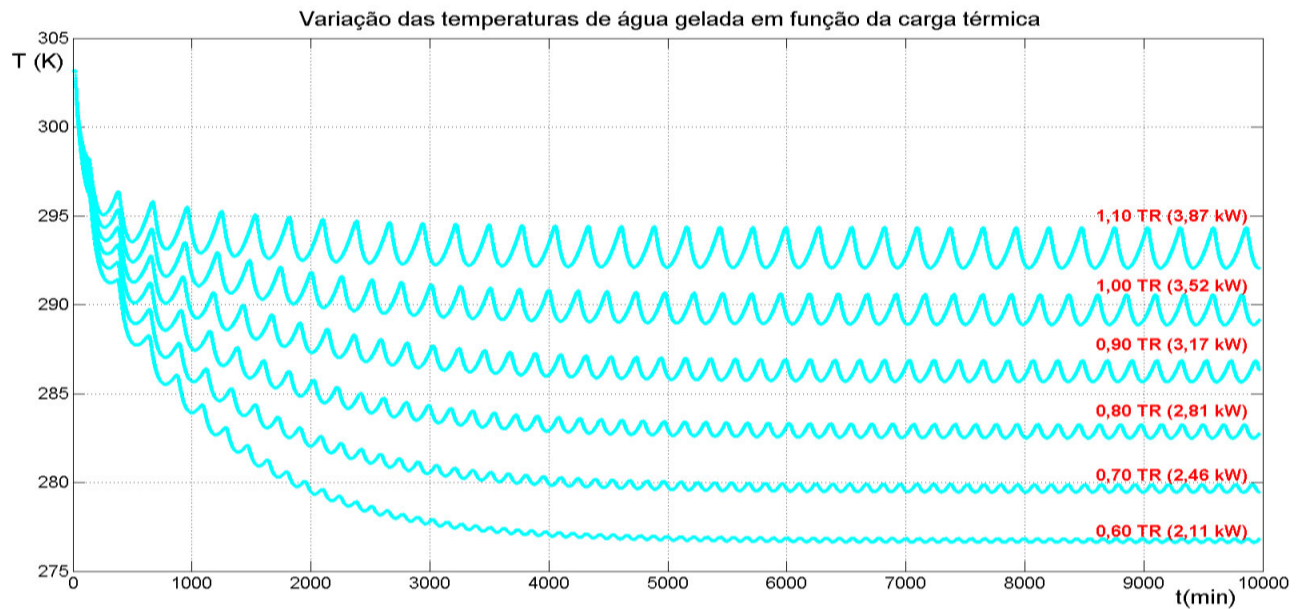


Figura 5.15: Variação da temperatura da água gelada em função da variação da carga térmica

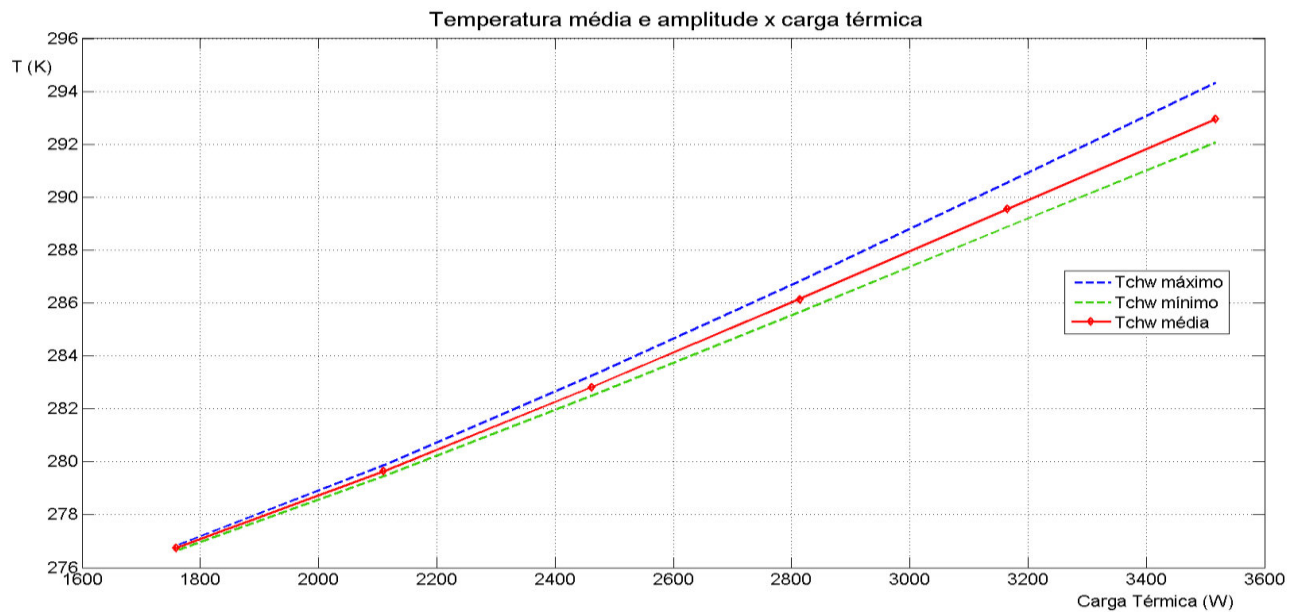


Figura 5.16: Amplitude da variação da temperatura da água gelada em função da carga térmica

A Figura 5.17 mostra de outra forma a influência da variação da carga térmica, indicando que ao atingir-se a fase estabilizada, o tempo de ciclo também fica constante. No entanto observa-se também que com cargas térmicas menores, aumenta o número de ciclos necessários para que o

sistema atinja o comportamento periódico regular, aproximando-se assim do comportamento do sistema por batelada.

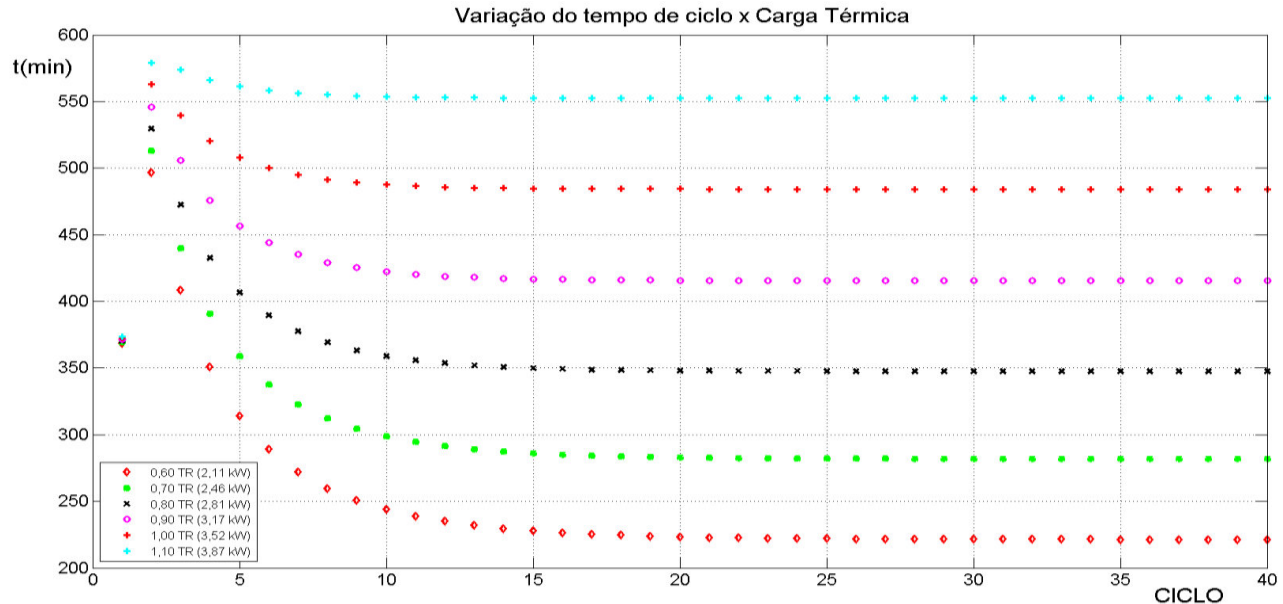


Figura 5.17 : Variação do tempo de ciclo em função da carga térmica

A Figura 5.18 mostra de forma consolidada os tempos de ciclo regulares após ser atingida a estabilização da temperatura de água gelada. Observa-se que o tempo de ciclo é maior a medida que é elevada a carga térmica.

Isto pode ser entendido ao relembrar-se da Tabela 5-9 e da Figura 5.8 que mostram que a temperatura da água gelada (T_{chw}) varia com a temperatura de evaporação (T_{ev}). Ao ser imposta uma carga térmica menor, a temperatura de retorno da água gelada também é menor, levando o ponto de equilíbrio da temperatura para patamares menores e com maior número de ciclos necessários para serem atingidos.

O tempo de ciclo é descrito como a soma dos intervalos de tempo consumidos no aquecimento isotérmico, desorção, resfriamento isotérmico e adsorção. Os intervalos de tempo são resultado dos processos descrito no item 4.1, sendo ainda que o critério de finalização das etapas de adsorção e desorção são as temperaturas limites dos reatores (T_{a1} e T_{a2}).

O controle de comutação dos reatores é feito através da temperatura no reator em desorção (critério adotado desde o item 5.1). No modelo em estudo, o estabelecimento destas temperaturas limite deve necessariamente evitar que o reator em adsorção seja resfriado a ponto de obter

concentrações superiores à saturação, situação fisicamente impossível. Para evitar este problema após as simulações obteve-se a um limite de 5K na diferença entre as temperaturas de gás quente e a temperatura do reator em desorção.

A Figura 5.18 mostra de forma consolidada para todas as simulações a relação entre a carga térmica e o tempo de ciclo após a estabilização, reforçando o observado nos gráficos anteriores: quanto maior a carga térmica, maior o tempo de ciclo, embora o sistema chegue à condição estabilizada mais rapidamente.

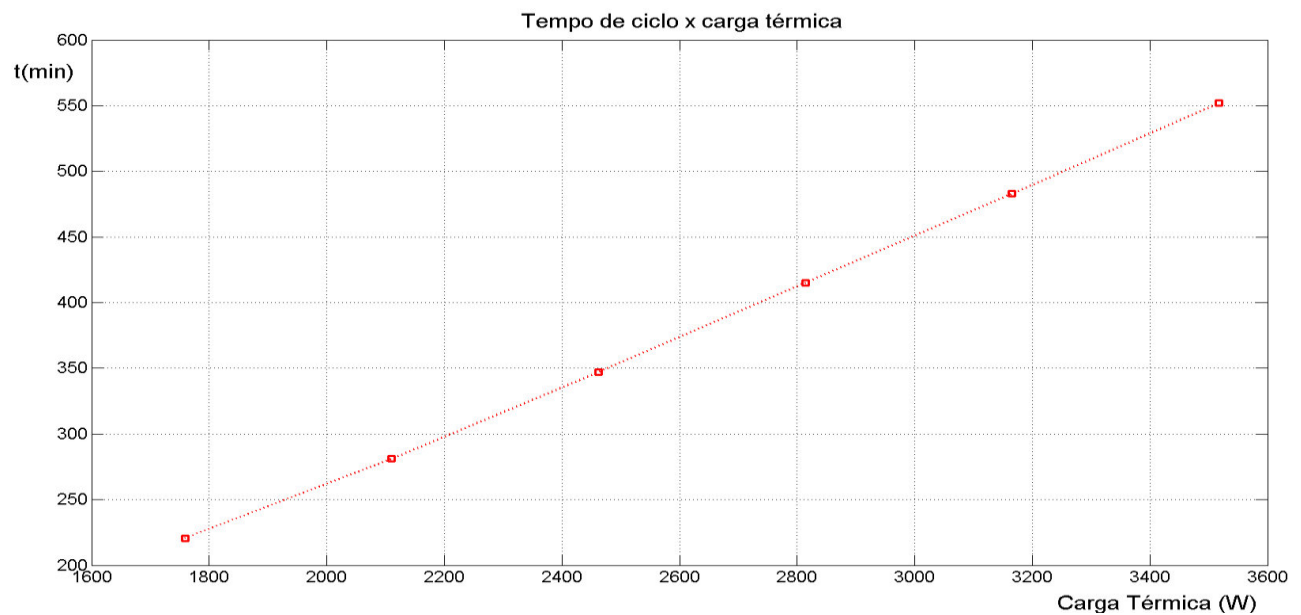


Figura 5.18 : Variação do tempo de ciclo em função da carga térmica, após atingida a estabilidade do sistema

5.3 Simulações com par Zeolita/água:

Além da Sílica-Gel, outros adsorventes podem ser usados para fins de refrigeração, tais como carvão ativado, fibra de carvão ativado e zeolitas (WANG et al., 2009) .

No intuito de estudar outra possibilidade de aproveitar a fonte térmica usada no modelo, cujos gases podem chegar à 140 °C, foram feitas simulações com o par zeolita 13X/água, que suporta esta temperatura, além do adsorvente estar disponível como componente do reformador de etanol para produção de hidrogênio. A primeira simulação é feita com a temperatura de gás quente (T_{ge}) à 90 °C para possibilitar uma comparação com a sílica-gel na mesma condição.

Os parâmetros dimensionais e físicos do sistema com recuperador e reservatório de água gelada foram mantidos sem modificações, salvo os parâmetros físicos e as características inerentes ao par, retirados de LU, Y.Z. et al. (2003) e WANG et al (2009) e já descritos na Tabela 4-3, os demais parâmetros restantes estão na Tabela 5-12:

Tabela 5-12: Parâmetros, propriedades e dados de entrada do sistema

C_{pz}	=	836 J/kg.K
W_z	=	100,37 kg
T_{amb}	=	30 °C (303,15 K)
T_{ge}	=	90 °C (363,15 K)
T_{cw}	=	25 °C (298,15 K)
T_{chwo}	=	30 °C (303,15 K)
T_{hwo}	=	30 °C (303,15 K)
T_{evo}	=	30 °C (303,15 K)
T_{co}	=	30 °C (303,15 K)
T_{a1o}	=	30 °C (303,15 K)
T_{a2o}	=	85 °C (358,15 K)

5.3.1 Simulações por batelada:

Os comportamentos das curvas de pressão versus temperatura dos reatores 01 e 02 são mostrados nas Figura 5.19 e Figura 5.20 respectivamente, observa-se que o número de ciclos necessários até o chegar a temperatura de 278,15 K (5° C) é maior em relação à simulação com sílica-gel (Tabela 5-9) .

A Tabela 5-13 mostra que o tempo despendido em de cada ciclo também é menor que o equivalente na simulação de sílica-gel. Quando esta análise é feita observando-se em conjunto a Figura 5.19, a Figura 5.20, a Tabela 5-14 e a Tabela 5-15, nota-se que para a sílica-gel a diferença de concentrações entre as isósteras de aquecimento e resfriamento é maior em cada ciclo.

