



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

- Mestrado - Doutorado

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE UM CHILLER A ADSORÇÃO PARA
SISTEMAS DE AR CONDICIONADO SOLAR**

Paulo José Vodianitskaia

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa - Paraíba

Abril de 2016

Paulo José Vodianitskaia

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE UM CHILLER A ADSORÇÃO PARA
SISTEMAS DE AR CONDICIONADO SOLAR**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Doutor

Orientador: José Maurício A. M. Gurgel

João Pessoa - Paraíba

Abril de 2016

V872e Vodianitskaia, Paulo José.
Estudo teórico e experimental de um chiller a adsorção
para sistemas de ar condicionado solar / Paulo José
Vodianitskaia.- João Pessoa, 2016.
114f. : il.
Orientador: José Maurício A. M. Gurgel
Tese (Doutorado) - UFPB/CT
1. Engenharia mecânica. 2. Refrigeração. 3. Adsorção. 4.
Ar condicionado. 5. Modelagem. 6. Difusão. 7. Energia solar.

UFPB/BC

CDU: 621(043)

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE UM CHILLER A ADSORÇÃO PARA
SISTEMAS DE AR CONDICIONADO SOLAR

por

Paulo José Vodianitskaia

Tese aprovada em 29 de abril de 2016

Prof. Dr. José Maurício Alves de Matos Gurgel
Orientador

Prof. Dr. Zaqueu Ernesto da Silva
Examinador Interno

Prof. Dr. Gilberto Augusto Moreira
Examinador Interno

Prof. Dr. Márcio Gomes da Silva
Examinador Externo

Prof. Dr. Celso Rosendo Bezerra Filho
Examinador Externo

João Pessoa - PB

Abril de 2016

*Dedico este trabalho
e minha jornada de vida como engenheiro
aos ancestrais,
aos mestres
e à família.*

AGRADECIMENTOS

Grato...

Ao Caminho

A meus pais Konstantin e Lidia

À minha esposa Ludmila

À minha filha Raíssa

Aos professores e pesquisadores do CEAR UFPB, em especial a

José Maurício A. M. Gurgel

Zaqueu Ernesto

Rogério Pinheiro Klüppel

Aos colegas do CEAR e PPGEM UFPB

Josimar Soares, Herbert Melo Vieira

João de Deus

e a todos os que emprestaram seus dons e sua dedicação a este trabalho.

*“Nuvens se vão, a montanha aparece”
provérbio Zen*

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE UM CHILLER A ADSORÇÃO PARA SISTEMAS DE AR CONDICIONADO SOLAR

RESUMO

A humanidade em geral, e o Brasil em particular, enfrentam duros cenários de restrição de energia, mudanças climáticas e outros desafios para um futuro sustentável. Assim, alternativas de energia renovável, de menor impacto ambiental e social, como a energia solar, se tornam objeto de especial interesse. É dentro desse quadro desafiador que se insere o presente trabalho. Como aplicação de energia renovável, a climatização a adsorção se configura como fator de segurança energética e contribui para a mitigação das emissões de gases efeito estufa, ao reduzir a dependência de energia primária. Conduz à redução de picos de demanda, e apresenta um ajuste natural entre demanda e oferta. Além disso, os materiais utilizados são de baixo impacto ambiental, especialmente o refrigerante: a água, abundante na natureza e atóxica. O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver um chiller experimental com tecnologia nacional que permita atingir níveis de desempenho comparáveis ao estado da arte. Os objetivos específicos são: desenvolver um modelo representativo para o reator adsorativo, comparar a cinética de adsorção em duas granulometrias de sílica gel, e estudar a influência do calor específico e da difusão de massa. O modelo numérico trouxe como contribuições originais considerar o calor específico da fase adsorvida e a difusão de massa para caracterização do ciclo. O modelo resultou representativo do comportamento verificado experimentalmente. Foram obtidos COP de 0,53 e SCP de 68 W/kg para partículas de adsorvente de 2,0 mm, valores comparáveis ou superiores aos registrados na literatura para sílica gel em grãos soltos. A fração de granulometria menor (0,26 mm) teve desempenho inferior, provavelmente devido à redução de porosidade após britagem.

Palavras chave: Refrigeração, Adsorção, Ar condicionado, Modelagem, Difusão, Energia solar

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY ON AN ADSORPTION CHILLER FOR SOLAR AIR CONDITIONING

ABSTRACT

Human society in general, and Brazil in particular, face severe scenarios, from restricted energy supply to climate change and other challenges for a sustainable future. Thus renewable energy alternatives offering lower environmental and social impacts such as solar energy are subjects of special interest. The present work refers to this challenging picture. As a way to apply renewable energy, solid adsorption air conditioning favors energy security and contributes to the mitigation of greenhouse gases due to the lower dependency in regard to primary energy. It allows to a reduction on demand peaks, and to a natural adjustment between supply and demand levels. Moreover, the materials used in such systems present low environmental impact, especially the refrigerant fluid: water, abundant in nature and non-toxic. The general objective of this work is the development of an experimental chiller using local technology, resulting in a state-of-the-art performance level. Specific objectives include the development of a representative model for the adsorber, the comparison of adsorption kinetics between two fractions of silica gel, the evaluate how specific heat and mass diffusion influence the chiller performance. The numerical model contributions are related to the use of specific heat of the adsorbed phase, and mass diffusion for cycle characterization. The model resulted representative of the experimental behavior. COP was found to be 0,53 and SCP is 68 W/kg for 2.0 mm beads. These values are comparable or higher to the ones reported in literature for silica gel in loose grains. The use of a crushed silica gel of smaller size (026 mm) resulted in lower level of performance, which is probably due to the reduction of porosity after crushing.

Keywords: Refrigeration, Adsorption, Air conditioning, Modeling, Diffusion, Solar energy

SUMÁRIO

	página
INTRODUÇÃO	1
I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
1.1 A evolução da tecnologia	7
1.2 Referências de modelagem em refrigeração a adsorção	11
1.3 O estado da técnica	14
II. REFRIGERAÇÃO A ADSORÇÃO	18
2.1 Definições básicas	18
2.2 Tratamento termodinâmico da adsorção	19
2.3 O ciclo de refrigeração a adsorção	24
2.4 Descrição da operação do chiller a adsorção com dois reatores	28
III. MEMORIAL DESCRITIVO DO PROJETO	30
3.1 Desenvolvimento e características do chiller experimental	30
3.1.1 - Adsorvente	32
3.1.2 - Reator tubular coaxial	33
3.1.3 - Evaporador	36
3.1.4 - Condensador	37
3.2 Procedimentos de ensaio	40
IV. MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO	41
4.1 Difusão em meios porosos	42
4.1.1 - Difusão de microporo ou intracristalina	42
4.1.2 - Difusão de macroporo	42
4.2 Caracterização da transferência de massa e de calor	43
4.3 Balanço de energia no reator	45
4.4 Balanço de difusão de massa no adsorvente	46
4.5 Balanço de energia no condensador	47
4.6 Balanço de energia no evaporador	47
4.7 Indicadores de desempenho	48
4.7.1 - Coeficiente de desempenho (COP)	48
4.7.2 - Potência específica de refrigeração (SCP)	49

4.8 Condutividade térmica	49
4.9 Calor específico da fase adsorvida	53
4.10 Esquema e procedimento de cálculo	54
4.11 Validação do modelo	56
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Plano de ensaios	59
5.2 Resultados experimentais	61
5.2.1 - Granulometria	61
5.2.2 - Transferência de massa no leito adsorativo	61
5.2.3 - Análise do fluxo de fluido secundário no evaporador	65
5.2.4 - Ensaios de leito saturado	69
5.2.5 - Ciclos operacionais	70
5.3 Pressão inicial e adsorção	74
5.4 Resultados do modelo numérico	75
5.5 Desempenho comparado com resultados publicados	80
VI. CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO - FLUXOGRAMA DO MODELO NUMÉRICO	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Representação esquemática da máquina de refrigeração a adsorção, p. 26
- Figura 2.2 - Ciclo a adsorção em um diagrama de Clapeyron, p. 26
- Figura 2.3 - Representação esquemática de um circuito de refrigeração a adsorção com um e dois reatores, p. 27
- Figura 3.1 - Representação esquemática e fotografia do chiller experimental, com suas principais dimensões e componentes, p. 31
- Figura 3.2 - Instalação de termopares no reator, p. 31
- Figura 3.3 - Frações de sílica gel utilizadas nos experimentos, p. 32
- Figura 3.4 - Trocador de calor do reator adsorativo: conjunto e sendo preenchido com adsorvente, p. 33
- Figura 3.5 - Representação esquemática do trocador de calor do reator e as duas linhas de sucção: a original e a incluída posteriormente, p. 34
- Figura 3.6 - Representação esquemática do evaporador, p. 36
- Figura 3.7 - Serpentina de fluido secundário no evaporador, e conjunto com braço aspersor e tela durante o teste de molhamento, p. 36
- Figura 3.8 - Primeira versão do condensador, com envoltório, serpentina, e conjunto montado no chiller, p. 37
- Figura 3.9 - Condensador em sua versão definitiva, tubo interno e vaso graduado para medida do fluido refrigerante condensado em cada ciclo, p. 38
- Figura 4.1 - Valores calculados pelo modelo BS para a condutividade térmica do leito de sílica gel hidratada com três valores de porosidade ($\varepsilon_p = 0,3; 0,4; 0,5$), e dimensões características correspondentes a duas frações de tamanho de partículas: A e C, p. 52
- Figura 4.2 - Calor específico de sílica gel + água (abordagem convencional) e da fase adsorvida, por Amorim (2012), p. 53
- Figura 4.3 - Conjunto leito adsorativo-aletas, p. 54
- Figura 4.4 - Temperaturas obtidas com a sílica gel fração C em ensaio experimental de 11.12.2015, e calculadas pelo modelo numérico do reator, p. 58
- Figura 4.5 - Temperaturas obtidas com a sílica gel fração A em ensaio experimental de 11.12.2015, e calculadas pelo modelo numérico do reator, p. 58

Figura 5.1 - Curva de adsorção para quatro frações de sílica gel, p. 62

Figura 5.2 - Influência da variação da espessura da amostra para frações A e C. Amostras em copos de vidro de 60 mm de altura, p. 62

Figura 5.3 - Concentração de adsorvato em três frações de sílica gel em cinco minutos de teste de adsorção a pressão atmosférica, p. 63

Figura 5.4 - Permeabilidade em função do raio da partícula para valores de porosidade no intervalo de interesse (0,25 a 0,50), p. 64

Figura 5.5 - Diferenças máximas de temperatura obtidas no evaporador ao longo de diferentes durações do processo de adsorção/evaporação, p. 67

Figura 5.6 - Correlação da vazão de fluido secundário com o módulo da diferença de sua temperatura entre entrada e saída do evaporador, p. 67

Figura 5.7 - Quantidade dessorvida do leito adsorativo após tempos variados de adsorção longa para adsorventes de frações (A) e (C), p. 70

Figura 5.8 - Diagrama pressões x tempo em experimento realizado em 11.12.2015, p. 72

Figura 5.9 - Diagrama temperatura x tempo em experimento realizado em 11.12.2015, com temperatura da fonte quente de 80,2 °C, p. 72

Figura 5.10 - Perfis de pressões e temperaturas do protótipo em quatorze ciclos experimentais completos com duas frações de adsorvente e quantidades condensadas em cada ciclo, p. 73

Figura 5.11 - Diferença inicial de pressão e a variação de capacidade adsorativa em um ciclo, p. 74

Figura 5.12 - Diagrama de Clapeyron para o resultado do modelo referente ao ciclo 1 de 11.12.2015, sílica gel fração C, p. 75

Figura 5.13 - Concentração de adsorvato no grânulo de adsorvente calculada pela equação de estado Dubinin-Astakhov, e pela abordagem do modelo numérico, considerando difusão de massa, p. 76

Figura 5.14 - Resultados do modelo para COP e SCP com variação de temperaturas de condensação (a $T_{ev} = 15\text{ °C}$) e de evaporação (a $T_{cond} = 30\text{ °C}$), p. 78

Figura 5.15 - Resultados do modelo para a relação de COP com a difusividade, p. 78

Figura 5.16 - Resultados do modelo para a relação entre COP, SCP com área de aletas e temperatura do fluido secundário no reator, p. 79

Figura 5.17 - Resultados do modelo para a relação entre COP, SCP e o diâmetro das partículas para ciclos de 80' total x 20' condensação e 40' total x 10' condensação, p. 79

Figura 5.18 - Indicadores de desempenho de chillers experimentais com o par adsorativo sílica gel-água publicados em literatura e deste trabalho, p. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Especificações do protótipo e periféricos, p. 39