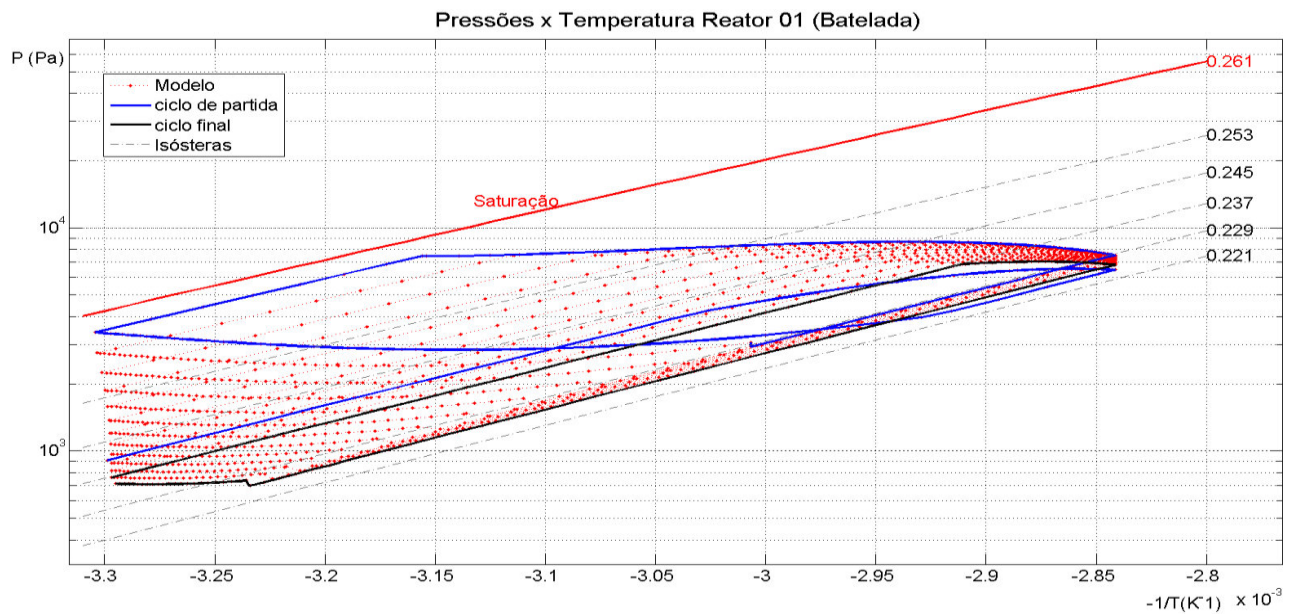


Figura 5.19: Pressão x tempo do reator 01 em resfriamento por batelada de 1m³ de água

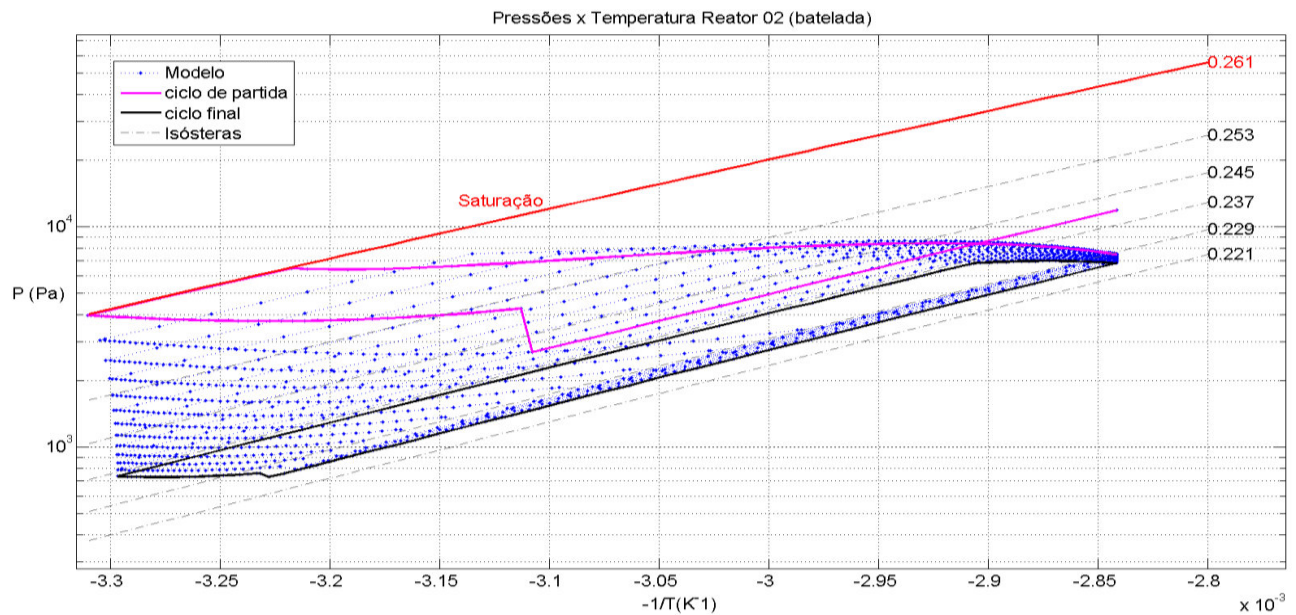


Figura 5.20 : Pressão x tempo do reator 01 em resfriamento por batelada de 1m³ de água

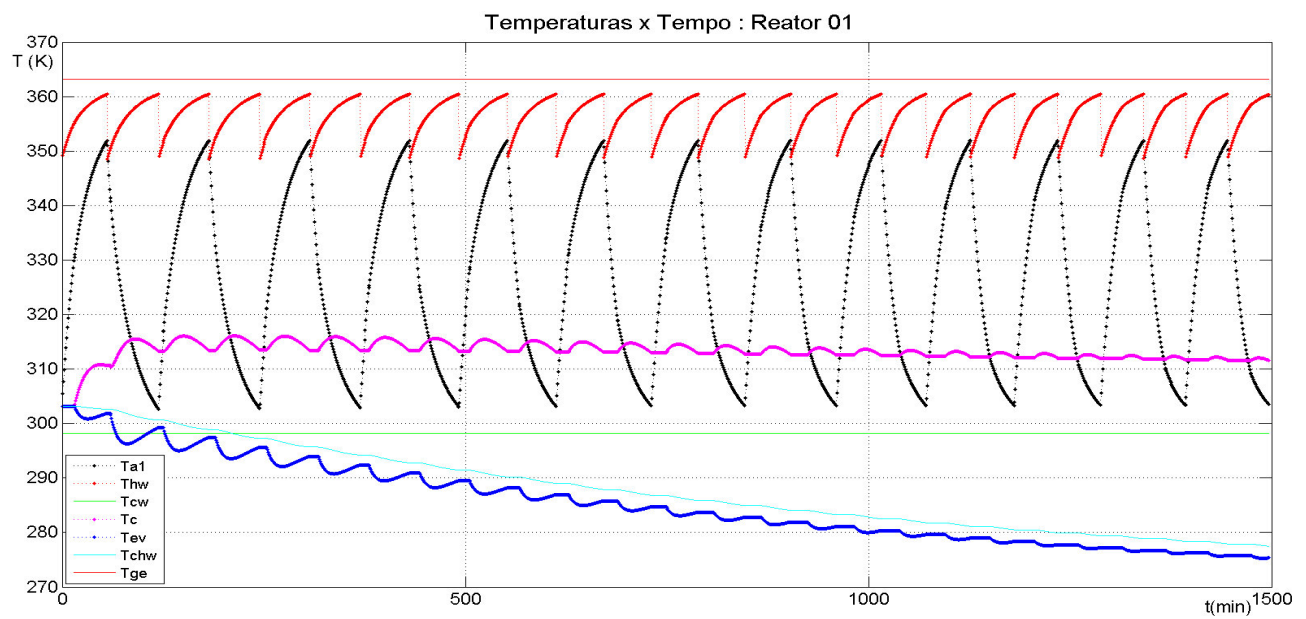


Figura 5.21: Simulação de resfriamento por batelada

Tabela 5-13: Balanço energético sem carga térmica

Ciclo	tACC (min)	tCIC (min)	Q_{ads} (MJ)	Q_{des} (MJ)	Q_c (MJ)	Q_{hot} (MJ)	Q_e (MJ)	Q_e (kW)	COP
1	119,00	119,00	95,72	97,50	14,29	97,34	12,98	2,17	0,13
2	244,67	125,67	100,20	102,26	19,29	101,99	17,53	2,64	0,17
3	369,08	124,41	97,60	100,60	18,25	100,32	16,01	2,55	0,16
4	491,67	122,59	95,06	98,51	16,93	98,25	14,46	2,46	0,15
5	612,17	120,50	92,70	96,39	15,50	96,13	12,93	2,36	0,13
6	730,43	118,26	90,55	94,33	14,08	94,07	11,50	2,26	0,12
7	846,37	115,94	88,63	92,37	12,70	92,12	10,18	2,17	0,11
8	960,02	113,65	86,94	90,57	11,43	90,33	9,00	2,08	0,10
9	1.071,45	111,43	85,48	88,94	10,26	88,70	7,96	2,00	0,09
10	1.180,73	109,28	84,20	87,46	9,19	87,22	7,04	1,93	0,08
11	1.288,01	107,28	83,09	86,14	8,23	85,91	6,23	1,87	0,07
12	1.393,38	105,38	82,13	84,96	7,37	84,73	5,52	1,81	0,07
13	1.496,99	103,61	81,29	83,91	6,61	83,68	4,91	1,76	0,06

Tabela 5-14: Diferenças entre concentrações das isósteras de aquecimento e resfriamento para sílica-gel

Ciclo	Concentração da Isótera de aquecimento (kg _{água}/kg _{silica})	Concentração da isótera de resfriamento (kg _{água}/kg _{silica})	Δq (kg _{água} / kg _{silica})
01	0,276	0,141	0,135
02	0,320	0,141	0,178

Tabela 5-15: Diferenças entre concentrações das isósteras de aquecimento e resfriamento para zeolita

Ciclo	Concentração da Isósteras de	Concentração da isósteras de	Δq (kg água / kg zeolita)
	aquecimento (kg água/kg zeolita)	resfriamento (kg água/kg zeolita)	
01	0,241	0,224	0,017
02	0,260	0,228	0,032
03	0,259	0,228	0,030
04	0,257	0,228	0,028
05	0,254	0,228	0,026
06	0,252	0,228	0,024
07	0,249	0,228	0,021
08	0,247	0,227	0,019
09	0,244	0,227	0,017
10	0,242	0,227	0,016
11	0,240	0,226	0,014
12	0,238	0,226	0,013
13	0,237	0,226	0,011

Considerando que o calor removido pelo sistema é diretamente proporcional a quantidade de refrigerante ciclado (Δq), resulta que para atender a mesma demanda por resfriamento, sob as mesmas condições de fornecimento de energia térmica, o sistema no qual circula maior quantidade de refrigerante apresenta uma potência térmica maior, conforme pode ser visto na Figura 5.22, a qual mostra que para o mesmo aporte térmico a zeolita tem um desempenho inferior a sílica-gel.

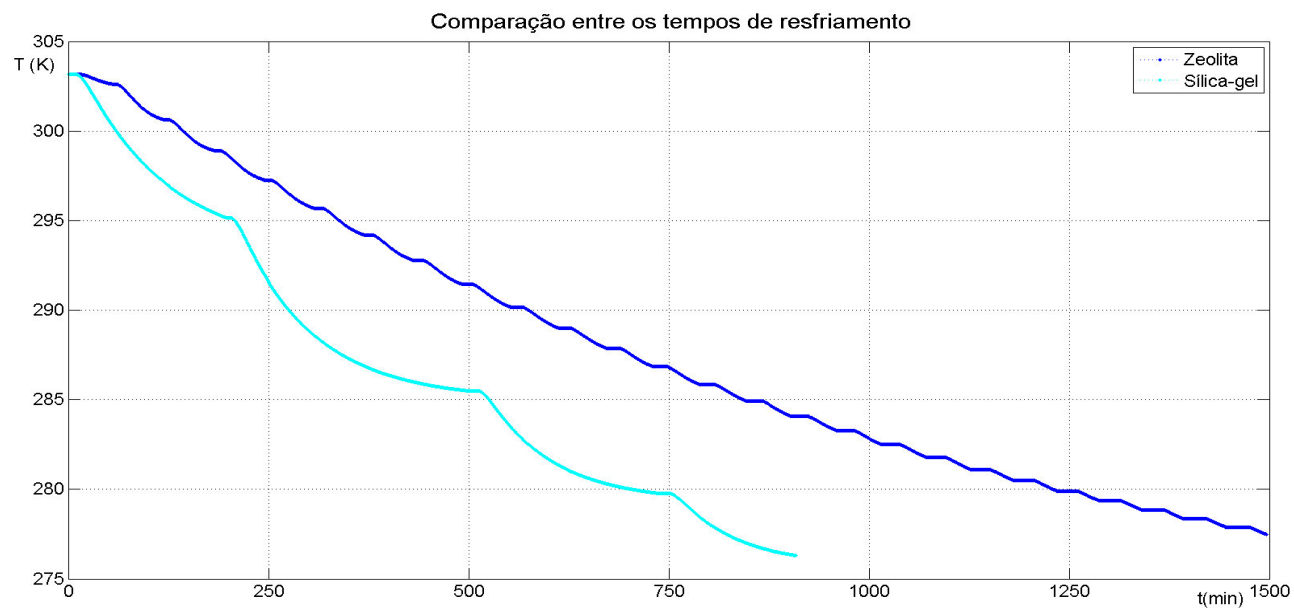


Figura 5.22: Comparativo entre tempos de resfriamento para batelada

5.3.2 Simulações com carga térmica contínua:

À exemplo do que ocorreu com o par sílica-gel/água, o sistema com zeolita/água também foi submetido a simulações com cargas térmicas, mantendo-se todas as outras condições de operação. Foram realizadas simulações para três cargas térmicas distintas (Tabela 5-16).

Tabela 5-16: Cargas Térmicas utilizadas na simulação

Simulação	Carga térmica (kW)	Carga térmica (TR)
01	2,11	0,60
02	2,46	0,70
03	2,81	0,80

Como pode ser percebido na Tabela 5-16, diferentemente da sílica-gel (Tabela 5-10), para as condições de temperatura do gás quente T_{ge} iguais a 363,15 K (90°C), a máxima carga térmica possível de ser atendida é 2,81 kW, acima da qual o modelo não converge.

As Figura 5.23 e Figura 5.24 mostram as curvas $P \times T$ para os reatores R01 e R02, respectivamente. Observa-se que o mesmo aproxima-se mais do ciclo ideal (Figura 3.2) de um reator do que os diagramas equivalentes de sílica-gel. A pressão apresenta uma variação mais suave em relação ao tempo (Figura 5.26) indicando que a taxas de desorção para o sistema com zeolita são menores a ponto de não provocar surtos de pressão em nenhum dos componentes.

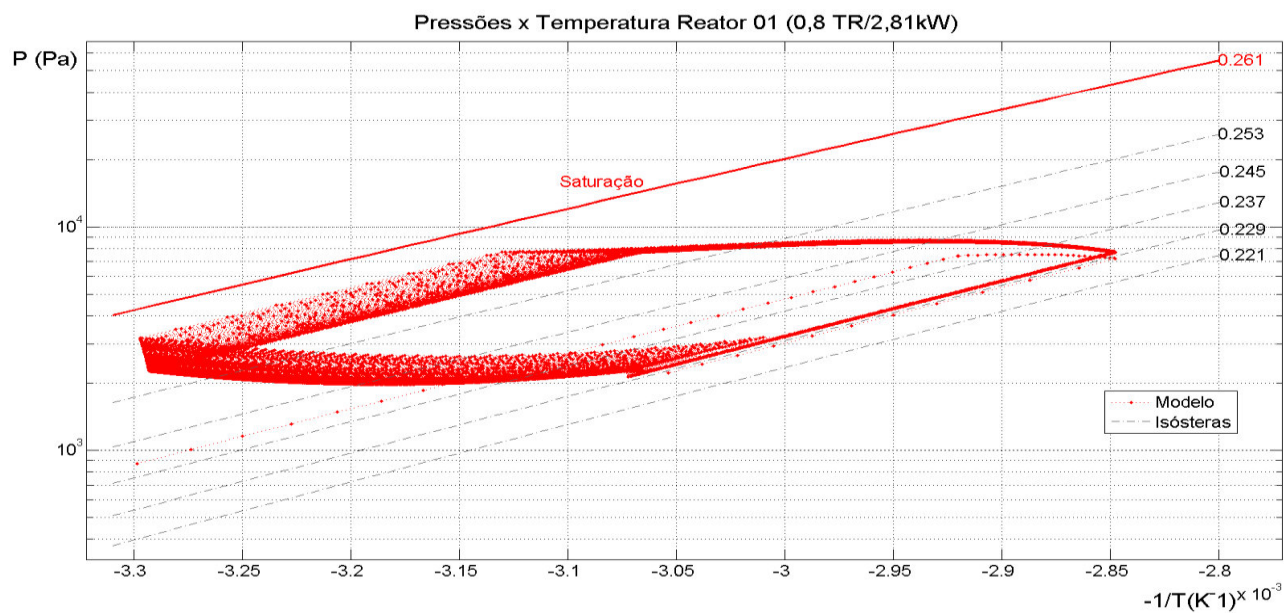


Figura 5.23: Diagrama Pressão x Temperatura, reator 01 com zeolita

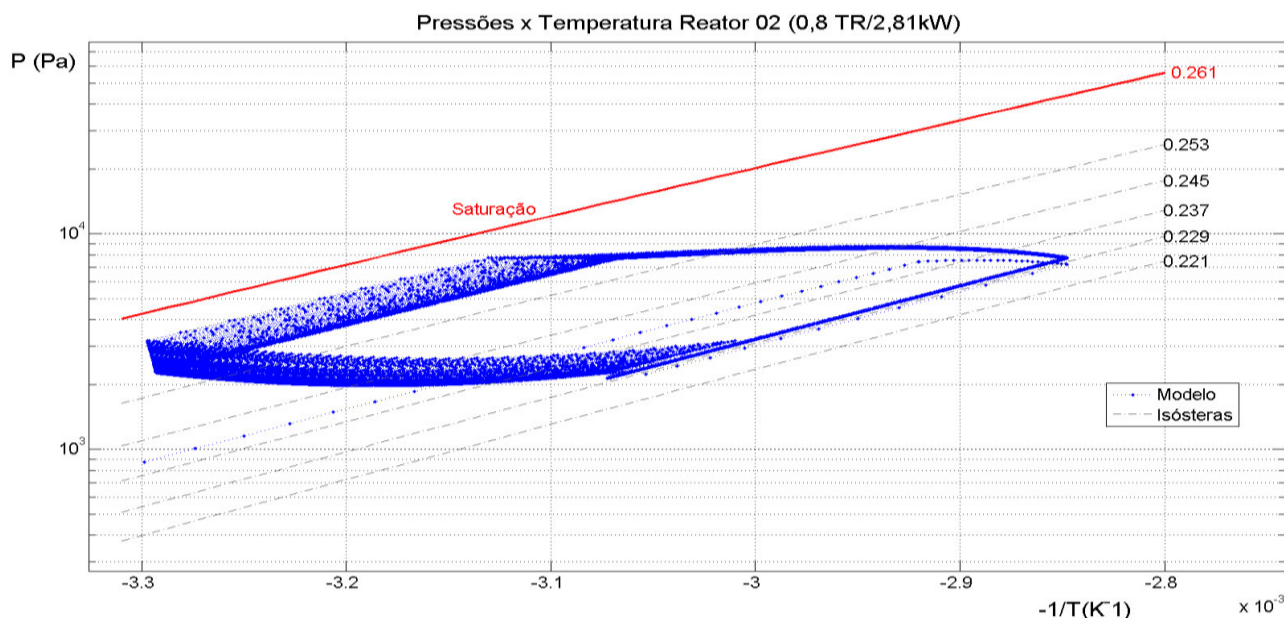


Figura 5.24: Diagrama Pressão x Temperatura, reator 02 com zeolita

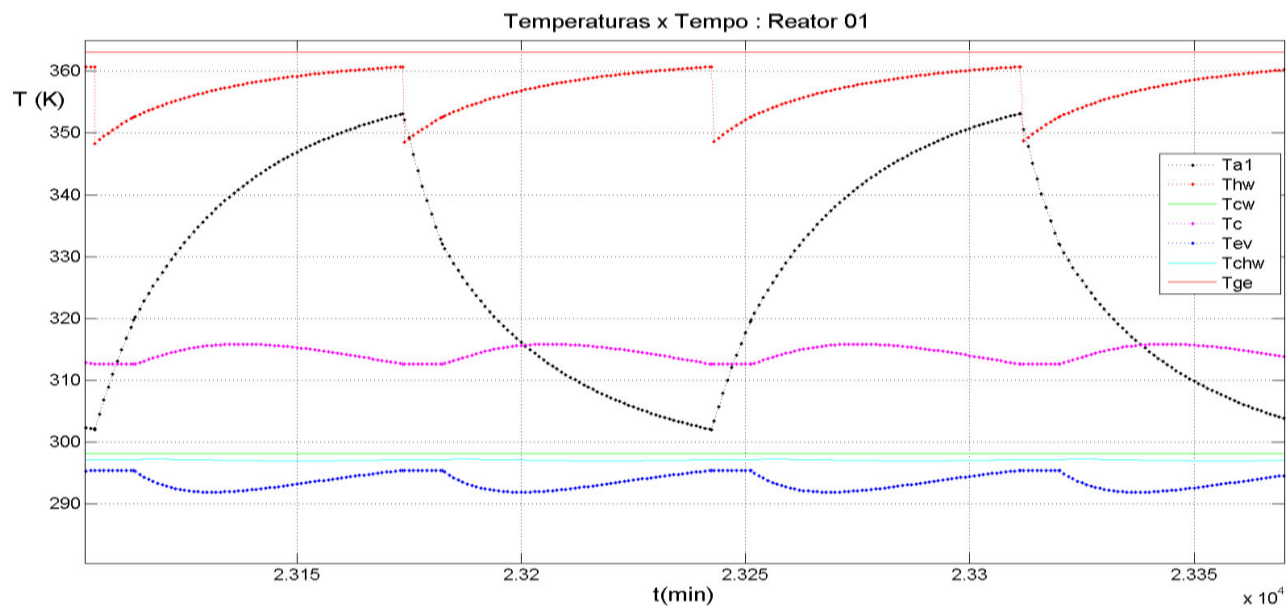


Figura 5.25: Curva T x t, reator 01, água quente, água arrefecimento, condensador, evaporador, água gelada e gás quente (169º ciclo)

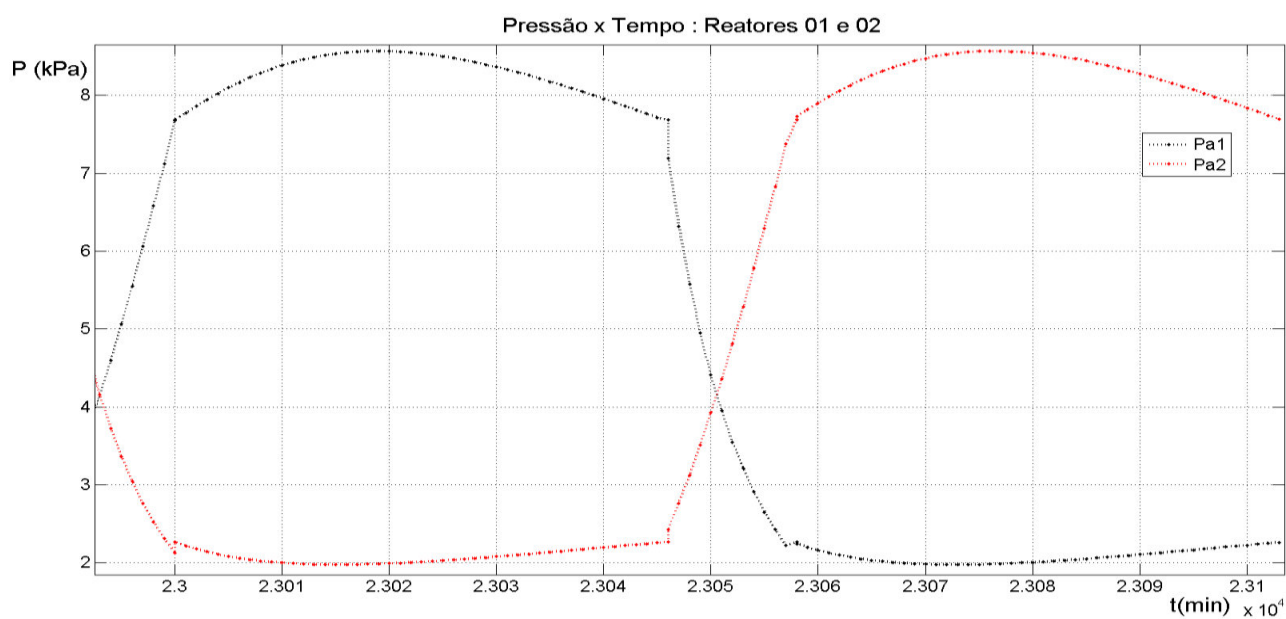


Figura 5.26: Curva P x t para reatores 01 e 02, 169º ciclo

A Tabela 5-17 mostra o balanço energético do sistema para uma carga térmica de 2,81 kW, comparando-se esta tabela com sua equivalente de sílica-gel (Tabela 5-11) pode-se observar que o desempenho do sistema com zeolita é inferior em vários aspectos, tais como tempo de estabilização, carga térmica por ciclo, atendimento a carga térmica total e COP térmico. Como já observado na simulação por batelada, sob o mesmo aporte energético, representado pela temperatura de gás quente de 353,15 K, o resfriamento é mais lento, devido a menor quantidade de refrigerante trocado entre os componentes a cada ciclo.

Tabela 5-17: Balanço energético para sistema funcionando com carga térmica de 0,8 TR (2,81 kW)

Ciclo	tACC (min)	tCIC (min)	Q_{ads} (MJ)	Q_{des} (MJ)	Q_c (MJ)	Q_{hot} (MJ)	Q_{ev} (MJ)	Q_{ev} (kW)	COP
001	100,20	100,21	85,13	75,16	5,25	75,07	17,73	8,58	0,24
002	236,93	136,73	105,92	105,01	20,65	104,72	22,64	3,08	0,22
003	375,63	138,69	106,52	108,15	21,35	107,85	21,75	2,89	0,20
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
168	23.104,93	137,48	104,12	106,38	20,42	106,09	20,46	2,84	0,19
169	23.242,41	137,48	104,11	106,38	20,42	106,09	20,46	2,84	0,19
170	23.379,89	137,48	104,11	106,38	20,42	106,09	20,46	2,84	0,19
171	23.517,38	137,48	104,11	106,38	20,42	106,09	20,46	2,84	0,19
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
199	27.366,91	137,48	104,11	106,38	20,42	106,09	20,46	2,84	0,19
200	27.504,39	137,48	104,11	106,38	20,42	106,09	20,46	2,84	0,19

A Figura 5.27 mostra a diferença entre os desempenhos do sistema quando carregados com sílica-gel e com zeolita. Com as mesmas cargas térmicas, as temperaturas de estabilização da água gelada são diferentes, indicando ser o leito com zeolita mais sensível às perdas térmicas que o seu equivalente em sílica-gel, ou seja, como as taxas de adsorção da zeolita são mais baixas, não se consegue efeito frigorífico suficiente para vencer a carga térmica baixando sua temperatura para a correspondente em sílica-gel. Portanto, as temperaturas de água gelada obtidas são maiores para o sistema com zeolita para atender a mesma carga térmica. Reciprocamente,

para que se possa atender a uma mesma temperatura de água gelada, o sistema com zeolita terá uma capacidade menor do que o equivalente com sílica-gel.

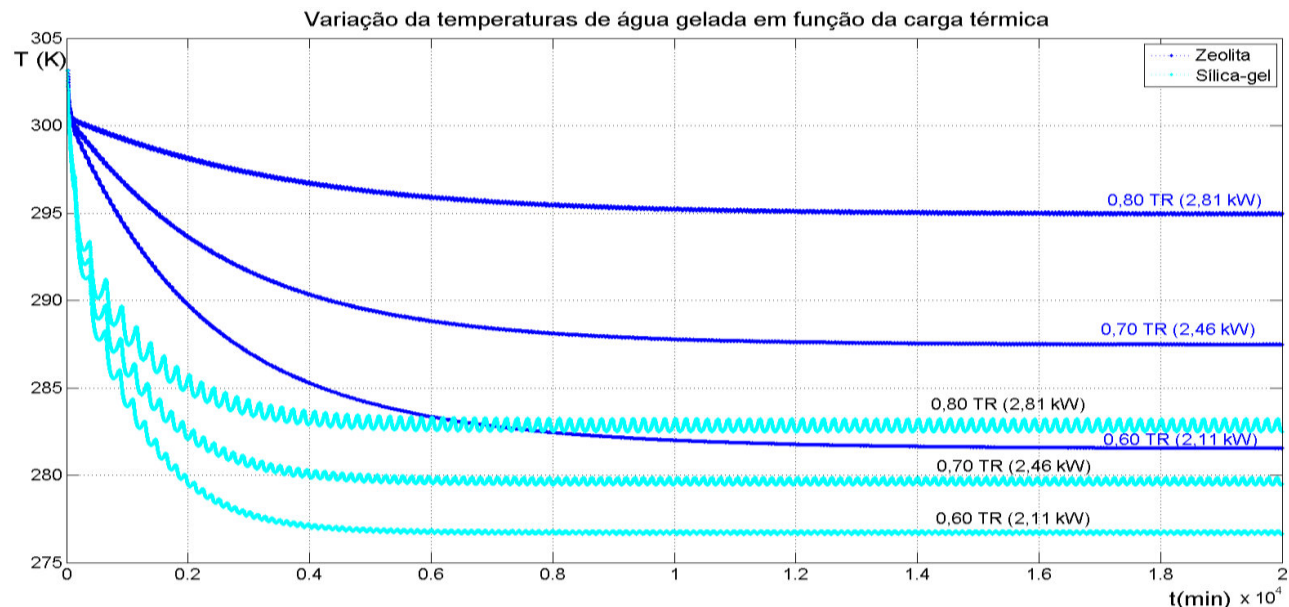


Figura 5.27: Comparativo tempo x temperatura x carga térmica entre reatores com Zeolita e Sílica-gel com $T_{ge}=363K$

O uso da temperatura de gás quente (T_{ge}) igual à 90 °C deve-se a ser esta uma temperatura baixa em relação às fontes térmicas tradicionais, e também ser um valor o qual pode-se acionar os ciclos de adsorção.

No entanto, é importante lembrar que tanto a sílica-gel quanto a zeolita não tem estas limitações de temperatura, sendo os leitos destes adsorventes capazes e suportar temperaturas mais elevadas, chegando a 393,15 K (120°C) para a sílica gel e 573,15 K (300°C) para a zeolita (WANG et al., 2009). Logo, pode-se submeter o modelo a temperaturas maiores, e fazer uso da disponibilidade da corrente gasosa do reformador de etanol, cuja temperatura é de 413,15 K (140 °C).

A Figura 5.28 mostra a evolução de resfriamento da água gelada, quando o modelo com Zeolita é submetido a um conjunto de temperaturas diferentes, variando de 283.15 K a 413,15 K, e atendendo ainda a carga térmica de 3,52 kW (1 TR).