Tabela 4.1 - Resultados do modelo para as frações de sílica gel A e C, p. 56

Tabela 5.1 - Plano de ensaios, p. 60

Tabela 5.2 - Dimensões características das frações de adsorvente, p. 61

Tabela 5.3 - Porosidade das frações utilizadas no chiller experimental, p. 63

Tabela 5.4 - Diferenças de temperatura obtidas experimentalmente sem fluxo de fluido secundário, p. 66

Tabela 5.5 - Parametrização térmica do evaporador, p. 69

Tabela 5.6 - Duração de processos de condensação e evaporação e seus efeitos nas concentrações inicial e final $X(i)$ e $X(f)$, na massa de fluido refrigerante desorvida e adsorvida em cada ciclo, e na potência específica, p. 77

NOMENCLATURA

A	área (m^2)
COP	coeficiente de desempenho (—)
C_p	calor específico a pressão constante (kJ/kgK)
D	difusividade (m^2/s)
d	dimensão característica (m)
DTML	diferença de temperatura média logarítmica (K)
E	energia característica do sistema adsorvente-adsorvato (kJ/mol)
$\dot{E}_b$	potência da bomba de circulação (W)
h	entalpia específica (kJ/kg)
htc	coeficiente de troca térmica ($kJ/m^2 K$)
K	constante (—)
K_p	permeabilidade (m^2)
L	calor latente (kJ/kg)
m	massa (g)
$\dot{m}$	fluxo mássico (g/s)
M	massa molecular (g/mol)
n	parâmetro de heterogeneidade na equação de Dubinin-Astakhov
P	pressão (Pa)
Q	calor (J)
$\dot{Q}$	potência (W)
R	constante dos gases perfeitos (J/K mol)
r	raio (m)
S	entropia (kJ/K)
s	entropia específica (kJ/kgK)
s_c	dimensão característica (m)
SCP	potência específica de refrigeração (W/kg de adsorvente)
T	temperatura (K)
V	volume (m^3)

$\dot{V}$	vazão (m ³ /s)
v	volume específico (m ³ /kg)
W	trabalho (J)

Em letras gregas

α	coeficiente de dilatação volumétrica (K ⁻¹)
ε	potencial de adsorção de Polanyi
μ	viscosidade (Pa s)
ρ	massa específica (kg/m ³)
χ	concentração (kg/kg)
ω	volume específico dos poros do adsorvente (m ³ /kg)

Subscritos

(1)	fluido refrigerante
(2)	fluido secundário
a	adsorvente
ad	adsorção
ads	adsorvida
c	condensação
cond	condensador
des	dessorção
ef	efetivo
ev	evaporação
evap	evaporador
fluido	fluido de trabalho
Hx	trocador de calor
(L)	latente
max, 0	máximo

min	mínimo
tubo	tubo do trocador de calor
s	saturação
(S)	sensível
sor	sorção
sorv	adsorvato

INTRODUÇÃO

O advento da Revolução Industrial em 1760 causou o acoplamento do desenvolvimento econômico ao uso de energia fóssil. O uso intensivo de carvão nas indústrias e em meios de transporte mais rápidos capazes de escoar o excesso de produção, e a disseminação do uso de petróleo e seus derivados a partir da segunda Revolução Industrial, definiram o padrão linear de exploração e consumo de combustíveis fósseis predominante até hoje.

No Século XIX, o eminente químico sueco Arrhenius propôs a possibilidade de que a contínua emissão de gases que provocam o efeito estufa, resultantes da combustão de combustíveis fósseis, aumentasse a temperatura da Terra. Ele até mesmo calculou, de forma estimativa e com modelos matemáticos simples, de quanto seria essa variação de temperatura — e não errou por muito. Um recente cenário de impactos prováveis de uma temperatura média global 4 °C mais alta até o final do século inclui uma elevação de até um metro no nível médio do mar e a extinção de até 79 % das espécies de plantas na Amazônia, além de perdas brutais na produtividade agrícola (WORLD BANK GROUP, 2014). Diversas culturas de grãos como trigo e soja poderão ficar restritas a regiões mais frias, enquanto países como Brasil e Estados Unidos deixariam de ser os “celeiros” que se tornaram.

Na década de 1980 a ONU formava um painel científico para o aquecimento global, o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, o IPCC. Com todos os alertas, entretanto, as emissões oriundas de atividades humanas não cessam de crescer: a taxa de aumento é atualmente de 2,5 % ao ano. O IPCC publicou dados inquietantes em seu relatório síntese (IPCC, 2014a): a concentração atmosférica de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso é sem precedentes pelo menos nos últimos oitocentos mil anos. A destruição irreversível de ecossistemas e de biodiversidade somente poderá ser evitado se o aumento de temperatura média da Terra em relação aos níveis pré-industriais fôr contido ao valor máximo de 2 °C até o final do presente século. Para isto é preciso promover

a redução substancial de emissões de gases efeito estufa nas próximas décadas, e emissões próximas de zero até 2100 (IPCC, 2014b).

Em 1989 surgiu na Suécia uma organização sem fins lucrativos denominada The Natural Step. À frente de um grupo de cientistas, seu fundador, Karl-Henrik Robèrt, propõe quatro condições necessárias e suficientes para o desenvolvimento sustentável (ROBÈRT, 2002), quais sejam:

- i. não extrair materiais da Terra a uma taxa de fluxo mais alta que a de seu retorno;
- ii. não fabricar materiais a uma taxa mais alta que a de sua decomposição no meio ambiente;
- iii. não destruir a superfície do planeta a uma taxa mais alta do que se leva para recriá-la; e
- iv. não agir de forma a desabilitar outros de satisfazerem as suas necessidades.

Entende-se por necessidades da condição IV aquelas fundamentais para a vida e o bem-estar. Manfred Max-Neef propõe em seu livro “Human Scale Development” (1991) as necessidades fundamentais como sendo: subsistência, proteção, afeto, compreensão, participação, ócio, criação, identidade e liberdade.

Podemos facilmente perceber que o uso da energia atende a diversas dessas necessidades humanas fundamentais. Por outro lado, a origem fóssil de combustíveis utilizados para transformar um tipo de energia em outro levam a violações das condições de sustentabilidade expostas acima, respectivamente:

- i. O carvão e o petróleo, uma vez extraídos da litosfera, são utilizados e portanto não retornam à sua origem, ou seja, são materiais não renováveis escassos na superfície do planeta;
- ii. Derivados do petróleo são utilizados para a fabricação da quase totalidade de materiais plásticos de alta persistência na biosfera;
- iii. Muitas áreas de exploração, distribuição e uso intensivo de combustíveis fósseis são contaminadas, para prejuízo do equilíbrio dos ecossistemas envolvidos;
- iv. É elevado o número de mortes associadas à exploração de combustíveis fósseis e à emissão de gases tóxicos na atmosfera, em especial em regiões urbanas. O aquecimento global tem o potencial de afetar a habilidade da civilização de satisfazer a todas as necessidades fundamentais das pessoas.

Além disso, a concentração de geração de energia elétrica vai contra as necessidades de subsistência, participação e liberdade, em especial quando os preços e disponibilidade de energia são perturbados por políticas ineficazes, por mudanças climáticas e por outros fatores.

Assim, é plenamente justificável que alternativas renováveis de energia, de menor impacto ambiental e social, como a energia solar, sejam objeto de interesse para desenvolvimento tecnológico e industrial.

Outra função estratégica, igualmente importante, de um uso mais extensivo da energia solar aumentar a oferta de energia. A reserva hidráulica brasileira para geração de energia elétrica caiu para apenas seis meses em 2014; por vezes, o sistema elétrico brasileiro não tem margem suficiente para garantia da continuidade da entrega de energia em situações limite de pico de demanda, mais recentemente causadas pela expansão de uso de condicionadores de ar no verão.

É nesse cenário desafiador para a sustentabilidade que se insere o presente trabalho e sua contribuição para a climatização solar. Como uma aplicação de energia renovável, a climatização solar se configura como um fator de segurança energética e contribui para a mitigação das emissões de gases efeito estufa, ao reduzir a dependência de energia primária. Conduz à redução de picos de demanda, e apresenta um ajuste natural de demanda e oferta: a energia solar é em geral disponível em maior intensidade justamente quando a climatização é mais necessária para conforto térmico. Além disso, equipamentos de climatização solar são de baixo impacto ambiental, devido à fonte energética e às características de diversos materiais. O seu emprego foi favorecido pelo contexto descrito a seguir.

Nos anos 1970, a crise do petróleo foi o maior impulsionador de tecnologias com base em energia renovável. Passado esse momento histórico, permanece a constatação de que o petróleo é um recurso finito e sobreutilizado, um poluente responsável pelo aumento de mortes associadas a doenças respiratórias nos grandes ambientes urbanos.

A partir de 1987, o Protocolo de Montreal para a proteção da camada estratosférica de ozônio, sob a égide do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, determinou crescentes restrições à produção e consumo de

clorofluorcarbonos (CFC) e os hidroclorofluorcarbonos (HCFC), justamente os fluidos refrigerantes que dominaram o cenário da refrigeração mundial desde 1930.

Esses fluidos refrigerantes apresentam impactos ambientais ainda mais graves do que a degradação da camada de ozônio: impactos sobre o sistema climático. Essa relação causa-efeito tornou-se mais conhecida a partir de 2005, quando um relatório conjunto da Organização Meteorológica Mundial e do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (IPCC/TEAP, 2005) expôs impactos ao sistema climático relacionados a fluidos refrigerantes que eram apontados como os sucessores dos CFC: os hidrofluorcarbonos (HFC), que não afetam a camada de ozônio, porém em sua maior parte apresentam elevados potenciais de efeito estufa; uma exceção é a família de HFC insaturados (também denominados HFO) lançados recentemente pela indústria química, muitos ainda em fase de pesquisa. Os HCFC, considerados até então como uma solução intermediária por apresentarem menores potenciais de degradação do ozônio do que os CFC, passaram igualmente a ser considerados como parte de um problema maior, por integrar o conjunto de substâncias que causam o efeito estufa na atmosfera, e portanto agravam as mudanças climáticas globais.

Deve-se levar em conta também a matéria prima utilizada para a síntese de fluidos refrigerantes. Praticamente todos os fluidos atuais são quimicamente vinculados em alguma fase de sua produção, a matérias primas oriundas da indústria petroquímica, ou são eles mesmos esses produtos, como é o caso do isobutano e do propano. Portanto, a maior parte dos refrigerantes atuais não têm base sustentável.

Fazem parte das raras exceções justamente a água, o etanol e o metanol, refrigerantes muito apropriados para a tecnologia de adsorção, cuja pegada ecológica menor do que a maioria dos demais, devido à sua natureza ou ao ciclo fechado de carbono: a água é elemento abundante na natureza e atóxico, enquanto que o etanol e o metanol são obtidos a partir de fontes renováveis como a cana de açúcar - a sua pegada de carbono é reduzida pela absorção de dióxido de carbono com a fotossíntese. Portanto, o objeto da presente tese configura-se como um exemplo de refrigeração mais sustentável.

A busca por alternativas benignas ao meio ambiente favoreceu os sistemas a adsorção, que prescindem de fluorcarbonos. Além disso, a tecnologia a adsorção apresenta outras características positivas:

- Simplicidade: os sistemas a adsorção são menos complexos do que os sistemas a absorção, por exemplo;
- Sustentabilidade: as substâncias que compõem os pares adsortivos são em geral atóxicas e provêm de matérias primas abundantes;
- Flexibilidade: os sistemas a adsorção são flexíveis em termos de tipo de energia utilizada e da temperatura da fonte quente. Assim, podem ser utilizados aquecedores (*boilers*) a gás, coletores de energia solar, calor residual de processos a níveis baixos de temperatura (60 a 80 °C), etc.
- Menos partes móveis: os sistemas a adsorção podem prescindir de componentes como compressores, o que lhes confere estabilidade, confiabilidade, baixo nível de ruído e de vibrações.

Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver um chiller¹ experimental com tecnologia nacional que permita atingir níveis de desempenho comparáveis ao estado da arte. Os objetivos específicos são: desenvolver um modelo representativo para o reator adsortivo, comparar a cinética de adsorção em duas granulometrias de sílica gel, e estudar a influência do calor específico e da difusão de massa.

Temas abordados

No Capítulo I, a revisão bibliográfica descreve a evolução da tecnologia de sistemas herméticos de refrigeração a adsorção física a partir de uma visão abrangente sobre o estado da técnica. São comentadas as motivações do emprego de sistemas a adsorção, bem como as oportunidades e desafios atuais, e perspectivas futuras de expansão do uso dessa tecnologia.

¹ Chiller a adsorção é "qualquer dispositivo projetado para climatizar ambientes internos por meio da adsorção, um processo que usa substâncias sólidas para atrair a suas superfícies moléculas de gases ou soluções com as quais estão em contato" (ADSORPTION CHILLER, 2016).

O Capítulo II apresenta inicialmente um conjunto de definições básicas e o tratamento termodinâmico do fenômeno da adsorção, em que são ressaltados os aspectos práticos para a consideração do processo de adsorção e dessorção, para então tratar do ciclo de refrigeração a adsorção.

O memorial descritivo do projeto do chiller a adsorção e procedimentos de ensaio são descritos no Capítulo III, incluindo dados dimensionais, seus componentes e operação do protótipo. A modelagem matemática e simulação são tratadas no Capítulo IV, incluindo abordagens para difusão de massa e calor específico, enquanto que os resultados obtidos são mostrados e discutidos no Capítulo V.

O Capítulo VI traz as conclusões, resultados e oportunidades trazidos pelo presente trabalho, bem como sugestões para desenvolvimentos futuros.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo versa sobre a evolução tecnológica em matéria de ciclos a adsorção física aplicados ao domínio da refrigeração e, em especial, à climatização, por meio de sistemas herméticos com o uso da energia solar. O eixo estruturante do texto é a cronologia de produção bibliográfica, a partir:

- de uma visão geral sobre a evolução da tecnologia,
 - da revisão da modelagem matemática de sistemas, e
 - da caracterização do estado da técnica,
- de forma a situar o presente trabalho e suas contribuições.

1.1 A EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA

Conhecido desde o Antigo Egito e aplicado para diversas finalidades desde então, o fenômeno da adsorção foi aplicado à refrigeração pela primeira vez por Michael Faraday, que utilizou o par amônia-cloreto de prata, em 1848. Em 1920 o par sílica gel-dióxido de enxofre (SO_2) era utilizado em sistemas de climatização de trens norteamericanos (DIENG e WANG, 2001). Ernest Miller desenvolveu um refrigerador a adsorção (1929) utilizando esse mesmo par. Connolly e Miller (1934) patentearam o processo de refrigeração a adsorção sólida para a The Silica Gel Company de Baltimore, Maryland, abrangendo diversos adsorventes, tais como sílica gel e carvão ativado, bem como vários adsorvatos, tais como água, SO_2 e NH_3 .

Seguiu-se um intervalo de mais de trinta anos em que os sistemas a compressão à base de clorofluorcarbonos (CFC) dominaram o mercado, antes que os sistemas a adsorção voltassem a receber interesse, especialmente devido ao choque do preço do petróleo no mercado internacional.

Um refrigerador solar a adsorção química apresentado por Muradov e Shadiev (1969) utilizava o par $\text{NaCl}_2\text{-NH}_3$. Em 1974, Dimitri Tchernev depositou um pedido de patente sobre a aplicação de zeólitas naturais para resfriamento de ambientes domésticos, prevendo sistemas de 6 kW com suficiente área de telhado para acomodar os reatores/coletores. Em 1978, publicou um artigo pioneiro sobre a aplicação de sistemas a adsorção para a climatização de ambientes, além de aquecimento de água, apresentando como única referência o artigo de Dubinin e Astakhov sobre zeólitas (1971). Nesse trabalho ele descreve um pequeno protótipo por ele desenvolvido no Massachusetts Institute of Technology. A capacidade do sistema era de 100 watts, com um reator plano de 0,8 m². Posteriormente, Tchernev teve concedidas outras patentes que enfocavam o uso de zeólitas, com um reator solar integrado a um condensador-evaporador contíguo (1981), um sistema de refrigeração solar (1986) e uma bomba de calor a adsorção (1987).

Em 1979, Francis Meunier e colegas propuseram um ciclo intermitente para climatização de edificações com o par zeólita 13X-água. Guilleminot *et al.* publicaram em 1980 um estudo de ciclos intermitentes para refrigeração solar a adsorção.

No ano seguinte, Guilleminot *et al.*, pesquisadores do LIMSI - Laboratório de Informática para Mecânica e Ciências da Engenharia do CNRS (Centro Nacional de Pesquisa Científica da França) desenvolveram e testaram um refrigerador doméstico com reator plano e uma câmara de refrigeração de 20 m², utilizando energia solar e o par zeólita sintética 13X-água, no Domaine de Lavalette, em Montpellier.

Posteriormente, desenvolveram e testaram *ice makers* e bombas de calor com dois reatores para ciclo pseudocontínuo, que interessaram a empresas francesas como BLM, Elf Aquitaine e Jeumont-Schneider, resultando em patentes de Meunier *et al.* (1985, 1988, 1995).

Vodianitskaia e Klüppel (1984) propuseram um reator coaxial multitubular, com tubo interno em tela para melhor cinética de adsorção, e uso do par sílica gel-água para temperaturas de regeneração do adsorvente mais baixas do que as necessárias com zeólita. Um refrigerador com essas características foi montado e

submetido a avaliação experimental no LES - Laboratório de Energia Solar da Universidade Federal da Paraíba. O reator coaxial foi posteriormente adotado em outros estudos e desenvolvimentos (LEITE e DAGUENET, 2000; HILDBRAND *et al.*, 2004; AL MERS *et al.*, 2006; e BERDJAA *et al.*, 2014).

Diversos desenvolvimentos experimentais de sistemas a adsorção para *ice makers* com o uso de energia solar se seguiram (PONS e GUILLEMINOT, 1986; PONS e GRENIER, 1987; TAN *et al.*, 1992; SUNATHY *et al.*, 1999), assim como de uma câmara frigorífica (GRENIER *et al.*, 1988) e um chiller (SAHA *et al.*, 1995).

Saha *et al.* investigaram chillers a adsorção com dois estágios (2001) e três estágios (2006) com o intuito de aproveitar fontes de calor a níveis diferentes de temperatura, como por exemplo energia solar e calor residual de processo, o que contribui para um melhor aproveitamento de rejeitos de energia térmica, porém com menores COP (ALAM, 2001).

Oliveira (2004) construiu na UNICAMP, em Campinas - SP, um sistema de refrigeração por adsorção que permitia operar com ciclos de recuperação de vapor em um ou dois estágios. A operação com energia solar foi simulada para operação local, apontando para a possível produção de até 31,4 kg de gelo por dia a partir de água aquecida a 85 °C. Acoplado a um gerador de vapor convencional, o sistema produziu cerca de 2 kg de gelo por hora. Os valores de COP foram baixos — cerca de 0,08 —, o que foi provavelmente causado por questões de dimensionamento de componentes e de projeto das tubulações.

Saha *et al.* (2007) investigaram um chiller a adsorção com dois reatores e um estágio, que utilizava calor residual a baixa temperatura (entre 60 °C e 95 °C) utilizando o par fibra de carbono-etanol. Concluíram que o carbono em fibra permite uma taxa de adsorção mais rápida do que o carvão ativado em forma granular. Etanol foi escolhido como fluido refrigerante devido a suas propriedades ambientais, à sua não toxicidade, e por manter alta pressão de vapor mesmo a baixa temperatura. Chillers com seis e quatro reatores e três estágios com o par sílica gel-água foram investigados posteriormente. Um chiller de quatro fontes entre 40 °C a 70 °C e água a 9 °C apresentou COP máximo de 0,218 a 55 °C, com potência específica de refrigeração até 35 % mais alta do que no arranjo de seis reatores (RAHMAN *et al.*, 2013).

Riffel *et al.* (2009) (LES/UFPB) apresentaram um modelo transiente para um reator adsorativo do tipo tubo-aleta, levando em conta a geometria do trocador de calor e a difusão no adsorvente. Obteve-se na validação experimental um coeficiente de determinação múltipla de 0,94 e erro de 20 % (transiente). O balanço de energia do modelo foi comparado com dados de literatura, resultando em confiabilidade semelhante.

Em 2010, Leite *et al.* (LES/UFPB) descrevem uma unidade de ar condicionado a adsorção com uma capacidade de 20 kW, utilizando o par carvão ativado-metanol e coletores de alta eficiência distribuídos em uma área de 120 m². O coeficiente de desempenho esperado é de 0,6 com uma variação de 13 °C na temperatura da água no evaporador.

Schwamberger *et al.* (2011) desenvolveram um modelo com um único adsorvedor formado por fibras de alumínio com dois tipos de cobertura de zeólita 13X, água como fluido refrigerante, e um tanque de recuperação de calor estratificado com circulação de óleo térmico. O fluido de transmissão de calor foi escolhido devido à sua menor condutividade térmica em relação à água. Alcançaram uma potência de refrigeração de 4 kW para um COP máximo de 1,24.

Amorim (2012) (LES/UFPB) avaliou o calor específico da fase adsorvida, assim como a cinética de adsorção em um reator tubular, e desenvolveu um código computacional para dimensionamento de reatores adsorativos, em sua tese de doutorado.

Vieira (2013) (LES/UFPB) apresentou um estudo teórico experimental de um resfriador de água por adsorção usando energia solar, em sua tese de doutorado. Foram comparados reatores tubulares com fluxo adsorativo radial e axial, e diversas configurações de entrada do adsorvato, e desenvolvido um modelo de simulação do chiller com o sistema solar de aquecimento de água, validado mediante comparação com resultados experimentais. Posteriormente, o mesmo autor publicou análise da influência de trocador de calor coaxial do reator na cinética de adsorção e na potência específica (VIEIRA *et al.*, 2015).

Rhu Zhu Wang (2014) publicou um livro sobre refrigeração a adsorção, 12 patentes e mais de 150 artigos relacionados à tecnologia, incluindo:

- O uso de tubos de calor (CHEN *et al.*, 2007 e LU *et al.*, 2012);

- Sistemas a adsorção para diversas aplicações, de estocagem de grãos (LUO *et al.*, 2007) a barcos de pesca (WANG *et al.*, 2008);
- Emprego de adsorventes compósitos como grafite expandido com cloreto de cálcio (WANG *et al.*, 2006) e cloreto de lítio com sílica gel (GONG *et al.*, 2010);
- Sistemas com concentração de energia solar (LU *et al.*, 2013) e
- Uso de energia térmica residual (WANG *et al.*, 2011).

Uma pesquisa exploratória foi desenvolvida na Universidade de Maryland, EUA (RADERMACHER, 2015) envolvendo o uso de microemulsões para sistemas de refrigeração a sorção com interface líquido-líquido: óleo apolar e água sequestrada a baixa temperatura por micelas de surfactante, as quais são dissociadas a temperaturas mais altas, quando então a água é dessorvida na fase líquida.

1.2 REFERÊNCIAS DE MODELAGEM EM REFRIGERAÇÃO A ADSORÇÃO

Numerosos trabalhos de modelagem e simulação de sistemas a adsorção estão presentes na literatura, com objetivos como a avaliação de desempenho e suas variáveis, estudos paramétricos de otimização de sistemas, comparação entre pares adsorvivos, e a introdução de ciclos e configurações diferenciados, tais como os ciclos de duplo ou triplo efeito por meio da recuperação de calor. Desses estudos destacam-se as referências apresentadas a seguir.

Guilleminot (1987) apresentou um modelo de transferência de calor e massa em um reator com adsorvente sólido. A difusão foi considerada não-isotérmica, como em Lee & Ruthven (1979) e Sun *et al.* (1986). Das equações de conservação de energia e de massa, o autor atribui como condições iniciais uma distribuição uniforme de temperatura, e a distribuição de massa dada pela equação de estado de equilíbrio bivariante sólido-vapor de Dubinin. Como a massa adsorvida e a pressão são conectadas com a temperatura por essa equação, o sistema de equações é resolvido conhecendo-se os valores de temperatura e massa adsorvida, ou de temperatura e pressão. O método numérico utilizava um modelo implícito por meio da técnica de diferenças finitas.

Gurgel e Klüppel (1992) (LES/UFPB) apresentaram uma abordagem de modelo matemático para a simulação de dispositivos solares a adsorção com o par sílica gel-água, linha continuada por Lisbôa *et al.* (2002), e Vieira (2013).

Tamainot-Telto e Critoph (1996) apresentaram um modelo bidimensional para o par carbono monolítico-amônia, utilizando um programa de diferenças finitas, que compreende os envoltórios interno e externo do reator, a célula de adsorvente e a aleta, cujo conjunto é disposto radialmente a um duto por onde flui HCFC-22. Consideram a célula de adsorvente a temperatura uniforme e em equilíbrio, portanto a resistência à difusividade de massa é negligenciada. A aleta é modelada unidimensionalmente, já que a resistência térmica radial é muito menor do que a resistência térmica de contato e aquela apresentada pela célula de adsorvente. Equações de conservação de calor, massa e a equação de Dubinin-Radushkevich são consideradas no modelo transiente de transmissão de calor.