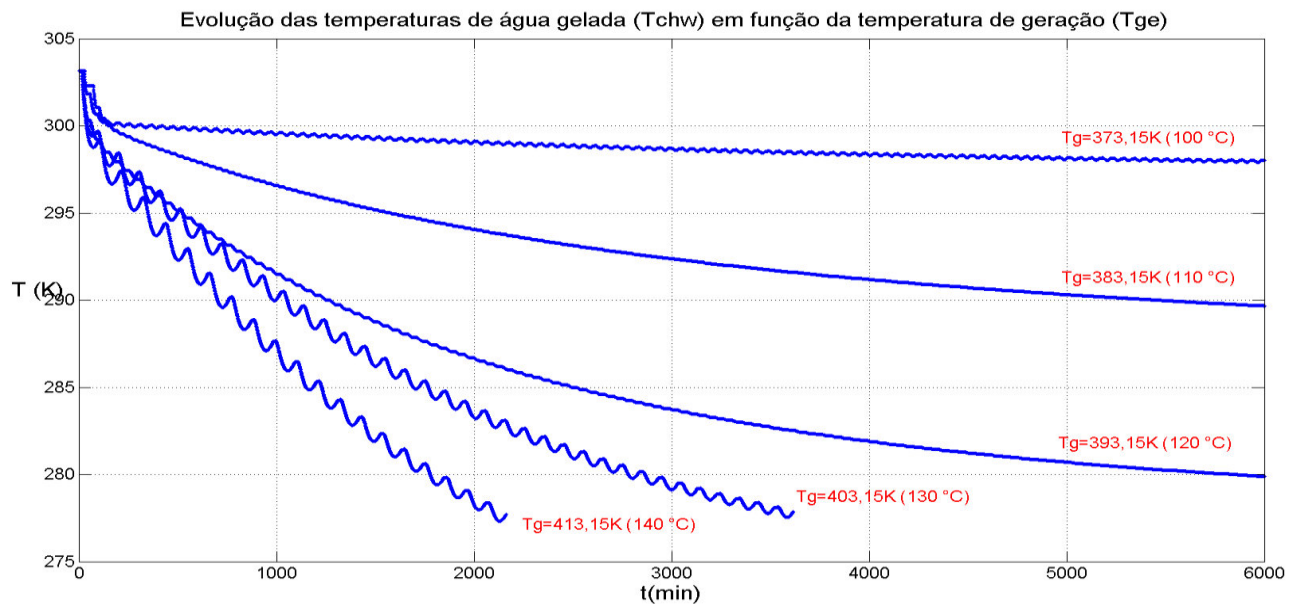


Figura 5.28: Variação da velocidade de resfriamento da água gelada em função da temperatura de gás quente (1TR) no leito com Zeólita 13X

A Figura 5.29 por sua vez, mostra a influencia do aporte energético sobre a capacidade do sistema, nela são mostradas as simulações para temperaturas de geração de 363,15 K (90° C) e 413,15 K (140 °C), observa-se que temperaturas mais elevadas de gás quente implicam em maior capacidade de refrigeração do sistema, atendendo demandas térmicas maiores ou ainda atingindo temperaturas mais baixas de água gelada.

A Figura 5.30 por sua vez, mostra uma comparação de desempenho entre a zeólita e a sílica-gel para a temperatura de gás quente (T_{ge}) em 140°C (413,15 K) e temperatura dos leitos (T_{a1} e T_{a2}) em 393,15K (120°C).

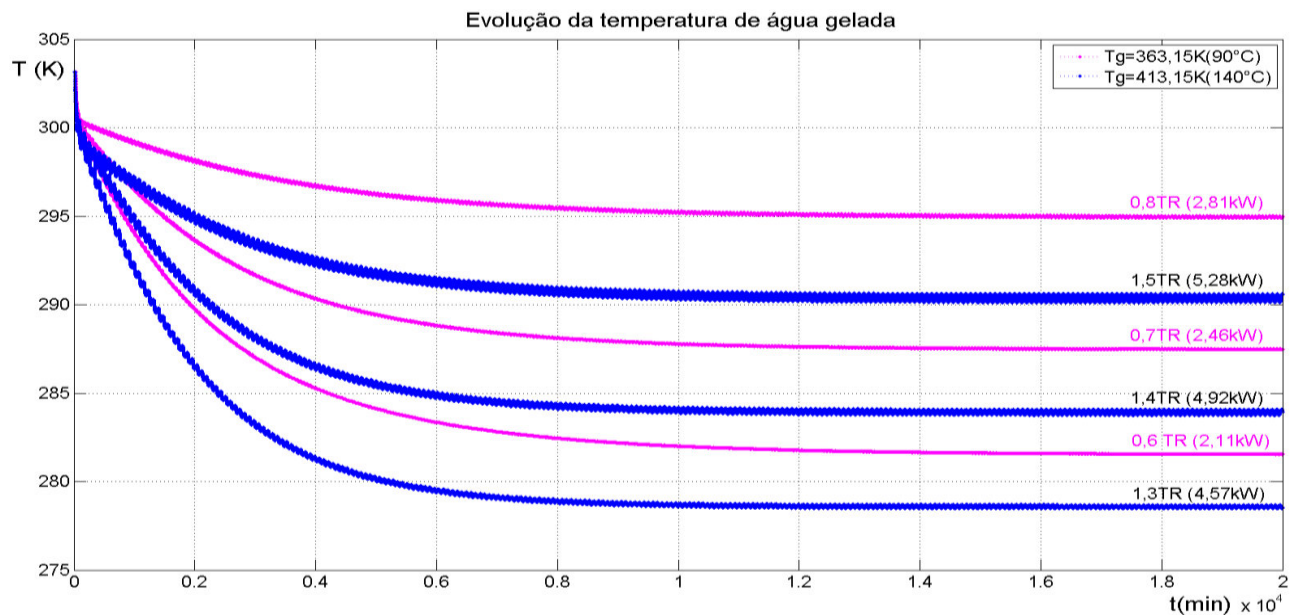


Figura 5.29: Evolução da temperatura de água gelada em função da temperatura de gás quente e da carga térmica, leito com Zeolita 13X

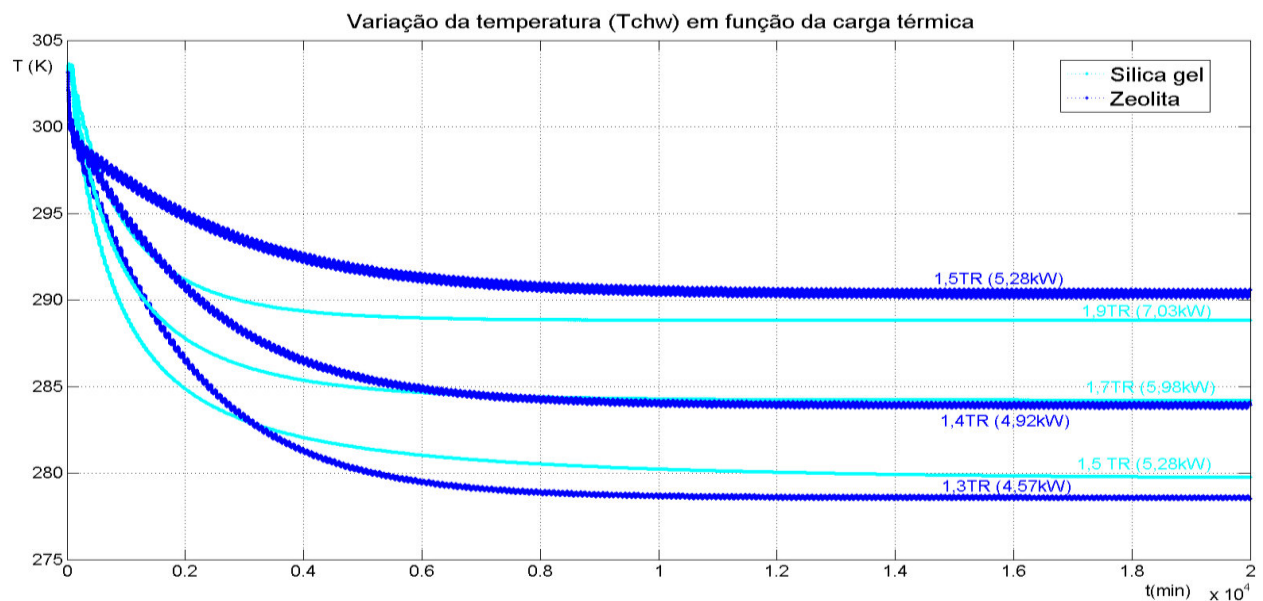


Figura 5.30: Comparativo tempo x temperatura x carga térmica entre reatores com Zeolita e Silica-gel para $T_{ge} = 413,15K$ ($140^{\circ}C$)

Os limites de temperatura impostos ao reator também acompanham a evolução da temperatura de gás quente, caso isso não seja feito, os períodos de aquecimento e resfriamento tornam-se muito curtos e a quantidade de adsorvato circulante é muito reduzida, não sendo suficiente para atender a demanda energética da carga térmica.

A Tabela 5-18 mostra os efeitos que se tornam possíveis com o maior aporte térmico via aumento da temperatura de gás quente (T_{ge}).

Tabela 5-18: Evolução das temperaturas de gás quente, de reator e massa de refrigerante circulante

T_g (K)	T_{a_max} (K)	T_{a_min}(K)	ΔT_a (K)	Δq (kg água / kg zeólita)
373,15	358,15	305,12	53,03	0,03
383,15	358,15	311,25	46,90	0,03
393,15	373,15	308,12	65,03	0,05
403,15	393,15	300,40	92,75	0,09
413,15	403,15	300,21	102,94	0,10

Vale observar que sendo a temperatura máxima de reator ($T_{a_{max}}$) um limite imposto para controlar o sistema, a temperatura mínima de reator ($T_{a_{min}}$) alcançada, resulta do tempo disponível (isostérico somado a adsorção) em processo de resfriamento. Outra consequência observada é uma maior quantidade de refrigerante circulante, o que resulta em uma capacidade maior para atender a demanda térmica solicitada ao sistema.

6 Conclusões e sugestões para novos trabalhos:

Um modelo matemático é proposto, seguido pela elaboração de rotinas computacionais tendo em vista a simulação numérica de um sistema de refrigeração por adsorção com dois reatores operando simultaneamente e fora de fase.

Primeiramente procurou-se validar o modelo. Na ausência de um aparato experimental, utilizaram-se os resultados experimentais e numéricos de um trabalho já publicado para o par sílica gel-água. A validação apresentou boa concordância com o modelo proposto neste trabalho.

Como passo seguinte à validação foi incorporado ao modelo um recuperador de calor, com intuito de aproveitar como fonte térmica gases quentes de exaustão, e um reservatório de água gelada, cuja finalidade é simular duas situações distintas: resfriamento de uma massa líquida por batelada e atendimento a cargas térmicas contínuas.

Estas simulações foram realizadas com dois tipos diferentes de leito adsorvente, sílica-gel e zeolita 13X, sendo que em ambas foi usada como adsorvato a água, fluido de trabalho de refrigeração que tem como característica as pressões sub-atmosféricas. A opção pelo uso da zeolita 13X deveu-se por duas razões: pode ser utilizado em temperaturas mais elevadas de forma a melhor aproveitar o potencial térmico dos gases de exaustão da célula a combustível e ainda é um material também utilizado em um dos processos de reforma do etanol da máquina em estudo, portanto disponível.

O resultado das simulações mostra que a disponibilidade de gases quentes rejeitados por um equipamento reformador de etanol, dotado de célula combustível para geração de eletricidade, possibilita o acionamento de um equipamento de refrigeração por adsorção, para diversas aplicações, desde resfriamento de reservatórios de líquidos até o atendimento a uma demanda térmica contínua.

O tempo de ciclo, em torno de 550 minutos no caso do par sílica-gel/água, na etapa de regime periódico contínuo apresenta uma amplitude de temperaturas em torno de 2°C, com carga térmica máxima, sendo esta uma condição próxima a operações com outros

ciclos de refrigeração que não apresentam a intermitência característica dos ciclos de adsorção.

Neste trabalho, o modelo foi adaptado ainda para as condições específicas de temperatura ambiente e de arrefecimento dos componentes, mais próximas de uma condição real, mostrando resultados coerentes e expondo as etapas transitórias de maneira mais clara.

Depois de realizadas as simulações, pode-se concluir:

- A capacidade de o sistema atender uma demanda térmica específica está relacionada à quantidade de adsorvato (refrigerante) que é circulada entre os reatores, a qual, por sua vez, depende da diferença das concentrações entre as isósteras de aquecimento e resfriamento;
- A diferença entre as concentrações, por sua vez, depende dos seguintes fatores:
 - Diferença entre as temperaturas de aquecimento e arrefecimento dos reatores;
 - Capacidade de troca de calor dos reatores;
 - Capacidade de adsorção dos adsorventes;
- O modelo tende a não convergir, apresentando resultados matemáticos em números complexos quando é submetido a cargas térmicas cuja demanda é superior à capacidade de resfriamento do sistema;
- Com cargas térmicas reduzidas, é necessário estabelecer um limite inferior de temperatura arbitrário, pois podem surgir temperaturas abaixo do ponto triplo da água, resultado matematicamente possível, mas fisicamente incoerente;
- Para determinada combinação de temperaturas de gás quente e de arrefecimento, mantidas as condições de vazão de água quente e água gelada, um reator com leito de sílica-gel tem uma capacidade de resfriamento maior que o equivalente com zeolita;
- Os leitos de sílica-gel estão limitados à temperatura de máxima de 393,15K (120°C), enquanto a zeolita suporta temperaturas até 473,15K (200°C). Acima destas temperaturas limitantes, os adsorventes entram em processo de degradação;
- A diferença entre a temperatura de gás quente e a temperatura limite imposta ao reator, influencia fortemente o tempo de ciclo, sendo este menor o quanto maior for a diferença destas temperaturas. Ressalte-se ainda que a vida útil dos adsorventes está

relacionada à quantidade de ciclos, ou seja, uma frequência maior de ciclos implica em uma menor vida útil;

- Com temperatura de gás quente mais elevada, o sistema com leito de zeólita, melhora seu desempenho, no entanto o mesmo ocorre com o sistema com leito de sílica-gel, e este último apresenta maior capacidade para as mesmas faixas de temperatura que o equivalente com zeólita;

- Assim, para melhor aproveitar os recursos disponíveis (temperatura e vazão da corrente gasosa) o par sílica-gel/água revela-se melhor que o par zeólita/água;

6.1 Sugestões para novos trabalhos

O escopo deste trabalho limita-se a elaboração de um modelo computacional que auxilie na execução de projetos futuros visando expandir tanto campos de pesquisa, quanto exploração de aplicações, assim pode-se explorar ainda na evolução dos modelos:

- Modelos incluindo recuperação de calor via circulação de fluido de trabalho entre os reatores, antes de serem acionadas as fontes externas de aquecimento e resfriamento;

- Modelos incluindo recuperação de massa de refrigerante via comunicação entre os reatores;

- Estudo de alternativas nas geometrias e relações de massa de adsorvente por volume dos reatores com objetivo de obter maior potência específica de refrigeração e redução nos tempos de ciclo;

- Estudo detalhado dos reatores, avançando o modelo para incorporar as considerações de pressão não uniforme, temperatura não uniforme e resistências ao escoamento do adsorvato intra-granular e inter-granular;

- Desenvolvimento de algoritmos de otimização, com intuito de obter dados para construção de protótipos.

Referências bibliográficas:

ANYANWU, E.E. **Review of solid adsorption solar refrigerator I: an overview of refrigeration cycle**, Energy Conversion & Management, vol. 44, p 301-312, 2003

ARISTOV, Y.I. et al. **Kinetics of water adsorption on silica Fuji Davison RD**, Microporous and Mesoporous Materials, vol 96, p 65-71, 2006;

BERING, B.P. , DUBININ, M.M et al .**On thermodynamics of Adsorption in Micropores**, Journal of Colloid and Interface, vol. 38, n° 1, p185-194, 1972

CACCIOLA, G. e RESTUCIA, G., **Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model**, International Journal of Refrigeration, vol. 18, n° 2, p 100-106, 1995

CHAPRA, STEVEN C. e CANALE, RAYMOND P. **Métodos Numéricos para Engenharia**, 5ª edição, 2011, McGraw-Hill

CHO, S.H. and KIM, J.N.,. **Modeling of a Silica Gel/Water Adsorption-Cooling System** , Energy, vol. 17, n° 9, p 829-839, 1992

DOUSS, N. , MEUNIER, F. et al. **Predictive Model and Experimental Results for a Two-Adsorber Solid Adsorption Heat Pump**, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 27, p 310-316, 1988

DUBINI, M.M . **Adsorption in micropores**, Journal of Colloid and Interface, vol. 21, p487-499, 1967;

GUILLEMINOT, J.J. et al. **Heat and mass transfer in a non-isothermal fixed bed solid adsorbent reactor: a uniform pressure-non uniform temperature case**, International Journal Heat and Mass Transfer, vol. 30, n° 08, pp. 1595-1606, 1987.

INCROPERA, F.P. et al. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**, 6ª edição, 2008, LTC

JARONIEC, M. e MADEY, R. **Physical adsorption on heterogeneous solids**, 1ª Edição, 1988 Elsevier.