Chua *et al.* (1999) aplicaram um modelo transiente para um chiller a adsorção com o par sílica gel-água com dois reatores, capaz de quantificar os efeitos de chaveamento e tempo de ciclo, que apresentou resultados em boa concordância com dados experimentais.

Leite e Daguenet (2000) (LES/UFPB) introduziram um modelo numérico implícito para um reator a pressão uniforme e transmissão de calor unidimensional em uma máquina solar para produção de gelo com o par carvão ativado-metanol. Previram o sistema equipado com coletor de alta eficiência, a partir de um conjunto de parâmetros ambientais mensais. Como resultados, foram obtidos ciclos termodinâmicos típicos e a produção de gelo esperada, bem como a influência de especificações do coletor no desempenho do sistema.

Schawe (2001) comparou, em sua tese de doutorado, o desempenho de bombas de calor a adsorção de alta eficiência, a dois estágios e triplo efeito, e um estágio e duplo efeito, utilizando como adsorvente um compósito de zeólita em pó e grafite natural expandido. Utilizou como base o programa computacional escrito por Guilleminot, modificado para acomodar os ciclos termodinâmicos propostos. Observou que o sistema de menor complexidade e custo, de duplo efeito, oferece vantagens semelhantes ao do sistema de triplo efeito, constituindo-se portanto em uma opção mais atrativa.

Alam *et al.* (2004) estudaram por meio de modelo matemático a influência de condições operacionais e de projeto no desempenho de um chiller a adsorção com dois estágios.

Oliveira (2004) comparou o ciclo em duplo estágio com recuperação de vapor ao ciclo convencional por meio de balanços de calor e massa e a equação de Dubinin-Astakhov em um modelo utilizando a técnica das diferenças finitas.

Freni *et al.* (2008) utilizaram um modelo matemático dinâmico com dados climáticos experimentais para análise paramétrica e otimização de uma máquina produtora de gelo a adsorção utilizando energia solar e o par carvão ativado-metanol.

Frazzica *et al.* (2011) aplicou o programa comercial TRNSYS modificado para simular a evolução dinâmica da carga térmica em um escritório e otimizar o sistema de climatização solar, caracterizado por um chiller a adsorção e um trocador de calor que ocupa uma parede do aposento.

Schwamberger (2011) mostrou a modelagem estacionária e transiente para análise de eficiência térmica de um ciclo a adsorção com recuperação de calor por meio de um tanque estratificado em um sistema de um estágio, equipado com duas variedades de adsorvente compósito.

Rezk (2012) incluiu em sua tese de doutorado um modelo analítico para avaliação de desempenho de um chiller a adsorção com o par sílica gel-água. O modelo é composto pela equação de equilíbrio de adsorção de Tóth (1995) e o modelo de Freundlich modificado por Saha (1995) para a concentração de adsorvato; pelo balanço mássico de fluido refrigerante; e inclui recuperação de massa. Rezk utilizou plataformas padronizadas Matlab e Refprop para a simulação. O modelo é acoplado a um algoritmo genético de otimização.

Jribi *et al.* (2014) aplicaram um modelo matemático transiente a um ciclo de um chiller de quatro reatores equipados com pó de carbono como adsorvente e dióxido de carbono como fluido refrigerante, e calor residual como fonte de energia. A correlação de dados de adsorção foi igualmente efetuada com a equação de Tóth.

1.3 O ESTADO DA TÉCNICA

Meunier e Mugnier (2013) argumentam que, como o adsorvente sólido não pode fluir pelo sistema de refrigeração como no caso dos sistemas a absorção líquida, é necessário adicionar ao circuito de um sistema a adsorção sólida um ou mais reatores adsorptivos, também denominados de adsorvedores, onde o adsorvente, submetido a uma variação de temperatura, proporciona o efeito frigorífico desejado a partir do evaporador. Assim, o reator é o componente chave dos sistemas a adsorção física, em que as transferências de calor e massa acabam por definir, em grande medida, o desempenho do sistema. O acoplamento alternado de reatores ao circuito e uma recuperação de calor inferior à obtida em sistemas a absorção induz a um COP mais baixo para máquinas de refrigeração a adsorção se comparado a ciclos contínuos a sorção líquida (SCHWAMBERGER *et al.*, 2011).

A adsorção aplicada a refrigeração e climatização não se constitui em uma tecnologia madura; a participação desses produtos no mercado mundial é ainda inexpressiva. Isto é devido fundamentalmente às seguintes causas:

- A baixa condutividade térmica dos adsorventes mais comuns como zeólitas, sílica gel e carvão ativado resultam em equipamentos maiores — e portanto com mais material — e por vezes menos eficientes do que os sistemas de capacidade equivalente a compressão ou a absorção líquida; o aumento da densidade de potência é apontado como a questão principal (SAMAN *et al.*, 2004). Os chillers a adsorção são em geral pesados - utilizando portanto muito material - e volumosos. Assim os parâmetros chave para a sua evolução técnica são a potência específica (em kW kg_{ad}⁻¹) e a densidade de potência (em kW m⁻³). A densidade dos chillers a adsorção atualmente no mercado é de cerca de 10 kW m⁻³, ou seja, a metade da apresentada pelos melhores chillers a absorção (RESTUCCIA, 2014).
- Modelos comercializados atualmente alcançam valores de COP da ordem de 0,6 mediante uma temperatura relativamente alta da água na saída do evaporador — ao redor de 15 °C — o que praticamente restringe a sua aplicação ao mercado de edifícios de alta eficiência energética. Essas edificações apresentam baixas emissões de carbono, chegando a zero

emissões, ou mesmo com balanço de carbono positivo a partir de geração distribuída de energia. Nesses edifícios a distribuição de água gelada se efetua no piso, teto ou vigas (MEUNIER e MUGNIER, p. 103), ou então pelas paredes (FRAZZICA *et al.*, 2011), compensando a baixa diferença de temperatura em relação ao ambiente com uma área elevada de troca térmica; e

- Preço elevado, devido às suas características construtivas, e especialmente ao nível baixo de produção atual (MEUNIER e MUGNIER, p. 111, WANG *et al.*, 2014).

Os principais desafios para o sucesso da tecnologia de adsorção são, portanto, ligados ao desenvolvimento de materiais e de componentes que permitam soluções construtivas compactas, leves, de baixo custo, e com estabilidade fisicoquímica suficiente para assegurar uma longa vida útil. Reduzir o custo de materiais e o volume dos chillers a adsorção atuais são, portanto, diretivas estratégicas para maior competitividade de tais sistemas.

Avanços da qualidade de troca térmica no leito adsortivo podem eventualmente prejudicar a transferência de massa. Atentando-se para uma melhor transmissão de calor aliada a uma adequada transferência de massa no adsorvedor, uma maior densidade de potência pode ser alcançada por meio de:

- Técnicas de revestimento do adsorvedor;
- Novos materiais.

Um exemplo de técnica de revestimento de adsorvedores é a inclusão de uma cobertura da superfície das aletas com adsorvente granular ou consolidado (ou seja, submetido a compressão mecânica), o qual pode ser:

- misturado a um aglutinante orgânico, como em Tamainot-Telto e Critoph (1997) ou Jakob e Mittelbach (2008);
- misturado a um aglutinante inorgânico (argila); ou
- submetido a crescimento cristalino na aleta (DABLER e MITTELBAACH, 2012).

Por exemplo (RESTUCCIA, 2014), um adsorvedor em alumínio com aletas em lamelas revestidas com zeólita SAPO-34 e uma solução de aglutinante de 5 % em peso resultou em:

- Um tempo de ciclo de 5 minutos, a metade do usual;

- Um coeficiente de transmissão de calor na parede da aleta de $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, dez vezes maior do que o obtido no mesmo trocador de calor preenchido com adsorvente em grãos; e
- Uma potência específica de refrigeração de 300 W por kg de adsorvente, quinze vezes maior do que o usual.

Novos materiais tem sido experimentadas para melhores coeficientes de troca térmica do leito adsortivo (MEUNIER, 2014, p. 110), tais como:

- Materiais consolidados, por exemplo zeólita em pó com grafite natural, e sílica gel com cloreto de cálcio (ARISTOV *et al.*, 1996);
- Adsorventes nanocompósitos (ARISTOV, 2007) em que se incluem as MOF — *Metallic Organic Frameworks*, ou estruturas metálicas orgânicas —, por exemplo a base de ferro ou de cobre (RESTUCCIA, 2014), que apresentam áreas superficiais extremamente elevadas, de até $5.300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Zeólitas de alta capacidade de adsorção a baixas temperaturas (AQSOA, 2016)

Atualmente, centenas de sistemas a adsorção sólida foram instalados, especialmente na Europa e Japão, proporcionando redução de energia primária em relação a boilers convencionais. Fabricantes como a pioneira *Mycom*, *Nishiyodo*, *SorTech*, *Invensor* e *Mitsubishi Plastics* oferecem chillers para aproveitamento de calor a até 90°C , resultando em água gelada de 7°C a 15°C , com COP de 0,4 a 0,65.

Shmrouck *et al.* (2013) fazem referência a diversos desenvolvimentos que empregam HFC como fluidos refrigerantes. Se por um lado essas opções permitem atingir altas concentrações — de até 2 kg de adsorvato/ kg de adsorvente —, apresentam também um alto potencial de aquecimento global.

Esses recentes avanços no estado da técnica com a introdução de novos materiais, resultaram antes em compactação dos sistemas do que em um aumento de COP, assim a tecnologia de refrigeração e climatização a adsorção ainda não se tornou plenamente competitiva. Há um amplo espaço para iniciativas de pesquisa e desenvolvimento que levem a sistemas com níveis mais altos de eficiência e de densidade de potência, para que a tecnologia de climatização a adsorção contribua mais relevante para redução do consumo de energia primária,

e conseqüentemente para a mitigação das emissões de gases efeito estufa (MEUNIER, 2013).

Mantém-se um grande interesse pelo par adsorativo clássico sílica gel em grãos soltos e água, pois em que pese a maior resistência de troca térmica entre grânulos, e entre estes e a placa ou tubo metálico do reator, a transferência de massa é favorecida, especialmente com grânulos maiores. Aplicado à climatização, resulta uma alta potência específica (GOYAL, 2016). Além disso a sílica gel permite dessorção a temperaturas baixas, e a água tem alto calor latente de evaporação. Por isto o desenvolvimento de sistemas com sílica gel-água prossegue (LU *et al.*, 2011; NIAZMAND *et al.*, 2012; REZK, 2012; Brites, 2013; MITRA *et al.*, 2015), com altos valores de COP, de até 1,1 em sistema cascata (UYUN *et al.*, 2014), incluindo aplicações desafiadoras como ar condicionado automotivo (SHI *et al.*, 2014).

A partir dessas considerações justifica-se plenamente como contribuição deste trabalho traçar uma nova linha de base com o par sílica gel granular-água para um chiller experimental.

CAPÍTULO II

REFRIGERAÇÃO A ADSORÇÃO

2.1 DEFINIÇÕES BÁSICAS

Adsorção é a capacidade de todas as substâncias sólidas de atrair a suas superfícies moléculas de gases ou soluções com os quais estejam em contato. Sólidos que são utilizados para adsorver gases ou substâncias dissolvidas são chamadas adsorventes: as moléculas adsorvidas são usualmente referenciadas coletivamente como o adsorvato.

A adsorção física se assemelha à condensação, e depende de forças de fraca intensidade, denominadas forças de Van der Waals, entre o adsorvente e o adsorvato. A adsorção química ocorre quando gases aderem a uma superfície sólida por forças químicas específicas a cada superfície e cada gás. (ADSORPTION, 2016)

São exemplos de adsorventes físicos a sílica gel, alumino-sílicatos sintéticos denominados zeólitas, e o carvão ativado em fibras ou granular. Em refrigeração e ar condicionado a adsorção, geralmente água é utilizada como adsorvato com sílica gel e zeólitas, enquanto que metanol e etanol são os fluidos refrigerantes mais compatíveis com carvão ativado. Cloretos e hidrídicos metálicos são adsorventes químicos comuns.

Adsorventes compósitos, destinados a promover melhores desempenhos de transferência de calor e massa, são usualmente obtidos pela combinação de um adsorvente químico e um meio poroso, que pode ser ou não um adsorvente químico (WANG *et al.*, 2009). Um exemplo de adsorvente físico compósito é a combinação de sílica gel com cloreto de cálcio.