KELLER, JÜRGEN & STAUDT, REINER. **Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorption isotherms**, 1ª Edição, 2005, Springer;

KERN, D. Q. **Process Heat Transfer**, 21ª reimpressão, 1983, McGraw-Hill Book Company;

LAI, HAI-MING **An enhanced adsorption cycle operated by periodic reversal forced convection**, Applied Thermal Engineering, vol.20, p 595-617, 2000.

LU, Y.Z et al **Adsorption cold storage system with zeolite–water working pair used for locomotive air conditioning**, Energy Conversion e Management, vol. 44, p 1733-1743, 2003

MORAN, M.J. e SHAPIRO, H.N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**, 6ª edição, 2009, LTC

PAGLIA, GIANLUCA. **Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principles calculations combined with supporting experiments**. 2004. 341p. Tese (PhD)-Faculty of Science, Curtin University of Technology-Perth, Australia.

RUSSEL, JOHN B. **Química Geral**. 1982. 897p. McGraw-Hill do Brasil

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, 1ª Edição, 1984, John Wiley & Sons;

SILVEIRA JR., Vivaldo. **Montagem e teste de desempenho de um refrigerador solar por adsorção física com produção de gelo**. 1990. 170p. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVÉRIO, R. J. **Análise e simulação de um sistema de absorção água-amônia para produção de gelo em escamas.** 1999. 334p. Tese (Doutorado)-Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M; **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química** , 7ª Edição, 2007 LTC;

STOEKER, W. F. e JONES J.W .**Refrigeração e Ar Condicionado.** 1985. McGraw-Hill do Brasil;

SUZUKI, M. **Activated fiber carbon: fundamentals and applications.** Carbon, v.32, n.4, p.577-586, 1994.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**-1ª edição, 1989, Elsevier;

TOMALCHEV, A.M. Adsorption of gases, vapors and solutions: I. Thermodynamics of Adsorption. **Protection metals and physical chemistry of surfaces.** Vol. 46. N1.p.170-183, 2010;

VAN BENTHEM, G.H.W. et. al. **Regenerative adsorption heat pumps: Optimization of the design**, Heat Recovery Systems e CHP vol 15, pp 531-544, 1995;

WANG, L.W , WANG R.Z. e OLIVEIRA, Rogério G. **A review on adsorption working pairs for refrigeration** . Renewable & Sustainable Energy Reviews n13. p. 518-534, 2009

YANG, RALPH T. **Gas separation by adsorption processes**, 1ª edição, 1987, Imperial College Press.

Apêndice A – Rearranjo algébrico das equações diferenciais

O balanço energético do sistema é representado pelo sistema de equações diferenciais com 04 equações diferenciais, 02 equações algébricas e 06 incógnitas (T_{a1} , T_{a2} , T_{ev} , T_c , q_{a1} e q_{a2})

Reator R01:

$$\dot{m}_{hw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{hw} - T_{a1}) = [W_z \cdot (c_{pz} + q_{a1} \cdot c_{pw}) + W_{am} \cdot c_{pm}] \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot \frac{dq_{a1}}{dt} \quad (A 1)$$

Reator R02:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{aw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_{a2} \cdot (T_{a2} - T_{cw}) + [W_z \cdot (c_{pz} + q_{a2} \cdot c_{pw}) + W_{am} \cdot c_{pm}] \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \\ + W_z \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \cdot c_{pv} (T_{a2} - T_e) = W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \end{aligned} \quad (A 2)$$

Condensador

$$\dot{m}_{cw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_c \cdot (T_c - T_{cw}) + (W_{cm} \cdot c_{pm}) \cdot \frac{dT_c}{dt} = [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot W_z \cdot \frac{dq_{a1}}{dt} \quad (A 3)$$

Evaporador

$$\dot{m}_{chw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) + W_z \cdot \frac{dq_{a1}}{dt} \cdot c_{pw} (T_c - T_e) = W_z \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \cdot L(T_e) + W_{em} \cdot c_{pm} \cdot \frac{dT_e}{dt} \quad (A 4)$$

Equação de Antoine para determinar pressões de saturação:

$$\ln P = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (A 5)$$

Equação de estado de Dubinin para concentrações em função da temperatura:

$$q = q_o \cdot e^{\left\{ -D \cdot \left[T \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^n \right\}} \quad (A 6)$$

Rearranjo algébrico para o reator R01:

Fazendo:

$$Q_{wh} = \dot{m}_{hw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{hw} - T_{a1}) \quad (\text{A } 7)$$

e

$$CPM1 = [W_z \cdot (c_{pz} + q_{a1} \cdot c_{pw}) + W_{am} \cdot c_{pm}] \quad (\text{A } 8)$$

Tem-se

$$Q_{wh} = CPM1 \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot \left\{ n \cdot D \cdot q_{a1} \cdot T_{a1}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{B}{(T_c + C)^2} \right) \cdot \frac{dT_c}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \right] \right\} \quad (\text{A } 9)$$

Fazendo:

$$b_1 = n \cdot D \cdot q_{a1} \cdot T_{a1}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \quad (\text{A } 10)$$

e

$$P'_1 = \left(\frac{B}{(T_c + C)^2} \right) \quad (\text{A } 11)$$

$$Q_{wh} = CPM1 \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot \left\{ b_1 \cdot \left[P'_1 \cdot \frac{dT_c}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \right] \right\} \quad (\text{A } 12)$$

Rearranjando:

$$Q_{wh} = CPM1 \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot b_1 \cdot P'_1 \cdot \frac{dT_c}{dt} - W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot b_1 \cdot \frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \quad (\text{A } 13)$$

$$Q_{wh} = \left(CPM1 - W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot b_1 \cdot \frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + (W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot b_1 \cdot P'_1) \cdot \frac{dT_c}{dt} \quad (\text{A } 14)$$

Fazendo:

$$L = \left(CPM1 - W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot b_1 \cdot \frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \quad (\text{A } 15)$$

$$K = (W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot b_1 \cdot P'_1) \quad (\text{A } 16)$$

Tem-se :

$$Q_{wh} = L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + K \cdot \frac{dT_c}{dt} \quad (\text{A } 17)$$

Rearranjo algébrico para o reator R02:

A partir de (A 2) faz-se:

$$Q_{wc} = \dot{m}_{aw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_{a2} \cdot (T_{a2} - T_{cw}) \quad (\text{A } 18)$$

$$CPM2 = [W_z \cdot (c_{pz} + q_{a2} \cdot c_{pw}) + W_{am} \cdot c_{pm}] \quad (\text{A } 19)$$

$$CPVDT = c_{pv}(T_{a2} - T_e) \quad (\text{A } 20)$$

Assim:

$$Q_{wc} + CPM2 \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} + CPVDT \cdot W_z \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} = W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 21)$$

$$Q_{wc} = W_z \cdot \dot{Q}_{st} \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} - CPM2 \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} - CPVDT \cdot W_z \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 22)$$

$$Q_{wc} = W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} - CPM2 \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 23)$$

$$Q_{wc} = W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot \frac{dq_{a2}}{dt} - CPM2 \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 24)$$

Expandindo $\frac{dq_{a2}}{dt}$ em (A 24) tem-se :

$$Q_{wc} = W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot \left\{ n \cdot D \cdot q_{a2} \cdot T_{a2}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{B}{(T_e + C)^2} \right) \cdot \frac{dT_e}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \right] \right\} - CPM2 \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 25)$$

Fazendo:

$$b_2 = n \cdot D \cdot q_{a2} \cdot T_{a2}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \quad (\text{A } 26)$$

$$P'_2 = \left(\frac{B}{(T_e + C)^2} \right) \quad (\text{A } 27)$$

$$Q_{wc} = W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot \left\{ b_2 \cdot \left[P'_2 \cdot \frac{dT_e}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \right] \right\} - CPM2 \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 28)$$

Rearranjando os termos:

$$Q_{wc} = W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot b_2 \cdot P'_2 \cdot \frac{dT_e}{dt} - \left[\left(W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot b_2 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \right) + CPM2 \right] \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (A 29)$$

Fazendo:

$$M = W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot b_2 \cdot P'_2 \quad (A 30)$$

$$N = \left[\left(W_z \cdot (\dot{Q}_{st} - CPVDT) \cdot b_2 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \right) + CPM2 \right] \quad (A 31)$$

$$Q_{wc} = M \cdot \frac{dT_e}{dt} - N \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (A 32)$$

Rearranjo algébrico para o condensador:

$$Q_c = \dot{m}_{cw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_c \cdot (T_c - T_{cw}) \quad (A 33)$$

$$\begin{aligned} Q_c + (W_{cm} \cdot c_{pm}) \cdot \frac{dT_c}{dt} &= [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) \\ &+ L \cdot (T_c)] \cdot W_z \cdot \left\{ n \cdot D \cdot q_{a1} \cdot T_{a1}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{B}{(T_c + C)^2} \right) \cdot \frac{dT_c}{dt} \right. \right. \\ &\left. \left. - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \right] \right\} \end{aligned} \quad (A 34)$$

Substituindo e inserindo (A 10) e (A 11) em (A 34):

$$Q_c + (W_{cm} \cdot c_{pm}) \cdot \frac{dT_c}{dt} = [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot W_z \cdot \left\{ b_1 \cdot \left[P'_1 \cdot \frac{dT_c}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \right] \right\} \quad (A 35)$$

Rearranjando os termos:

$$\begin{aligned}
Q_c + (W_{cm} \cdot c_{pm}) \cdot \frac{dT_c}{dt} \\
= W_z \cdot b_1 \cdot P'_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot \frac{dT_c}{dt} \\
- W_z \cdot b_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt}
\end{aligned} \tag{A 36}$$

$$\begin{aligned}
Q_c = W_z \cdot b_1 \cdot P'_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot \frac{dT_c}{dt} - (W_{cm} \cdot c_{pm}) \cdot \frac{dT_c}{dt} \\
- W_z \cdot b_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt}
\end{aligned} \tag{A 37}$$

$$\begin{aligned}
Q_c = \{W_z \cdot b_1 \cdot P'_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] - (W_{cm} \cdot c_{pm})\} \cdot \frac{dT_c}{dt} \\
- \left\{ W_z \cdot b_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \right\} \cdot \frac{dT_{a1}}{dt}
\end{aligned} \tag{A 38}$$

Fazendo:

$$R = \{W_z \cdot b_1 \cdot P'_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] - (W_{cm} \cdot c_{pm})\} \tag{A 39}$$

$$S = \left\{ W_z \cdot b_1 \cdot [c_{pv} \cdot (T_{a1} + T_c) + L \cdot (T_c)] \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \right\} \tag{A 40}$$

$$Q_c = R \cdot \frac{dT_c}{dt} - S \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \tag{A 41}$$

Rearranjo algébrico para o evaporador:

Fazendo:

$$Q_e = \dot{m}_{chw} \cdot c_{pw} \cdot \varepsilon_e \cdot (T_{chw} - T_e) \quad (\text{A } 42)$$

Expandindo $\frac{dq_{a1}}{dt}$ e $\frac{dq_{a2}}{dt}$ em (A 4):

$$\begin{aligned} Q_e + W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot \left\{ n \cdot D \cdot q_{a1} \cdot T_{a1}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{B}{(T_c + C)^2} \right) \cdot \frac{dT_c}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \right] \right\} \\ = W_z \cdot L(T_e) \cdot \left\{ n \cdot D \cdot q_{a2} \cdot T_{a2}^n \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{B}{(T_e + C)^2} \right) \cdot \frac{dT_e}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \right] \right\} + W_{em} \cdot c_{pm} \cdot \frac{dT_e}{dt} \end{aligned} \quad (\text{A } 43)$$

Substituindo e inserindo (A 10), (A 11), (A 26) e (A 27) em (A 43):

$$Q_e + W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot \left\{ b_1 \cdot \left[P_1' \cdot \frac{dT_c}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \right] \right\} = W_z \cdot L(T_e) \cdot \left\{ b_2 \cdot \left[P_2' \cdot \frac{dT_e}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \right] \right\} + W_{em} \cdot c_{pm} \cdot \frac{dT_e}{dt} \quad (\text{A } 44)$$

Rearranjando os termos

$$\begin{aligned} Q_e + W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot b_1 \cdot P_1' \cdot \frac{dT_c}{dt} - W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot b_1 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \\ = W_z \cdot L(T_e) \cdot b_2 \cdot P_2' \cdot \frac{dT_e}{dt} - W_z \cdot L(T_e) \cdot b_2 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} + W_{em} \cdot c_{pm} \cdot \frac{dT_e}{dt} \end{aligned} \quad (\text{A } 45)$$

$$Q_e + W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot b_1 \cdot P_1' \cdot \frac{dT_c}{dt} - W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot b_1 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} = [W_z \cdot L(T_e) \cdot b_2 \cdot P_2' + W_{em} \cdot c_{pm}] \cdot \frac{dT_e}{dt} - W_z \cdot L(T_e) \cdot b_2 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 46)$$

Fazendo:

$$W = W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot b_1 \cdot P_1' \quad (\text{A } 47)$$

$$F = W_z \cdot c_{pw} (T_c - T_e) \cdot b_1 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a1}^2} \right) \quad (\text{A } 48)$$

$$U = [W_z \cdot L(T_e) \cdot b_2 \cdot P_2' + W_{em} \cdot c_{pm}] \quad (\text{A } 49)$$

$$V = W_z \cdot L(T_e) \cdot b_2 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T_{a2}^2} \right) \quad (\text{A } 50)$$

Tem-se:

$$Q_e + W \cdot \frac{dT_c}{dt} - F \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} = U \cdot \frac{dT_e}{dt} - V \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 51)$$

Fazendo ainda:

$$Q_{ee} = Q_e + W \cdot \frac{dT_c}{dt} - F \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} \quad (\text{A } 52)$$

Tem-se:

$$Q_{ee} = U \cdot \frac{dT_e}{dt} - V \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \quad (\text{A } 53)$$

Reorganizando as equações (A 17) (A 32) (A 41) e (A 53):

$$L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + 0 + K \cdot \frac{dT_c}{dt} + 0 = Q_{wh} \quad (\text{A } 54)$$

$$0 + M \cdot \frac{dT_e}{dt} + 0 - N \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} = Q_{wc} \quad (\text{A } 55)$$

$$-S \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + 0 + R \cdot \frac{dT_c}{dt} + 0 = Q_c \quad (\text{A } 56)$$

$$0 + U \cdot \frac{dT_e}{dt} + 0 - V \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} = Q_{ee} \quad (\text{A } 57)$$

Na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} & 0 & K \cdot \frac{dT_c}{dt} & 0 \\ 0 & M \cdot \frac{dT_e}{dt} & 0 & N \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \\ -S \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} & 0 & R \cdot \frac{dT_c}{dt} & 0 \\ 0 & U \cdot \frac{dT_e}{dt} & 0 & -V \cdot \frac{dT_{a2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{wh} \\ Q_{wc} \\ Q_c \\ Q_{ee} \end{bmatrix} \quad (\text{A } 58)$$

Encontrando $\frac{dT_c}{dt}$:

Fazendo:

$$(\text{A } 54) \cdot S + (\text{A } 56) \cdot L \quad (\text{A } 59)$$

$$L \cdot S \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + K \cdot S \cdot \frac{dT_c}{dt} - L \cdot S \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + R \cdot L \cdot \frac{dT_c}{dt} = Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c \quad (\text{A } 60)$$

$$K \cdot S \cdot \frac{dT_c}{dt} + R \cdot L \cdot \frac{dT_c}{dt} = Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c \quad (\text{A } 61)$$

$$(K \cdot S + R \cdot L) \cdot \frac{dT_c}{dt} = Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c \quad (\text{A } 62)$$

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} = \phi_1(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (\text{A } 63)$$

Encontrando $\frac{dT_{a1}}{dt}$, substituindo $\frac{dT_c}{dt}$ em (A 63) :

$$L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} + K \cdot \frac{Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} = Q_{wh} \quad (A 64)$$

$$L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} = Q_{wh} - K \cdot \left(\frac{Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right) \quad (A 65)$$

$$L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} = \frac{Q_{wh} \cdot (K \cdot S + R \cdot L) - K \cdot (Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c)}{(K \cdot S + R \cdot L)} \quad (A 66)$$

$$L \cdot \frac{dT_{a1}}{dt} = \frac{Q_{wh} \cdot K \cdot S + Q_{wh} \cdot R \cdot L - K \cdot S \cdot Q_{wh} - K \cdot L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \quad (A 67)$$

$$\frac{dT_{a1}}{dt} = \frac{Q_{wh} \cdot R - K \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} = \phi_2(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e) \quad (A 68)$$

Encontrando Q_{ee} , substituindo e inserindo (A 63)e (A 68) em (A 57):

$$Q_{ee} = Q_e + W \cdot \left(\frac{Q_{wh} \cdot S + L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right) - F \cdot \left(\frac{Q_{wh} \cdot R - K \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right) \quad (A 69)$$

$$Q_{ee} = Q_e + \left[\frac{-R \cdot F \cdot Q_{wh} + K \cdot F \cdot Q_c + W \cdot S \cdot Q_{wh} + W \cdot L \cdot Q_c}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right] \quad (A 70)$$

$$Q_{ee} = Q_e + \left[\frac{Q_{wh}(W \cdot S - R \cdot F) + Q_c \cdot (K \cdot F + W \cdot L)}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right] \quad (A 71)$$

Encontrando $\frac{dT_{a2}}{dt}$:

Fazendo:

$$(A\ 55). U +(A\ 57). M \tag{A\ 72}$$

$$-N.U.\frac{dT_{a2}}{dt} + M.U.\frac{dT_e}{dt} + M.V.\frac{dT_{a2}}{dt} - M.U.\frac{dT_e}{dt} = U.Q_{wc} - M.Q_{ee} \tag{A\ 73}$$

$$(M.V - N.U).\frac{dT_{a2}}{dt} = U.Q_{wc} - M.Q_{ee} \tag{A\ 74}$$

$$\frac{dT_{a2}}{dt} = \frac{(U.Q_{wc} - M.Q_{ee})}{(M.V - N.U)} \tag{A\ 75}$$

Substituindo (A 71) em (A 75)

$$\frac{dT_{a2}}{dt} = \frac{\left\{ U.Q_{wc} - M.\left\{ Q_e + \left[\frac{Q_{wh}(W.S - R.F) + Q_c.(K.F + W.L)}{(K.S + R.L)} \right] \right\} \right\}}{(M.V - N.U)} \tag{A\ 76}$$

Encontrando $\frac{dT_e}{dt}$:

Substituindo e inserindo (A 75) em (A 57) :

$$U \cdot \frac{dT_e}{dt} = Q_{ee} + V \cdot \frac{(U \cdot Q_{wc} - M \cdot Q_{ee})}{(M \cdot V - N \cdot U)} \quad (A 77)$$

$$U \cdot \frac{dT_e}{dt} = \frac{Q_{ee} \cdot (M \cdot V - N \cdot U) + V \cdot U \cdot Q_{wc} - V \cdot M \cdot Q_{ee}}{(M \cdot V - N \cdot U)} \quad (A 78)$$

$$U \cdot \frac{dT_e}{dt} = \frac{Q_{ee} \cdot M \cdot V - Q_{ee} \cdot N \cdot U + V \cdot U \cdot Q_{wc} - V \cdot M \cdot Q_{ee}}{(M \cdot V - N \cdot U)} \quad (A 79)$$

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{V \cdot Q_{wc} - Q_{ee} \cdot N}{(M \cdot V - N \cdot U)} \quad (A 80)$$

Substituindo (A 71) em (A 80):

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{V \cdot Q_{wc} - N \cdot \left\{ Q_e + \left[\frac{Q_{wh}(W \cdot S - R \cdot F) + Q_c \cdot (K \cdot F + W \cdot L)}{(K \cdot S + R \cdot L)} \right] \right\}}{(M \cdot V - N \cdot U)} \quad (A 81)$$

Apêndice B - Dedução das equações para o recuperador de calor

Desenvolvimento das expressões para modelamento do recuperador:

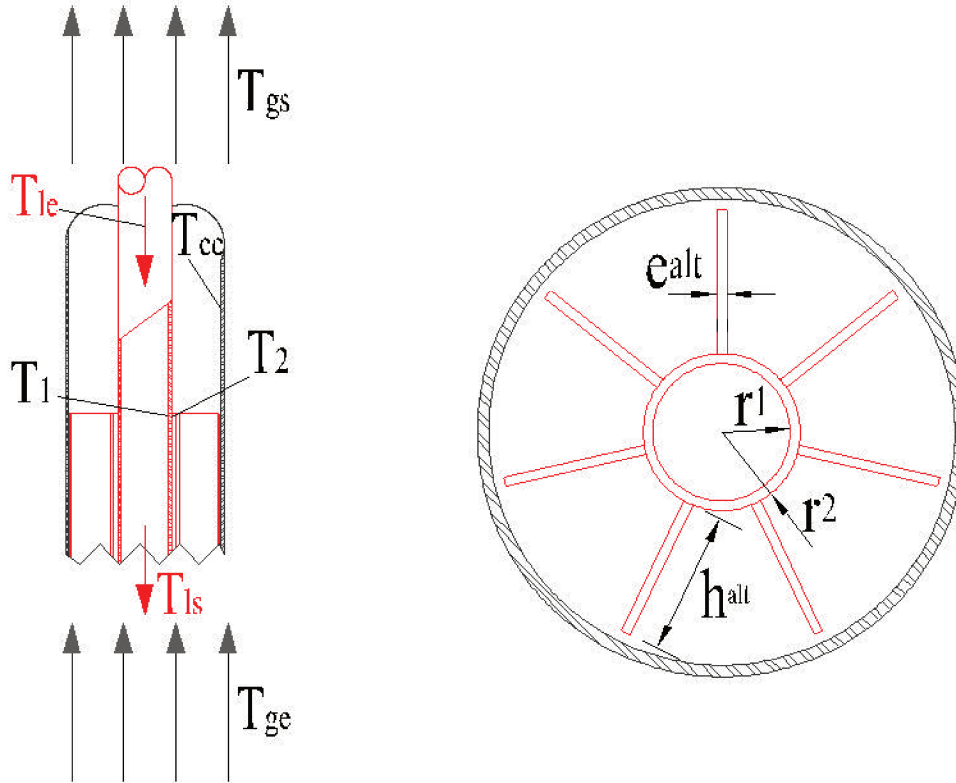


Figura B.1: Detalhe do recuperador de calor

Balanco energético para o volume de controle englobando o recuperador e o circuito de condução de água quente:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot (T_{ge} - T_{le}) - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \\ = W_{tb} C_{pm} \frac{dT_{tb}}{dt} + W_{alt} C_{pm} \frac{dT_{alt}}{dt} + W_{cc} C_{pst} \frac{dT_{cc}}{dt} + W_l C_{pw} \frac{dT_l}{dt} \end{aligned} \quad (B \ 1)$$

Considerando:

$$\begin{aligned} T_{tb} &\sim T_m \\ T_{cc} &\sim T_g \end{aligned} \quad (B \ 2)$$

A equação (B 1) torna-se:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot (T_{ge} - T_{le}) - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \\ = W_{tb} C_{pm} \frac{dT_m}{dt} + W_{alt} C_{pm} \frac{dT_{alt}}{dt} + W_{cc} C_{pst} \frac{dT_g}{dt} + W_l C_{pw} \frac{dT_l}{dt} \end{aligned} \quad (B\ 3)$$

Abstraindo que as razões entre as temperaturas ao longo do recuperador permanecem constantes, temos para o tubo:

$$q' = (T_g - \bar{T}_m) \cdot h_g \quad (B\ 4)$$

$$\dot{Q} = h_l \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot r_1 \cdot (T_1 - T_l) \quad (B\ 5)$$

Sendo A_1 a área externa do tubo descontando-se a área de projeção das aletas:

$$A_1 = 2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot L \quad (B\ 6)$$

$$\dot{Q} = h_l \cdot A_1 (T_1 - T_l) \quad (B\ 7)$$

$$\frac{\dot{Q}}{h_l \cdot A_1} = (T_1 - T_l) \quad (B\ 8)$$

Para a espessura do tubo:

$$\dot{Q} = \frac{k \cdot 2 \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \cdot (T_2 - T_1) \quad (B\ 9)$$

$$\frac{\dot{Q}}{\left[\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \right]} = (T_2 - T_1) \quad (B\ 10)$$

$$\dot{Q} = h_g \cdot A_b \cdot (T_g - T_2) + \eta_{al} \cdot h_g \cdot A_{alt} \cdot (T_g - T_2) \quad (B\ 11)$$

$$\dot{Q} = h_g \cdot (T_g - T_2) \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt}) \quad (B\ 12)$$

$$\frac{\dot{Q}}{h_g \cdot (A_b + \eta_{al} \cdot A_{alt})} = (T_g - T_2) \quad (B\ 13)$$

$$\frac{\dot{Q}}{h_l \cdot A_1} + \frac{\dot{Q}}{\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}} + \frac{\dot{Q}}{h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} = (T_1 - T_l) + (T_2 - T_1) + (T_g - T_2) \quad (B\ 14)$$

$$\dot{Q} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{1}{\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}} + \frac{1}{h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} \right) = (T_g - T_l) \quad (\text{B } 15)$$

Sendo a resistência térmica total:

$$R_{tot} = \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{1}{\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}} + \frac{1}{h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} \right) \quad (\text{B } 16)$$

Tem-se:

$$\dot{Q} \cdot R_{tot} = (T_g - T_l) \quad (\text{B } 17)$$

$$\dot{Q} = \frac{1}{R_{tot}} \cdot (T_g - T_l) \quad (\text{B } 18)$$

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot (T_g - T_l) \quad (\text{B } 19)$$

Encontrando T_1 :

De (B 8) e (B 15) tem-se:

$$\frac{(T_1 - T_l)}{(T_g - T_l)} = \frac{\frac{\dot{Q}}{h_l \cdot A_1}}{\dot{Q} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{1}{\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}} + \frac{1}{h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} \right)} \quad (B 20)$$

$$(T_1 - T_l) = \frac{(T_g - T_l)}{h_l \cdot A_1 \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{1}{\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}} + \frac{1}{h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} \right)} \quad (B 21)$$

$$(T_1 - T_l) = \frac{(T_g - T_l)}{h_l \cdot A_1 \cdot R_{tot}} \quad (B 22)$$

$$T_1 = T_l + \frac{(T_g - T_l)}{h_l \cdot A_1 \cdot R_{tot}} \quad (B 23)$$

Encontrando T_2 :

De (B 13) e (B 17) tem-se:

$$\frac{(T_g - T_2)}{(T_g - T_l)} = \frac{\frac{\dot{Q}}{h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})}}{\dot{Q} \cdot R_{tot}} \quad (B 24)$$

$$(T_g - T_2) = \frac{(T_g - T_l)}{R_{tot} \cdot h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} \quad (B 25)$$

$$T_2 = T_g - \left[\frac{(T_g - T_l)}{R_{tot} \cdot h_g \cdot (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt})} \right] \quad (B 26)$$

Fazendo:

$$C_1 = \frac{1}{h_g (A_b + \eta_{alt} \cdot A_{alt}) \cdot R_{tot}} \quad (B 27)$$

Tem-se:

$$T_2 = T_g - C_1 \cdot (T_g - T_l) \quad (B 28)$$

Encontrando T_m :

Somando as equações (B 8) e (B 10) :

$$\frac{\dot{Q}}{h_l \cdot A_1} + \frac{\dot{Q}}{\left[\frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \right]} = (T_2 - T_1) + (T_1 - T_l) \quad (\text{B } 29)$$

$$(T_2 - T_l) = \dot{Q} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L} \right) \quad (\text{B } 30)$$

De (B 17) e (B 29) :

$$\frac{(T_2 - T_l)}{(T_g - T_l)} = \frac{\dot{Q} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L} \right)}{\dot{Q} \cdot R_{tot}} = \frac{\left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L} \right)}{R_{tot}} \quad (\text{B } 31)$$

De (B 8) e (B 17):

$$\left(\frac{T_1 - T_l}{T_g - T_l} \right) = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q} \cdot R_{tot}} = \frac{\left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} \right)}{R_{tot}} \quad (\text{B } 32)$$

Somando (B 31) e (B 32) temos:

$$\left(\frac{T_2 - T_l}{T_g - T_l} \right) + \left(\frac{T_1 - T_l}{T_g - T_l} \right) = \frac{\left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L} \right)}{R_{tot}} + \frac{1}{h_l \cdot A_1} \quad (\text{B } 33)$$

$$\left(\frac{T_2 + T_1 - 2 \cdot T_l}{T_g - T_l} \right) = \frac{1}{R_{tot}} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L} \right) \quad (\text{B } 34)$$

$$\left(\frac{T_2 + T_1 - 2.T_l}{T_g - T_l}\right) = \frac{1}{R_{tot}} \cdot \left(\frac{2}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L}\right) \quad (B 35)$$

$$\left(\frac{\frac{T_2 + T_1}{2} - T_l}{T_g - T_l}\right) = \frac{1}{R_{tot}} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{4 \cdot \pi \cdot k \cdot L}\right) \quad (B 36)$$

Definindo:

$$T_m = \frac{T_2 + T_1}{2} \quad (B 37)$$

Reduzindo o lado direito da equação (B 36):

$$\tau_1 = \frac{1}{R_{tot}} \cdot \left(\frac{1}{h_l \cdot A_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{4 \cdot \pi \cdot k \cdot L}\right) \quad (B 38)$$

Tem-se :

$$\left(\frac{T_m - T_l}{T_g - T_l}\right) = \tau_1 \quad (B 39)$$

$$T_m - T_l = \tau_1 \cdot (T_g - T_l) \quad (B 40)$$

$$T_m = \tau_1 \cdot (T_g - T_l) + T_l \quad (B 41)$$

$$T_m = \tau_1 \cdot T_g + (1 - \tau_1) \cdot T_l \quad (B 42)$$

Obtendo as temperaturas T_g e T_l em função de T_{ge} e T_{hw} :

$$\dot{Q} = (T_{ge} - T_{gs}) \cdot C_g \quad (B 43)$$

$$\dot{Q} = (T_{ls} - T_{ge}) \cdot C_l \quad (B 44)$$

Usando o método da efetividade:

$$\dot{Q} = \varepsilon_{rec} C_{min} (T_{ls} - T_{ge}) \quad (B 45)$$

$$(T_{ge} - T_{gs}) \cdot C_g = \varepsilon_{rec} C_{min} (T_{ls} - T_{ge}) \quad (B 46)$$

$$(T_{ge} - T_{gs}) = \frac{\varepsilon_{rec} C_{min}}{C_g} (T_{ls} - T_{ge}) \quad (B 47)$$

Fazendo:

$$K_2 = \frac{\varepsilon_{rec} C_{min}}{C_g} \quad (B\ 48)$$

Tem-se:

$$(T_{ge} - T_{gs}) = K_2(T_{ls} - T_{ge}) \quad (B\ 49)$$

$$T_{gs} = (1 - K_2) \cdot T_{ge} + K_2 \cdot T_{le} \quad (B\ 50)$$

$$(T_{ls} - T_{le}) \cdot C_l = \varepsilon_{rec} C_{min}(T_{ge} - T_{le}) \quad (B\ 51)$$

$$(T_{ls} - T_{le}) = \frac{\varepsilon_{rec} C_{min}}{C_l}(T_{ge} - T_{le}) \quad (B\ 52)$$