A adsorção se diferencia da absorção por se tratar de um fenômeno de superfície, enquanto que a absorção é um fenômeno volumétrico. O presente

trabalho enfoca sistemas de ar condicionado a adsorção física. Por este motivo a adsorção física será denominada simplesmente de adsorção ao longo do texto.

2.2 TRATAMENTO TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO

O ciclo de refrigeração por adsorção envolve a mudança de fase de uma substância pura. Assim, é conveniente para os fins do presente trabalho iniciar o tratamento termodinâmico a partir das relações de Maxwell, as quais, como comenta Hatsopoulos (1965), relacionam a entropia a propriedades relativamente fáceis de serem medidas experimentalmente, quais sejam a pressão, o volume e a temperatura.

Tome-se como ponto de partida a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.1)$$

Considerando que a pressão é uma função unicamente da temperatura, e que a temperatura ou pressão constante qualquer propriedade extensiva é uma função linear de qualquer outra, entre estados 1 e 2 é válida a relação:

$$\frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{dp}{dT} \quad (2.2)$$

De forma análoga, a partir das relações de Maxwell tem-se:

$$\frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1} = T \quad (2.3)$$

Substituindo-se na Eq. (2.2), vem:

$$\frac{h_2 - h_1}{v_2 - v_1} = T \frac{dP}{dT} \quad (2.4)$$

A Eq. (2.4) é a relação de Clapeyron. Designando-se o estado 1 como o fluido em fase vapor e o estado 2 como o fluido em fase adsorvida, temos a entalpia de adsorção h_{sor} :

$$h_{sor} = h_2 - h_1 \quad (2.5)$$

A entalpia de adsorção h_{sor} deve ser entendida como a razão entre uma mudança infinitesimal da entalpia do adsorvato e uma mudança infinitesimal de quantidade adsorvida, e se constitui em uma grandeza útil para a análise termodinâmica do processo. A entalpia de adsorção é também denominada como calor isostérico de adsorção. Myers (2002) critica o uso desse termo. Argumenta que a variação de entalpia é uma função de estado, ao contrário do calor; e que em sistemas reais conhecer a entalpia do sistema é importante quando ocorre uma variação da concentração de adsorvato, o que não ocorre em um processo de massa constante, ou isostérico.

Finalmente, é importante ressaltar que o fluxo de calor liberado durante o processo afeta negativamente a cinética de adsorção, à medida em que parte dele é absorvido pelo sólido poroso, com um correspondente aumento de temperatura.

Admitindo-se as condições seguintes:

- i. O fluido se comporta como um gás ideal, caso em que é válida a relação $Pv = RT$
- ii. O volume específico do fluido em fase adsorvida pode ser considerado como muito pequeno se comparado à da fase vapor, e
- iii. A variação de entalpia entre estados 1 e 2 é menor do que zero, resulta para uma concentração de equilíbrio χ :

$$\frac{dp}{dt} \approx - \frac{P \cdot h_{sor}}{RT^2} \quad (2.6)$$

As Eq. (2.7) e (2.8) são formas obviamente equivalentes da chamada equação de Clausius-Clapeyron para a entalpia de sorção:

$$h_{sor} \approx -\frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT} \quad (2.7)$$

$$h_{sor} = -RT^2 \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial T} \right)_\chi \quad (2.8)$$

A adsorção resulta em concentrações interfaciais de adsorvato dificilmente mensuráveis. A solução sugerida por Gibbs (1928), a partir de sua equação de tensão superficial, é uma função denominada excesso de superfície, definida como a diferença entre a quantidade de adsorvato (por ele tratado como soluto) presente e a que seria verificada se a concentração das camadas adjacentes de soluto fossem mantidas até uma superfície divisora definida arbitrariamente. O resultado dessa abordagem é a isoterma de adsorção de Gibbs (MORADI, 2011).

Em 1916, Langmuir propôs a adsorção de uma única camada de moléculas ou átomos em locais definidos de superfícies homogêneas, cada um dos quais acomoda somente uma molécula ou átomo. A sua abordagem consiste em um modelo cinético, em que ocorre um contínuo e massivo bombardeamento de moléculas que acabam por se condensar na superfície adsorvente, ao mesmo tempo em que ocorre uma correspondente evaporação de moléculas de adsorvato da superfície, resultando em uma taxa de adsorção nula na situação de equilíbrio. Langmuir foi o primeiro a publicar uma isoterma de adsorção considerando uma constante de afinidade característica do par adsorvato-adsorvente.

O químico teórico e filósofo húngaro Michel Polanyi ponderou em seu primeiro artigo, publicado em 1914, que a adsorção de gases em sólidos é devida à atração que deriva de um potencial unicamente determinado pela posição espacial da molécula do gás, e que permanece válida a sua equação de estado normal: quando a sua pressão excede a pressão de vapor de equilíbrio ele se condensa (POLANYI, 1963). A partir de uma isoterma de adsorção completa de um vapor, Polanyi caracterizou o potencial de adsorção ε como:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (2.9)$$

Um modelo semiempírico, fundamental para a definição de isotermas de adsorção física, foi desenvolvido por Dubinin e Radushkevich (1947). Ele relaciona a capacidade de adsorção tridimensional com o potencial de adsorção de Polanyi, a energia e a heterogeneidade características do sistema adsorvente-adsorvato, onde o fenômeno da adsorção é descrito como um processo de preenchimento de volume de microporos. Neste caso, forças de dispersão seriam fatores determinantes na interação entre vapores e sólidos porosos reais. Com Polanyi, a quantidade adsorvida varia logarithmicamente com P_s / P , o que significa que todos os pontos experimentais em um diagrama $\ln \chi \times \varepsilon^2$ formam uma única curva, denominada curva característica (NGUYEN e DO, 2001).

A equação de Dubinin-Astakhov (1971b) expressa a concentração em massa do adsorvato χ [kg adsorvato/kg adsorvente] em uma equação característica baseada em uma função de distribuição geral:

$$\chi = \chi_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right] \quad (2.10)$$

sendo ε o potencial de adsorção de Polanyi e E a energia característica de um adsorvato em relação a um adsorvente sólido.

A equação de Dubinin-Astakhov é uma forma generalizada da equação original, desenvolvida para carvão ativado, em que o parâmetro de homogeneidade $n = 2$. Neste caso particular ela é denominada equação de Dubinin-Radushkevich.

A expressão é simplificada ao se introduzir uma constante K , definida como sendo:

$$K = \left(\frac{R}{E} \right)^n \quad (2.11)$$

Assim, a partir da Eq. (2.10), a equação de Dubinin-Astakhov é representada por:

$$\chi = \omega_0 \cdot \rho \cdot \exp \left\{ -K \left[T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (2.12)$$

sendo ω_0 a capacidade adsorptiva máxima, ou seja, o volume dos poros do adsorvente; ρ a massa específica da fase adsorvida; T e P a temperatura e pressão do leito poroso, respectivamente.

Explicitando a Eq. (2.12) em termos de $\ln P$, e derivando em relação à temperatura, obtém-se:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} + \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \left\{ \frac{1}{T} + \frac{\alpha}{nK} \left[RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{-n} \right\} \quad (2.13)$$

sendo α o coeficiente de dilatação volumétrica do adsorvato [K^{-1}], dado por:

$$\alpha = \omega_0 \frac{\partial \ln \left(\frac{\rho}{\chi} \right)}{\partial T} \quad (2.14)$$

Considerando a equação de Clausius-Clapeyron Eq. (2.8) e o potencial de adsorção de Polanyi — Eq. (2.9) na Eq. (2.13) —, a entalpia de adsorção é expressa por:

$$h_{sor} = L + \varepsilon + \frac{\alpha RT}{nK} \left[T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^{1-n} \quad (2.15)$$

A Eq. (2.15) demonstra claramente que o valor da entalpia de adsorção, também denominada de calor de adsorção Q_{ad} , excede o da entalpia de mudança de fase, o calor latente L . A diferença entre h_{sor} e L varia de acordo com:

- a afinidade do par adsorvente-adsorvato considerado, e
- o estado termodinâmico do sistema, caracterizado por grandezas facilmente mensuráveis como pressão e temperatura.

2.3 O CICLO DE REFRIGERAÇÃO A ADSORÇÃO

O presente trabalho compreende o estudo de um ciclo a adsorção para uma unidade de água gelada (*chiller*) hermético, que pode ter dois ou mais reatores para ciclos pseudocontínuos, como descrito mais adiante neste capítulo.

Os componentes de um chiller a adsorção são os seguintes:

- Reator: também denominado de adsorvedor, o reator cumpre o papel de um compressor termofísico do fluido refrigerante; é onde o adsorvente adsorve ou dessorve o adsorvato ao variar a sua capacidade adsortiva com a temperatura.
- Condensador: Onde ocorre a condensação do fluido refrigerante. A readuzida capacidade adsortiva do adsorvente localizado no reator a níveis altos de temperatura promove a dessorção do fluido e consequente condensação quando o fluido encontra as paredes relativamente mais frias do condensador.
- Evaporador: Onde ocorre a evaporação do fluido refrigerante. A capacidade adsortiva do sólido poroso localizado no reator aumenta à medida em que a sua temperatura se reduz. A ligação entre o reator e o evaporador induz a evaporação e fluxo do fluido até o reator onde ocorre a adsorção.
- Dispositivos de controle: válvulas que permitem um controle conveniente do fluxo de refrigerante.

O ciclo termodinâmico de refrigeração por adsorção é detalhado em uma representação esquemática na Fig. (2.1), e em um diagrama de Clapeyron, na Fig. (2.2). O circuito composto por esses componentes é mostrado na Fig. (2.3).

De acordo com as Fig. (2.1) e (2.2), o ciclo termodinâmico funciona entre fontes a três temperaturas. O ciclo a adsorção é composto pelo acoplamento de dois ciclos:

- motor térmico, que fornece trabalho ao fluido refrigerante, para dessorvê-lo e condensá-lo a uma pressão P_{cond} , e
- bomba de calor, em que o fluido refrigerante extrai calor no evaporador a uma pressão P_{ev} e retorna ao reator.

A partir do aquecimento do reator que contém o leito adsorativo contendo adsorvato, este é dessorvido e condensado. No reator, o fluido refrigerante dessorvido — um processo endotérmico — necessita do calor de dessorção cedido pelo fluido secundário aquecido até uma temperatura máxima T_3' , e flui até o condensador, onde libera o calor de condensação a uma temperatura T_3 para um fluido secundário a uma temperatura T_1 . Assim, o reator cumpre para o motor térmico um papel análogo ao exercido por um compressor mecânico em um ciclo a compressão de vapor.

O fluido condensado é então transferido para o evaporador, onde ocorre a evaporação do fluido refrigerante, que então flui ao reator, o qual é previamente resfriado pelo fluido secundário até a temperatura T_1 e a uma pressão mais baixa do que no evaporador. No evaporador, o fluido refrigerante absorve o calor de evaporação Q_{ev} a uma temperatura T_4 . No reator, a adsorção, um processo exotérmico, libera o calor de adsorção Q_{ad} .

O trabalho W realizado pelo motor térmico, análogo ao trabalho de eixo em compressores mecânicos, possibilita o ciclo da bomba de calor (DEMIR *et al.*, 2008).