Fazendo:

$$K_3 = \frac{\varepsilon_{rec} C_{min}}{C_l} \quad (B\ 53)$$

$$(T_{ls} - T_{le}) = K_3(T_{ge} - T_{le}) \quad (B\ 54)$$

$$T_{le} = \left(\frac{1}{1 - K_3}\right) \cdot T_{ls} + \left(\frac{K_3}{1 - K_3}\right) \cdot T_{ge} \quad (B\ 55)$$

$$K_5 = \left(\frac{1}{1 - K_3}\right) \quad (B\ 56)$$

$$K_6 = \left(\frac{K_3}{1 - K_3}\right) \quad (B\ 57)$$

$$T_{le} = K_5 \cdot T_{ls} - K_6 \cdot T_{ge} \quad (B\ 58)$$

Definindo

$$T_g = \frac{T_{gs} + T_{ge}}{2} \quad (B\ 59)$$

De (B 50)e (B 59):

$$T_g = \frac{T_{ge} - K_2 T_{ge} + K_2 \cdot K_5 \cdot T_{ls} - K_2 \cdot K_6 \cdot T_{ge} + T_{ge}}{2} \quad (\text{B } 60)$$

$$T_g = T_{ge} \cdot \left[1 - \frac{K_2 \cdot (1 + K_6)}{2} \right] + \left(\frac{K_2 \cdot K_5 \cdot T_{ls}}{2} \right) \quad (\text{B } 61)$$

Fazendo:

$$K_7 = \left[1 - \frac{K_2 \cdot (1 + K_6)}{2} \right] \quad (\text{B } 62)$$

e

$$K_8 = \left(\frac{K_2 \cdot K_5 \cdot T_{ls}}{2} \right) \quad (\text{B } 63)$$

$$T_g = T_{ge} \cdot K_7 + K_8 \cdot T_{ls} \quad (\text{B } 64)$$

Definindo:

$$T_l = \frac{T_{le} + T_{ls}}{2} \quad (\text{B } 65)$$

Tem-se de (B 58) e (B 65):

$$T_l = \frac{1}{2} \cdot (K_5 \cdot T_{ls} - K_6 \cdot T_{ge} + T_{ls}) \quad (\text{B } 66)$$

$$T_l = \frac{1}{2} \cdot ((1 + K_5) \cdot T_{ls} - K_6 \cdot T_{ge}) \quad (\text{B } 67)$$

$$T_l = \left[\left(\frac{1 + K_5}{2} \right) \cdot T_{ls} - \frac{K_6}{2} \cdot T_{ge} \right] \quad (\text{B } 68)$$

$$K_9 = \left(\frac{1 + K_5}{2} \right) \quad (\text{B } 69)$$

$$K_{10} = \frac{K_2}{2} \quad (\text{B } 70)$$

$$T_l = K_9 \cdot T_{ls} - K_{10} \cdot T_{ge} \quad (\text{B } 71)$$

Determinando T_m em função de T_{ge} e T_{ls} :

De (B 42), (B 64) e (B 71):

$$T_m = \tau \cdot T_{ge} \cdot K_7 + \tau \cdot K_8 \cdot T_{ls} + (K_9 \cdot T_{ls} - K_{10} \cdot T_{ge}) - \tau \cdot K_9 \cdot T_{ls} + \tau \cdot K_{10} \cdot T_{ge} \quad (\text{B } 72)$$

$$T_m = T_{ge} \cdot (\tau_1 \cdot K_7 - K_{10} + K_{10} \cdot \tau_1) + T_{ls} \cdot (\tau_1 \cdot K_8 + K_9 - K_9 \cdot \tau_1) \quad (\text{B } 73)$$

Fazendo:

$$\tau_2 = (\tau_1 \cdot K_7 - K_{10} + K_{10} \cdot \tau_1) \quad (\text{B } 74)$$

$$\tau_3 = (\tau_1 \cdot K_8 + K_9 - K_9 \cdot \tau_1) \quad (\text{B } 75)$$

$$T_m = T_{ge} \cdot (\tau_2) + T_{ls} \cdot (\tau_3) \quad (\text{B } 76)$$

Determinando a temperatura média na aleta (T_{alt}) em função de T_{ge} e T_{ls}

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{efetivo}}{\dot{Q}_{max}} \quad (\text{B } 77)$$

$$\dot{Q}_{max} = h \cdot A_{alt} \cdot \eta \cdot (T_{alt} - T_g) \quad (\text{B } 78)$$

$$\dot{Q}_{efetivo} = h \cdot A_{alt} \cdot (T_{alt} - T_g) \quad (\text{B } 79)$$

De :

$$h \cdot A_{alt} \cdot (T_{alt} - T_g) = h \cdot A_{alt} \cdot \eta \cdot (T_2 - T_g) \quad (\text{B } 80)$$

$$(T_{alt} - T_g) = \eta \cdot (T_2 - T_g) \quad (\text{B } 81)$$

$$T_{alt} = T_g + \eta_{alt} \cdot (T_2 - T_g) \quad (\text{B } 82)$$

Substituindo (B 28) em (B 82):

$$T_{alt} = T_g + \eta_{alt} \cdot [T_g - C_1 \cdot (T_g - T_l) - T_l] \quad (\text{B } 83)$$

$$T_{alt} = T_g + \eta_{alt} \cdot (1 - C_1) \cdot (T_g - T_l) \quad (\text{B } 84)$$

Fazendo:

$$C_2 = \eta_{alt} \cdot (1 - C_1) \quad (\text{B } 85)$$

Tem-se:

$$T_{alt} = T_g + C_2 \cdot (T_g - T_l) \quad (\text{B } 86)$$

Substituindo .(B 64). e .(B 71) em (B 86) :

$$T_{alt} = T_{ge} \cdot (K_7 + C_2 \cdot K_7 + C_2 \cdot K_{10}) + T_{ls} \cdot (K_8 + C_2 \cdot K_8 - C_2 \cdot K_9) \quad (\text{B } 87)$$

Fazendo

$$C_3 = (K_7 + C_2 \cdot K_7 + C_2 \cdot K_{10}) \quad (\text{B } 88)$$

$$C_4 = (K_8 + C_2 \cdot K_8 - C_2 \cdot K_9) \quad (\text{B } 89)$$

$$T_{alt} = T_{ge} \cdot C_3 + T_{ls} \cdot C_4 \quad (\text{B } 90)$$

Substituindo (B 64), (B 71) e (B 90) em (B 1):

$$\begin{aligned}
& \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot ((1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 T_{ls}) - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \\
& = W_{tb} C_{pm} \cdot \tau_2 \frac{dT_{ge}}{dt} + W_{tb} C_{pm} \cdot \tau_3 \frac{dT_{ls}}{dt} + W_{tb} C_{pm} \cdot C_3 \frac{dT_{ge}}{dt} + W_{alt} C_{pm} C_4 \frac{dT_{ls}}{dt} + W_{cc} C_{pst} K_7 \frac{dT_{ge}}{dt} + W_{cc} C_{pst} K_8 \frac{dT_{ls}}{dt} + W_{hw} C_{pw} K_9 \frac{dT_{ge}}{dt} \\
& \quad - W_{hw} C_{pw} K_{10} \frac{dT_{ls}}{dt}
\end{aligned} \tag{B 91}$$

Rearranjando os termos:

$$\begin{aligned}
& \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot ((1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 T_{ls}) - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \\
& = (W_{tb} C_{pm} \cdot \tau_2 + W_{tb} C_{pm} \cdot C_3 + W_{tb} C_{pm} \cdot C_3 + W_{hw} C_{pw} K_9) \cdot \frac{dT_{ge}}{dt} \\
& \quad + (W_{tb} C_{pm} \cdot \tau_3 + W_{alt} C_{pm} C_4 + W_{cc} C_{pst} K_8 - W_{hw} C_{pw} K_{10}) \frac{dT_{ls}}{dt}
\end{aligned} \tag{B 92}$$

Considerando que não há variação na temperatura de entrada dos gases de exaustão:

$$\frac{dT_{ge}}{dt} = 0 \quad (\text{B } 93)$$

Tem-se:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot [(1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 \cdot T_{ls}] - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \\ = (W_{tb} C_{pm} \cdot \tau_3 + W_{alt} C_{pm} C_4 + W_{cc} C_{pst} K_8 - W_{hw} C_{pw} K_{10}) \frac{dT_{ls}}{dt} \end{aligned} \quad (\text{B } 94)$$

Fazendo:

$$W_2 = (W_{tb} C_{pm} \cdot \tau_3 + W_{alt} C_{pm} C_4 + W_{cc} C_{pst} K_8 - W_{hw} C_{pw} K_{10}) \quad (\text{B } 95)$$

$$\dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{rec} \cdot [(1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 \cdot T_{ls}] - \dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) = W_2 \frac{dT_{ls}}{dt} \quad (\text{B } 96)$$

$$\dot{m}_{hw} \cdot C_{pw} \cdot \{ \varepsilon_{rec} \cdot [(1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 \cdot T_{ls}] - \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \} = W_2 \frac{dT_{ls}}{dt} \quad (\text{B } 97)$$

$$\left(\frac{\dot{m}_{hw} \cdot C_{pw}}{W_2} \right) \cdot \{ \varepsilon_{rec} \cdot [(1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 \cdot T_{ls}] - \varepsilon_{a1} \cdot (T_{ls} - T_{a1}) \} = \frac{dT_{ls}}{dt} \quad (\text{B } 98)$$

Desconsiderando as perdas de energia térmica entre o recuperador e o reator é desprezível, pode-se abstrair que:

$$T_{ls} \sim T_{hw} \quad (\text{B } 99)$$

Dessa forma, tem-se:

$$\frac{dT_{hw}}{dt} = \left(\frac{\dot{m}_{hw} \cdot C_{pw}}{W_2} \right) \cdot \{ \varepsilon_{rec} \cdot [(1 + K_{10}) \cdot T_{ge} - K_9 \cdot T_{hw}] - \varepsilon_{a1} \cdot (T_{hw} - T_{a1}) \} \quad (\text{B } 100)$$

$$\frac{dT_{hw}}{dt} = \phi_6(T_{a1}, T_{a2}, T_c, T_e, T_{chw}, T_{hw}) \quad (\text{B } 101)$$

Apêndice C – Dedução de dq/dt

Equação de Dubinin-Asthakov:

$$W = W_o \cdot e^{\left\{-\left[\frac{A}{E}\right]^n\right\}} \quad (C 1)$$

Sendo:

$$q = \rho \cdot W \quad \text{e} \quad q_o = \rho \cdot W_o \quad (C 2)$$

Tem-se:

$$\rho \cdot W = \rho \cdot W_o \cdot e^{\left\{-\left[\frac{A}{E}\right]^n\right\}} \quad (C 3)$$

Assim:

$$q = q_o \cdot e^{\left\{-\left[\frac{A}{E}\right]^n\right\}} \quad (C 4)$$

Sendo ainda:

$$A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \quad (C 5)$$

Substituindo (C 5) em (C 4) :

$$q = q_o \cdot e^{\left\{-\left[\left(\frac{R \cdot T}{E}\right) \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n\right\}} \quad (C 6)$$

Rearranjando os termos:

$$q = q_o \cdot e^{\left\{-\left(\frac{R}{E}\right)^n \left[T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n\right\}} \quad (C 7)$$

Fazendo:

$$D = \left(\frac{R}{E}\right)^n \quad (C 8)$$

Tem-se:

$$q = q_o \cdot e^{\left\{-D \cdot \left[T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n\right\}} \quad (\text{C } 9)$$

Deduzindo dq :

$$dq = \frac{\partial q}{\partial P} dP + \frac{\partial q}{\partial T} dT \quad (\text{C } 10)$$

Fazendo:

$$u(P) = -D \cdot \left[T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n \quad (\text{C } 11)$$

Usando a regra da cadeia:

$$\frac{\partial q}{\partial P} = q_o \cdot \frac{de^u}{du} \cdot \frac{du}{dP} \quad (\text{C } 12)$$

$$\frac{\partial q}{\partial P} = q_o \cdot e^u \cdot \frac{du}{dP} \quad (\text{C } 13)$$

$$\frac{\partial q}{\partial P} = q_o \cdot e^{\left\{-D \cdot \left[T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n\right\}} \cdot \frac{du}{dP} \quad (\text{C } 14)$$

$$\frac{\partial q}{\partial P} = q \cdot \frac{du}{dP} \quad (\text{C } 15)$$

$$\frac{du}{dP} = -D \cdot T^n \cdot \frac{d\left(\left[\ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n\right)}{dP} \quad (\text{C } 16)$$

$$\frac{d\left(\left[\ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^n\right)}{dP} = n \cdot \left[\ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^{n-1} \cdot \left[\frac{d\ln(P_s)}{dP} - \frac{d\ln(P)}{dP}\right] \quad (\text{C } 17)$$

Lembrando que:

$$\frac{d\ln(P_s)}{dP} = 0 \quad (\text{C } 18)$$

$$\frac{d \left(\left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^n \right)}{dP} = -n. \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\frac{1}{P} \frac{dP}{dP} \right] \quad (\text{C } 19)$$

$$\frac{du}{dP} = D. T^n. n. \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{P} \right) \quad (\text{C } 20)$$

$$\frac{\partial q}{\partial P} = D. q. n. T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{P} \right) \quad (\text{C } 21)$$

Encontrando $\frac{\partial q}{\partial T}$:

Fazendo:

$$u(T) = -D. \left[T. \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^n \quad (\text{C } 22)$$

Tem-se:

$$\frac{\partial q}{\partial T} = q_o \frac{de^u}{du} \cdot \frac{du}{dT} \quad (\text{C } 23)$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = q_o. e^{\left\{ -D. \left[T. \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^n \right\}} \cdot \frac{du}{dT} \quad (\text{C } 24)$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = q. \frac{du}{dT} \quad (\text{C } 25)$$

Fazendo ainda:

$$f(T) = T. \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) = T. [\ln(P_s) - \ln(P)] \quad (\text{C } 26)$$

Tem-se pela regra da cadeia:

$$\frac{du}{dT} = \frac{du}{df} \cdot \frac{df}{dT} \quad (\text{C } 27)$$

$$\frac{du}{dT} = -D \cdot n \cdot \left[T \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \frac{df}{dT} \quad (\text{C } 28)$$

E ainda:

$$\frac{df}{dT} = T \cdot \left[\frac{d \ln(P_s)}{dT} - \frac{d \ln(P)}{dT} \right] + [\ln(P_s) - \ln(P)] \cdot \frac{dT}{dT} \quad (\text{C } 29)$$

Como P não depende de T:

$$\frac{d \ln(P)}{dT} = 0 \quad (\text{C } 30)$$

Tem-se:

$$\frac{df}{dT} = T \cdot \left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (\text{C } 31)$$

$$\frac{du}{dT} = -D \cdot n \cdot \left[T \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \quad (\text{C } 32)$$

$$\frac{du}{dT} = -D \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \quad (\text{C } 33)$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = -D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \quad (\text{C } 34)$$

Substituindo (C 10) e (C 21) em (C 34) :

$$dq = \left\{ D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{P} \right) \right\} dP + \left\{ -D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \right\} dT \quad (\text{C } 35)$$

Rearranjando os termos:

$$dq = D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \left\{ \frac{dP}{P} - \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \cdot dT \right\} \quad (\text{C } 36)$$

$$dq = D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \left\{ d \ln P - \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \cdot dT \right\} \quad (\text{C } 37)$$

Lembrando a equação de Clausius Clapeyron (Smith et al., 2005 e Guilleminot:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_q = \frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T^2} \quad (\text{C } 38)$$

Para q constante:

$$dq = 0 \quad (\text{C } 39)$$

$$0 = D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \left\{ d \ln P - \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \cdot dT \right\} \quad (\text{C } 40)$$

Como:

$$D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \neq 0 \quad (\text{C } 41)$$

Tem-se:

$$d \ln P - \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \cdot dT = 0 \quad (\text{C } 42)$$

$$d \ln P = \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \cdot dT \quad (\text{C } 43)$$

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_q = \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \quad (\text{C } 44)$$