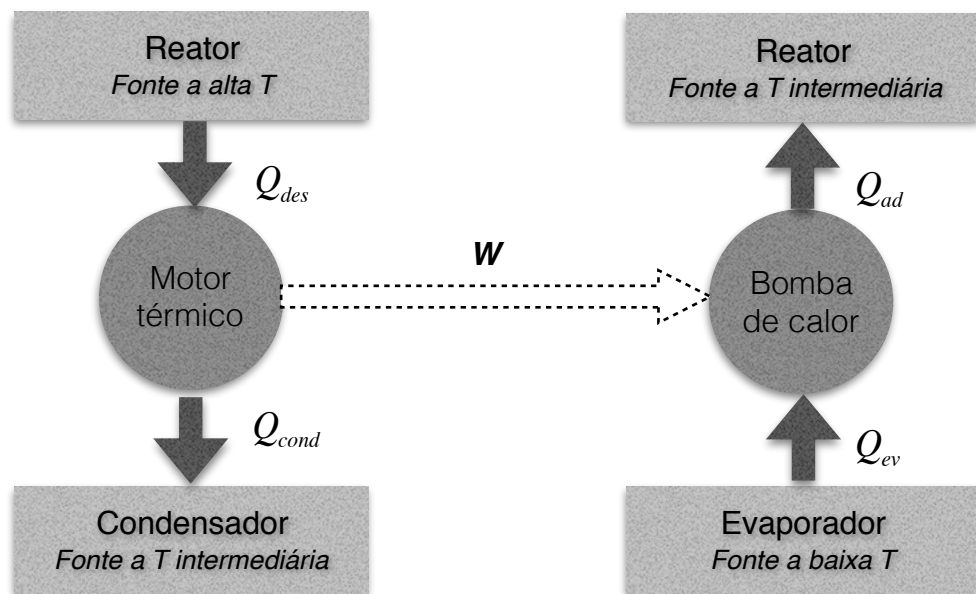


Figura 2.1 - Representação esquemática da máquina de refrigeração a adsorção

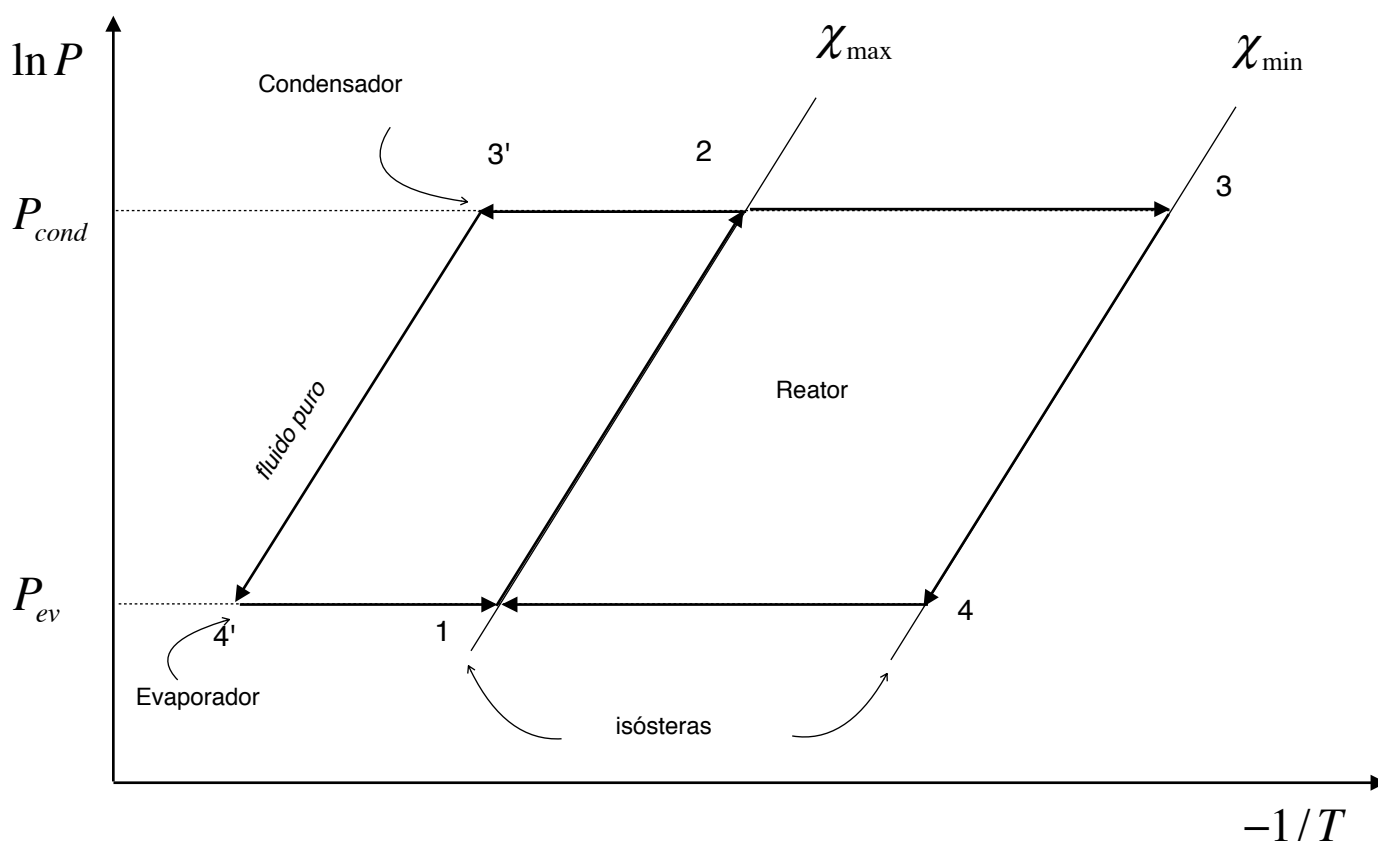


Figura 2.2 - Ciclo a adsorção em um diagrama de Clapeyron

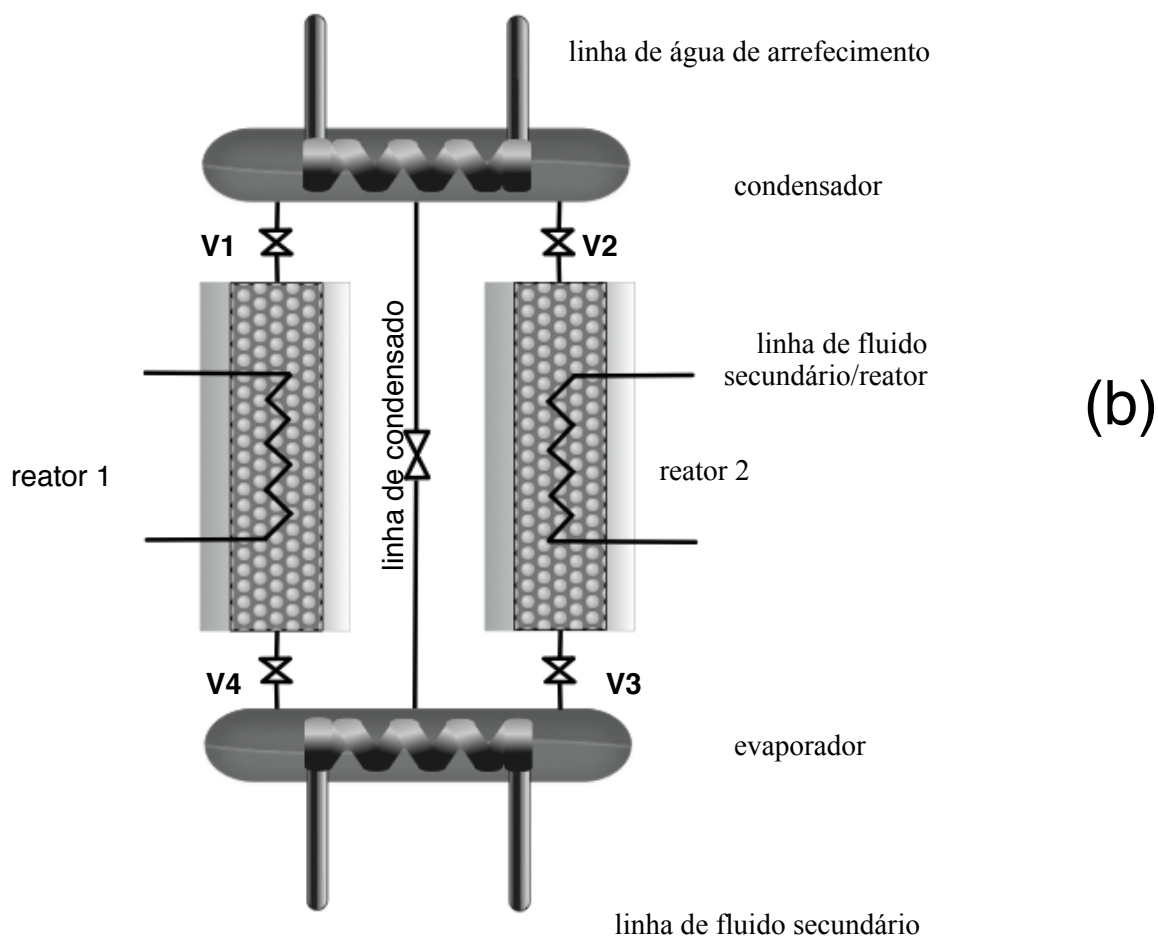
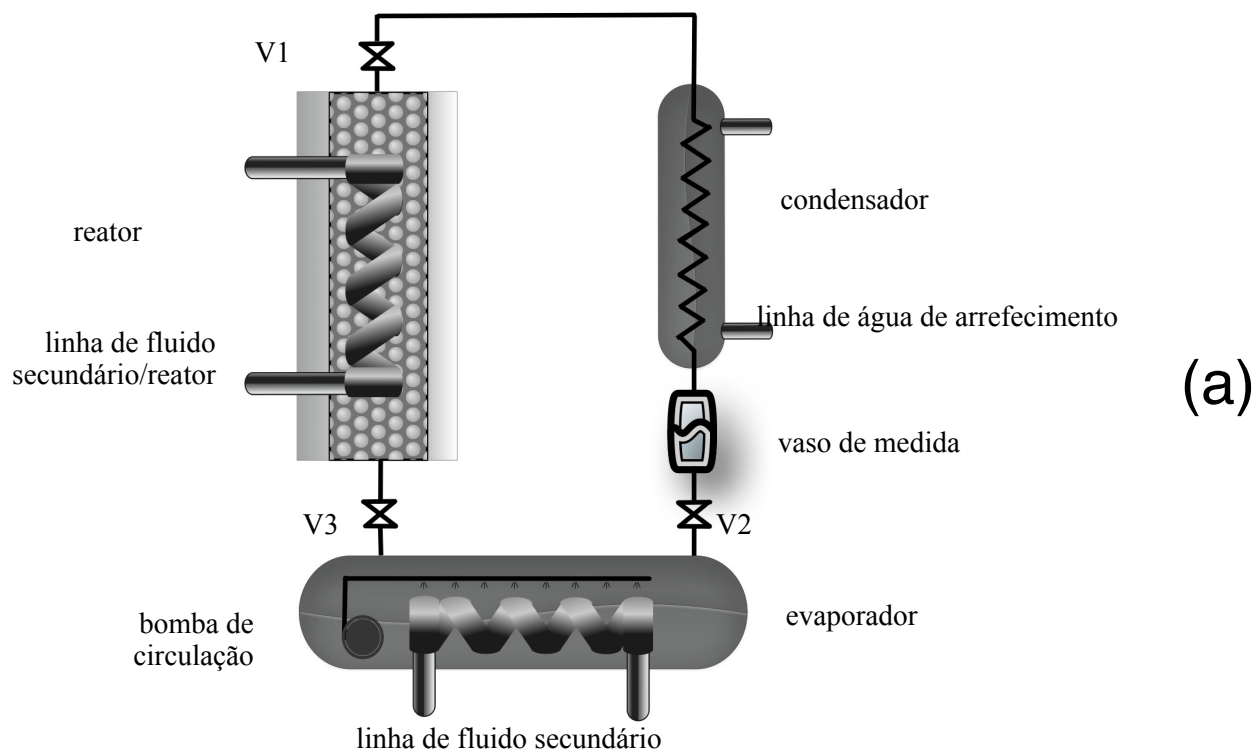


Figura 2.3 - Representação esquemática de um circuito de refrigeração a adsorção com um (a) e dois reatores (b).

2.4 DESCRIÇÃO DA OPERAÇÃO DO CHILLER A ADSORÇÃO COM DOIS REATORES

A operação do chiller com um reator, que corresponde à montagem experimental do presente trabalho, é descrita no Capítulo III. Aqui é apresentada a operação da versão mais usual em chillers comerciais, com dois reatores em paralelo: enquanto um encontra-se em processo de adsorção, o outro está em processo de dessorção do adsorvato. Isto possibilita um ciclo pseudocontínuo. O objetivo desta seção é registrar uma próxima extensão possível do presente trabalho, convenientemente prevista no protótipo atual.

As Fig. 2.2 e 2.3 mostram os seguintes processos associados ao ciclo de refrigeração a adsorção:

- Pré aquecimento isostérico do adsorvente (processo 1-2), por meio de um fluido aquecido que flui pela serpentina 1 (no reator 1) e sequencialmente, na serpentina 2 (no reator 2). Válvulas fechadas. A pressão do sistema aumenta até P_{cond} .
- Dessorção isobárica (processo 2-3) e condensação (processo 2-3'), com V1 aberta quando o reator 1 estiver preaquecido, ou V2 aberta, na vez do reator 2.
- Pré resfriamento isostérico (3-4), por meio de um fluido a uma temperatura intermediária, que flui pela serpentina 1. Válvulas fechadas. A pressão do sistema reduz-se até P_{ev} .
- Adsorção isobárica (4-1) e evaporação (4'-1), com V4 aberta quando a adsorção ocorrer no reator 1 ou, sequencialmente, com V3 aberta, para possibilitar o fluxo de fluido vaporizado até o reator 2.

Os ciclos integrados para máquinas a adsorção com dois reatores podem apresentar:

- Dois condensadores e dois evaporadores, sem etapas intermediárias de pré aquecimento e pré resfriamento para melhor confiabilidade (LIU *et al.*, 2005).
- Dois condensadores que funcionam também como evaporadores, e uma terceira câmara com um outro refrigerante que atua como tubo de calor, o que reduz o número de trocadores de calor (CHANG *et al.*, 2009).
- Processos de recuperação de calor e de massa, os quais podem ser adicionados às etapas de pré aquecimento e de pré resfriamento. Para

recuperação de massa, os dois reatores são conectados entre si para acelerar a redução de pressão do leito quente e o aumento de pressão do leito frio, favorecendo o equilíbrio mecânico. Para recuperação de calor, a água de resfriamento flui através do leito quente e em seguida através do leito frio, o que reduz a energia requerida para regenerar o refrigerante, melhorando portanto o desempenho do ciclo (REZK, 2012).

CAPÍTULO III

MEMORIAL DESCRITIVO DO PROJETO

3.1 DESENVOLVIMENTO E CARACTERÍSTICAS DO CHILLER EXPERIMENTAL

O chiller experimental apresenta a configuração mostrada na Fig. (3.1), composta por um único reator adsorativo (1) termicamente isolado, um condensador (2) resfriado a água, com vaso de medida (3), evaporador (4) com câmara da bomba de circulação (5) e linhas de sucção de fluido evaporado (6). As linhas de fluido secundário ligadas aos trocadores de calor e a um banho termostático cumprem as seguintes funções:

- aproveitamento do efeito frigorífico produzido no evaporador
- aquecimento do reator para dessorção
- resfriamento do reator pré adsorção
- arrefecimento de calor do condensador

Termopares, cuja instalação é mostrada na Fig. (3.2), registram temperaturas em três pontos (central, superior e inferior) do trocador de calor do reator; no interior do condensador, em dois pontos do evaporador (superior e inferior do tubo da linha de fluido secundário). Pressões do reator e evaporador, medidas por meio dos transdutores de pressão (7) são igualmente registradas.

O projeto do chiller tem algumas características semelhantes ao apresentado por Vieira (2013), em especial quanto ao adsorvente e tipo de reator. As demais características são originais do presente trabalho, tais como o evaporador com circulação de água gelada e aspersão de refrigerante, e o condensador. Algumas dessas características foram modificadas no decorrer do trabalho experimental, e são registradas a seguir. As principais especificações do protótipo são listadas na Tab. (3.1), e fotos de versões preliminares de componentes do circuito também são apresentadas neste capítulo.

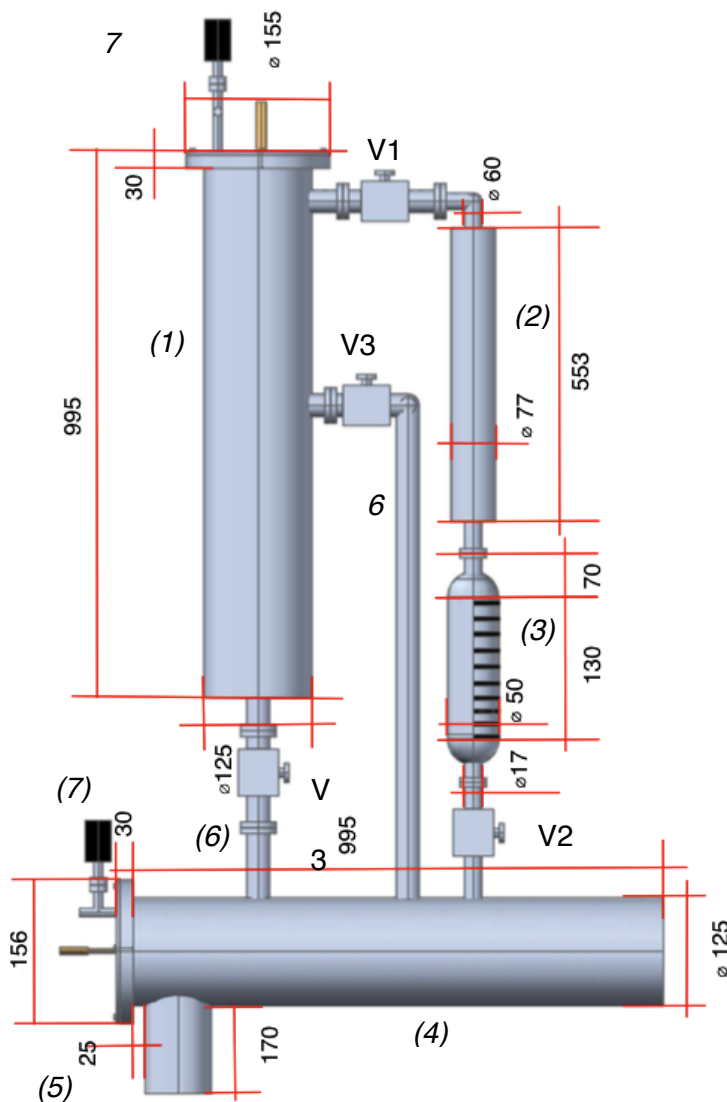


Figura 3.1 - Representação esquemática e fotografia do chiller experimental, com suas principais dimensões e componentes (v. texto).



Figura 3.2 - Instalação de termopares no reator (ao lado)

3.1.1 - Adsorvente

Optou-se pelo uso de sílica gel granulada (fração original C) e o mesmo material britado mecanicamente (fração britada A). O adsorvente originalmente utilizado é sílica gel granulada com diâmetro de poros de $2,0\ \mu\text{m}$, e volume de poros de $0,35\ \text{dm}^3/\text{g}$, e diâmetro do grânulo de $2,0\ \text{mm}$, resultando após britagem em $0,26\ \text{mm}$ para a fração A. As frações utilizadas são mostradas na Fig. 3.3.

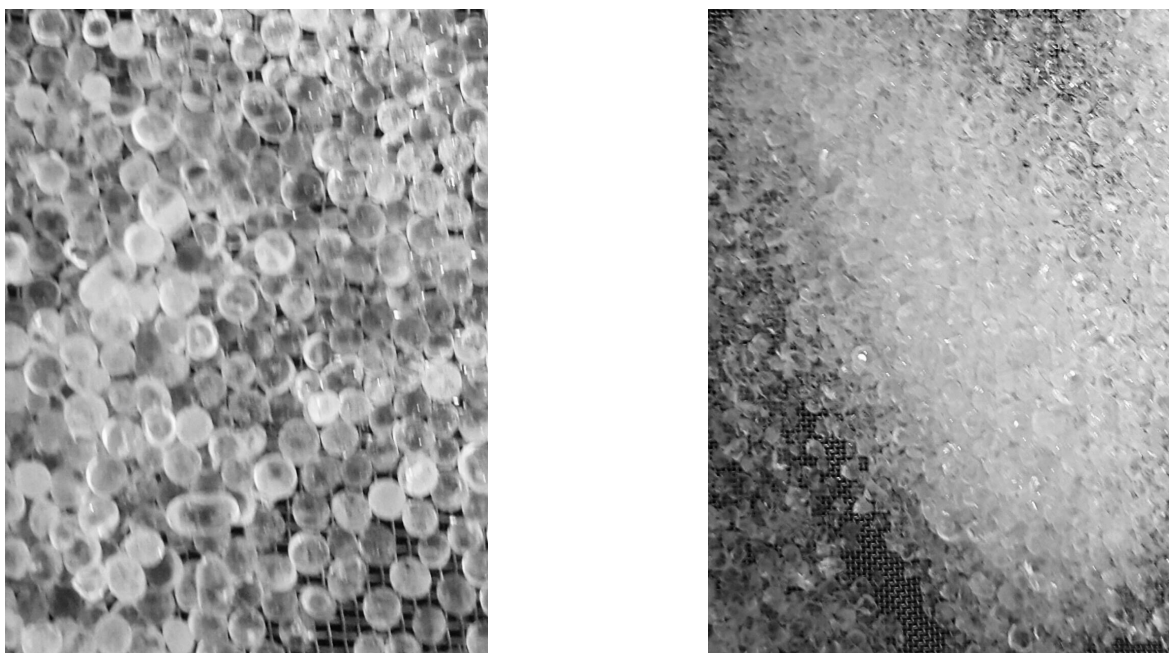


Figura 3.3 - frações de sílica gel utilizadas nos experimentos: C (esquerda) e A (direita)

Sílica gel é um adsorvente que admite temperaturas menores do que $90\ ^\circ\text{C}$ para dessorção, demonstra alta potência específica, é compatível com água como adsorvato, e é de baixo custo se comparado por exemplo ao de zeólitas sintéticas. Cabe observar que a tendência dos desenvolvimentos mais recentes, conforme descrito no capítulo I, é a deposição de uma camada fina de adsorvente em trocadores de calor do tipo tubo-aleta. No entanto há indicações na literatura (ARISTOV, 2012) de que o uso de adsorvente granulado é promissora, com a possível obtenção de altas densidades de potência.

3.1.2 - Reator tubular coaxial

O reator é formado por uma câmara termicamente isolada em aço inoxidável onde é instalado o trocador de calor formado por dois passes de tubos dotados de 330 aletas de cobre, entre as quais é disposto o adsorvente, fixado por um envoltório de tela inox 80 malha 0,2 mm, como mostra a Fig. (3.4).



Figura 3.4 - Trocador de calor do reator adsorativo: conjunto (esquerda) e sendo preenchido com adsorvente (direita)

Optou-se pelo reator tubular coaxial, que proporciona a melhor dinâmica de adsorção, conforme descrito no capítulo II, e analisado por Vieira *et al.* (2015). A hipótese inicial era de que a adsorção seria razoavelmente uniforme ao longo do eixo do trocador de calor do reator adsorativo. Entretanto, foram observadas diferenças de temperatura importantes entre os três termopares instalados no reator ao longo dos primeiros ensaios experimentais, denotando que áreas do leito adsorativo mais distanciadas da entrada de adsorvato eram subutilizadas.

Adicionou-se então uma segunda linha de sucção entre evaporador e o ponto médio de comprimento do envoltório do reator, como descrito na Fig. (3.5), com o objetivo de se promover melhor uniformidade de adsorção. Mesmo assim, assimetrias instantâneas de até 13 °C foram verificadas entre esses pontos ao longo do processo de adsorção. Em futuros trabalhos, devem ser consideradas configurações de menor comprimento do reator tubular para favorecer a uniformidade de temperaturas, e linhas de sucção redesenhadas com comprimento reduzido e menos curvaturas, para reduzir perdas hidrodinâmicas.

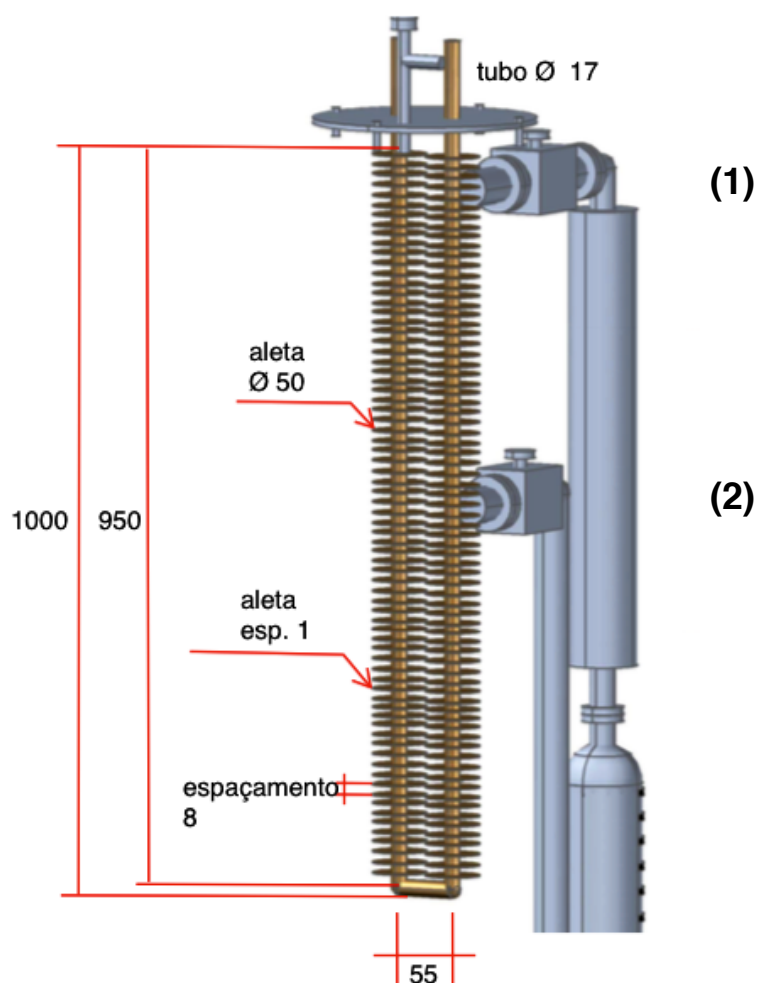


Figura 3.5 - Representação esquemática do trocador de calor do reator e as duas linhas de sucção: a original (1) e a incluída posteriormente (2).