De (C 38):

$$\frac{\dot{Q}_{st}}{R.T^2} = \left[\left(\frac{d \ln(P_s)}{dT} \right) + \frac{1}{T} \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \quad (C 45)$$

Substituindo em (C 37) :

$$dq = D \cdot q \cdot n \cdot T^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[d \ln P - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R.T^2} \right) \cdot dT \right] \quad (C 46)$$

Encontrando $\frac{dq}{dt}$:

Derivando (C 46) em relação ao tempo:

$$\frac{dq_{ai}}{dt} = D \cdot q \cdot n \cdot T_{ai}^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left[\frac{d \ln P}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R.T^2} \right) \cdot \frac{dT_{ai}}{dt} \right] \quad (C 47)$$

No modelo adotado, a pressão no reator está em equilíbrio com o evaporador ou condensador, assim:

$$P = P_s(T_c) \text{ na condensação}$$

$$P = P_s(T_{ev}) \text{ na evaporação}$$

Assim, para determinar P faz-se o uso da equação de Antoine conforme apresentado por Smith et al. (2007):

$$\ln P = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (C 48)$$

Derivando (C 48) em relação ao tempo:

$$\frac{d(\ln P)}{dt} = \frac{dA}{dt} - [(B) \cdot (-1)(T + C)^{-2}] \cdot \frac{dT}{dt} \quad (C 49)$$

Ou:

$$\frac{d(\ln P)}{dt} = \left[\frac{B}{(T + C)^2} \right] \cdot \frac{dT}{dt} \quad (C 50)$$

Substituindo em (C 47) :

$$\frac{dq_{ai}}{dt} = D \cdot q \cdot n \cdot T_{ai}^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left\{ \left[\frac{B}{(T+C)^2} \right] \cdot \frac{dT}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T^2} \right) \cdot \frac{dT_{ai}}{dt} \right\} \quad (C 51)$$

Para evaporação:

$$\frac{dq_{ai}}{dt} = D \cdot q \cdot n \cdot T_{ai}^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left\{ \left[\frac{B}{(T_{ev}+C)^2} \right] \cdot \frac{dT_{ev}}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T^2} \right) \cdot \frac{dT_{ai}}{dt} \right\} \quad (C 52)$$

Para condensação:

$$\frac{dq_{ai}}{dt} = D \cdot q \cdot n \cdot T_{ai}^n \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{n-1} \cdot \left\{ \left[\frac{B}{(T_c+C)^2} \right] \cdot \frac{dT_c}{dt} - \left(\frac{\dot{Q}_{st}}{R \cdot T^2} \right) \cdot \frac{dT_{ai}}{dt} \right\} \quad (C 53)$$

Apêndice D - Dedução da equação para o par Silica-gel/água

Dedução da equação para Sílica-gel:

Equação de Freundlich (Suzuki, 1989):

$$q = k_F \cdot C^{\left(\frac{1}{n_F}\right)} \quad (\text{D } 1)$$

Conforme citado por Suzuki (1989, p.51), para a sílica gel, a equação de Dubinin-Asthakov (C 6) pode ser reduzida a uma equação do tipo Freundlich (D 1) :

Fazendo $n=1$ em (C 6):

$$q = q_o \cdot e^{\left[-\left(\frac{R.T}{E}\right) \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]} \quad (\text{D } 2)$$

$$q = q_o \cdot e^{\left\{ \ln\left[\left(\frac{P_s}{P}\right)^{-\left(\frac{R.T}{E}\right)}\right] \right\}} \quad (\text{D } 3)$$

$$q = q_o \cdot \left(\frac{P_s}{P}\right)^{-\left(\frac{R.T}{E}\right)} \quad (\text{D } 4)$$

$$q = q_o \cdot \left(\frac{P}{P_s}\right)^{\left(\frac{R.T}{E}\right)} \quad (\text{D } 5)$$

Por analogia:

$$k_F \sim q_o \quad (\text{D } 6)$$

$$N \sim \left(\frac{R \cdot T}{E} \right)^{-1} \quad (\text{D } 7)$$

$$C \sim \left(\frac{P}{P_s} \right) \quad (\text{D } 8)$$

A equação (D 4) pode ser reescrita, conforme apresentada em SUZUKI (1989, p.281):

$$q = q_o \cdot \left(\frac{P}{P_s} \right)^{\left(\frac{1}{N} \right)} \quad (\text{D } 9)$$

Apêndice E – Fluxogramas computacionais

Fluxogramas em Matlab® elaborados para realizar as simulações de validação do modelo

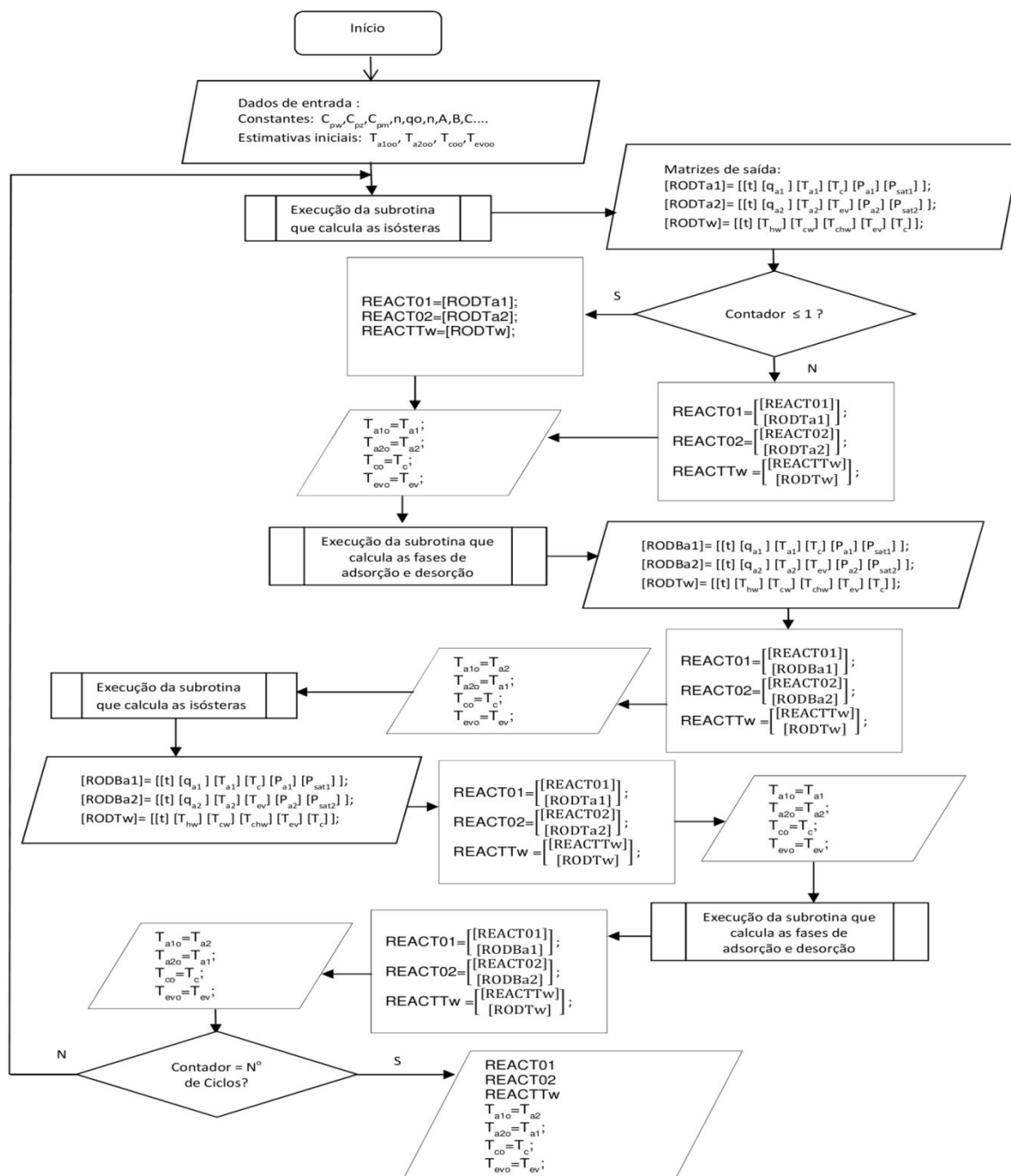


Figura E. 1: Fluxograma do programa de simulação numérica do sistema de adsorção

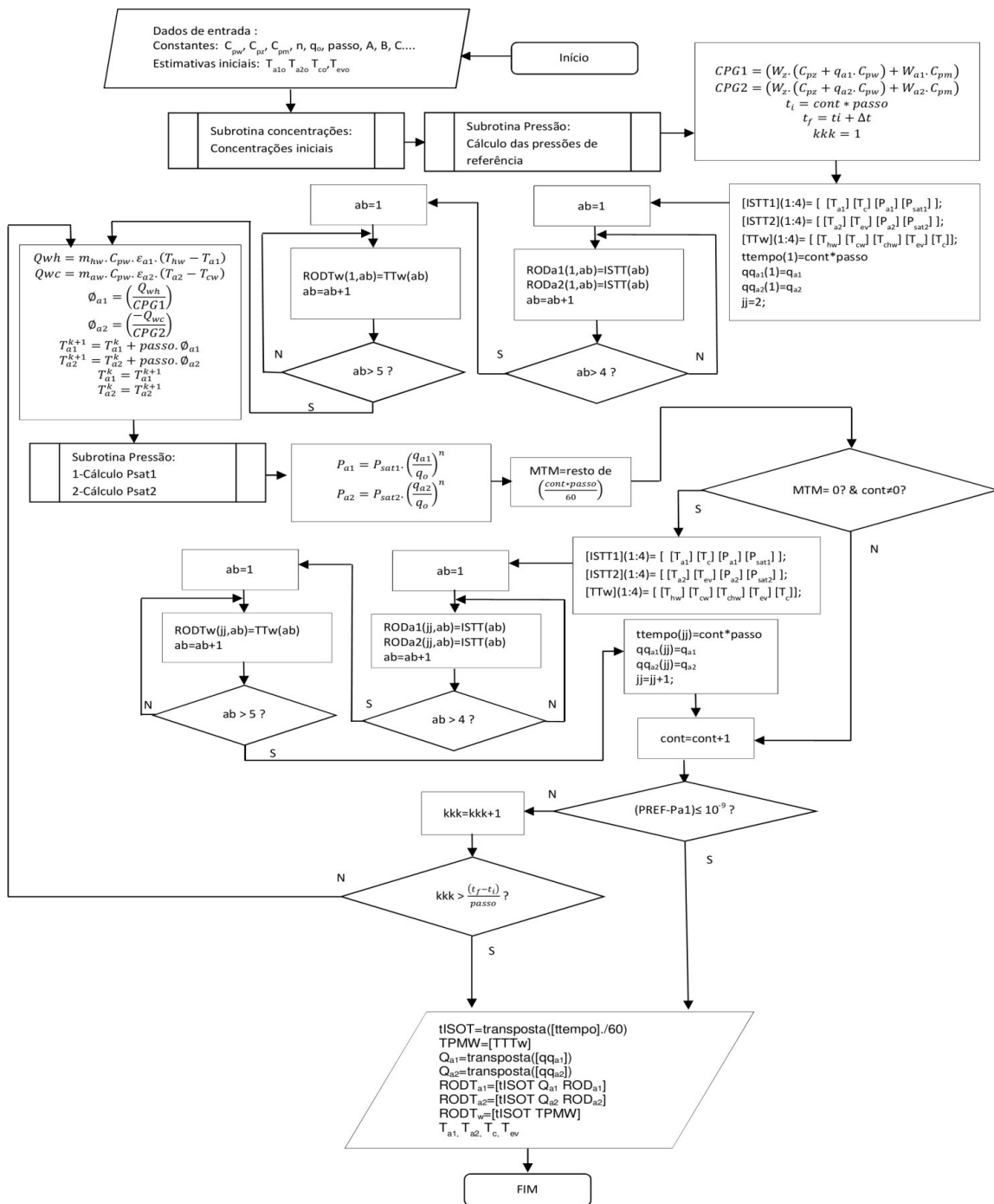


Figura E. 2: Fluxograma da subrotina de cálculo das isósteras

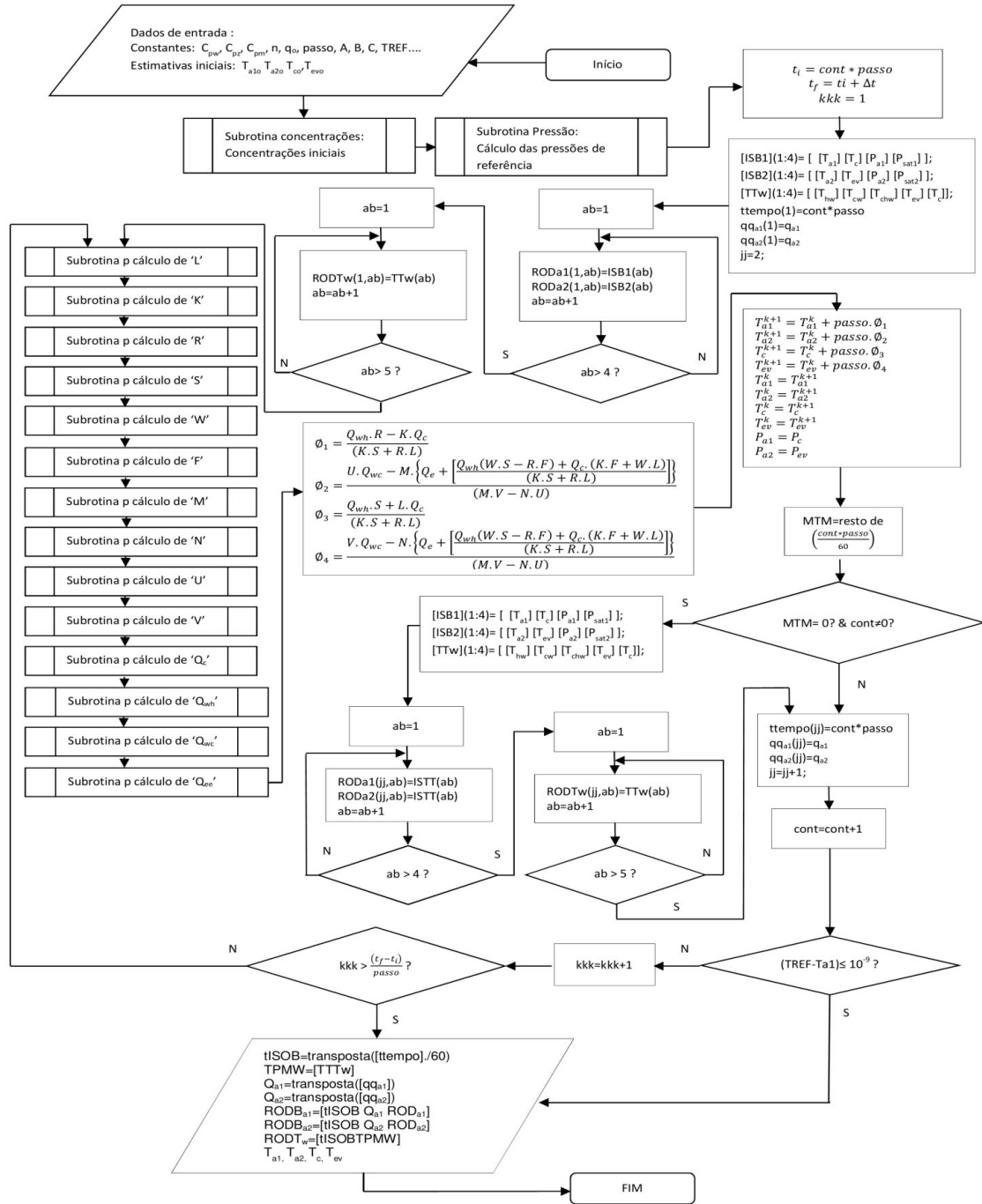


Figura E. 3 : Fluxograma da sub-rotina para cálculo da etapa de adsorção-desorção.