3.1.3 - Evaporador

Assim como o evaporador de experimentos anteriores (VIEIRA, 2013), a primeira versão do evaporador deste estudo era constituído unicamente por uma câmara metálica contendo o fluido refrigerante.

Posteriormente foi instalado um segundo evaporador para aumentar a área da interface líquido-vapor, que foi descontinuado por não resultar em fluxo significativamente maior de refrigerante evaporado. A configuração dos ensaios iniciais foi alterada a partir de outubro de 2015, quando um novo projeto de evaporador foi desenvolvido e construído, objetivando-se melhorar o desempenho

do trocador de calor. Neste trabalho, uma serpentina de cobre que conduz fluido secundário — no caso, água a temperatura regulada por um banho termostático — é parcialmente imersa no fluido refrigerante líquido, em um envoltório termicamente isolado.

O modelo definitivo do evaporador aproximou-se assim do utilizado em chillers comerciais, sendo formado por uma câmara principal termicamente isolada, em aço inoxidável, uma câmara inferior que aloja uma bomba de circulação, e um braço de aspersão sobre a serpentina de fluido secundário. O conjunto é mostrado esquematicamente na Fig. (3.6). O evaporador é parametrizado no Capítulo V.

A Fig. (3.7) mostra o braço de aspersão de cobre disposto junto ao trocador de calor formado por uma serpentina de mesmo material, que conduz o fluido secundário. A bomba de circulação é instalada em uma pequena câmara na parte inferior do evaporador, de forma a irrigar a serpentina do trocador de calor. Trata-se de uma motobomba submersa que permanece ligada durante o processo de evaporação, adicionando consumo de potência ao sistema durante o período de evaporação, o que é considerado nos cálculos de desempenho. Como a bomba de circulação fica no nível mais baixo do evaporador, a circulação é mantida enquanto houver refrigerante líquido disponível. O objetivo do conjunto bomba, braço e tela é direcionar o fluxo de fluido refrigerante para que a área molhada da serpentina de cobre seja máxima, e a área molhada da parede da câmara do evaporador seja mínima. Mesmo com esses componentes, era visualmente perceptível que parte da serpentina permanecia seca.

O braço de aspersão, inicialmente plástico, foi substituído por um tubo em cobre. O braço contém orifícios direcionados para as espiras da serpentina. Entretanto, em teste preliminar, com aspersão de água sobre a serpentina fora da câmara do evaporador, foi percebido visualmente que a maior parte da área superficial da serpentina permanecia seca. As providências tomadas para minimizar esse problema foram:

- Formação de sulcos no tubo da serpentina por lixamento
- Adição de envoltório em tela metálica ao redor da serpentina

Repetiu-se então o teste, com melhoria percebida visualmente, entretanto sem uma cobertura total do tubo por fase líquida.

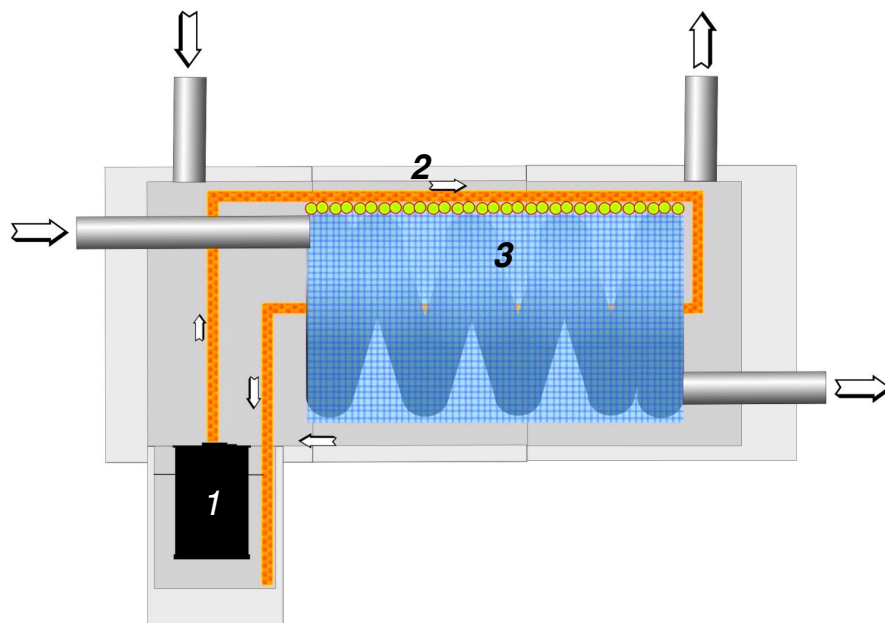


Figura 3.6 - Representação esquemática do evaporador



Figura 3.7 - Serpentina de fluido secundário no evaporador, e conjunto com braço aspersor e tela para aumento de área coberta por fase líquida.

3.1.4 - Condensador

A primeira versão do condensador, Fig. (3.8), construída em um envoltório de inox (a), com serpentina de cobre (b), foi abandonada devido à retenção de fluido condensado em seu interior.

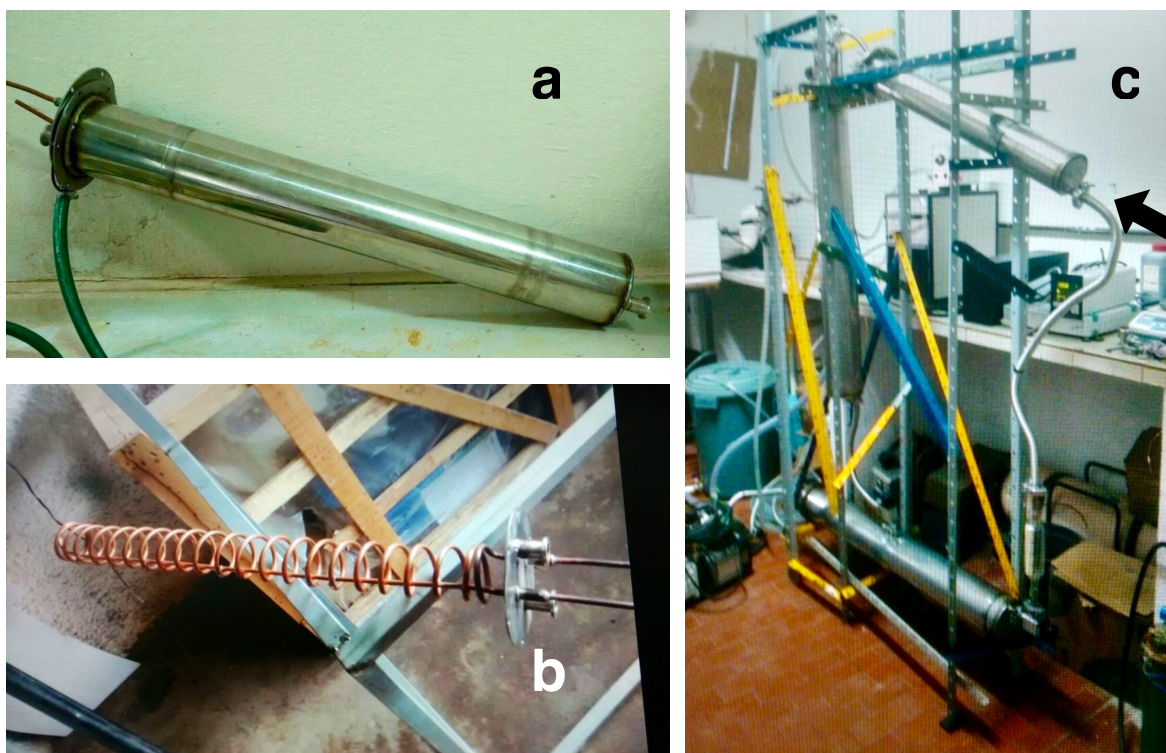


Figura 3.8 - Primeira versão do condensador, com envoltório (a), serpentina (b), e conjunto (c) montado no chiller

A versão final do condensador é inteiramente em aço inox, do tipo coaxial vertical, Fig. (3.9). O tubo interno é equipado com espiral para orientar o escoamento de fluido secundário ao seu redor.

O condensador é vertical, composto por dois tubos concêntricos em aço inoxidável, sendo o tubo interno destinado à passagem do fluido refrigerante, ao redor do qual foi soldada uma espiral em mesmo material, formando uma camisa por onde flui água para arrefecimento. O fluido condensado foi por gravidade até o vaso de medida, mostrado na Fig. (3.9 c), e dele até o evaporador.

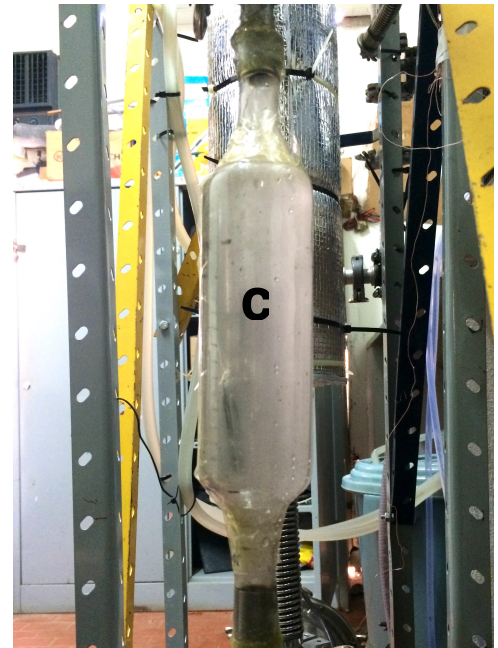
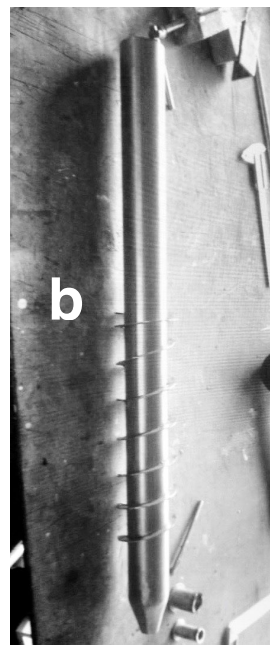


Figura 3.9 - Condensador em sua versão definitiva (a), tubo interno (b) e vaso graduado para medida do fluido refrigerante condensado em cada ciclo (c).

Tabela 3.1 - Especificações do protótipo e periféricos

Parâmetro	Especificação	Unid.
Par adsorativo	sílica gel-água	—
Massa de adsorvente	2,26 (A) 2,10 (C)	kg
Diâmetro médio do adsorvente	0,26 (A) 2,00 (C)	mm
Área do trocador de calor do reator	3,01 (aletas) e 0,23 (tubo)	m ²
Eficiência calculada das aletas do reator	0,91	—
Material do tubo aletado do reator	cobre	—
Massa do tubo aletado do reator	2,32	kg
Fluido secundário	água	—
Fluxo de fluido secundário no evaporador	35 ou 71	g/s
Fluxo de refrigerante no evaporador	max. 650 @1,2 m c.a.	dm ³ /h
Fluxo de fluido secundário no reator	225 (resfriamento) e 100 (aquecimento)	g/s
Fluxo de fluido secundário no condensador	100	g/s
Material do condensador	aço inox	—
Área de troca térmica do condensador	0,053	m ²
Material do trocador de calor do evaporador	cobre	—
Área de troca térmica do evaporador	0,109	m ²
Bomba de circulação	Sarlo B650, 11 W	—
Banho termostático	PolyScience 9712A11C	—
Bomba de vácuo	Edwards RV3	—
Termopares	Tipo K, interface NI USB-9162 e NI 9213	—
Transdutores de pressão	Leybold DI 2000 0,2 bar	—
Proteção da bomba de vácuo	a nitrogênio líquido	—
Válvulas	acionamento manual	—

3.2 PROCEDIMENTOS DE ENSAIO

O sistema é previamente evacuado com o uso de uma bomba de vácuo. A temperatura e fluxo volumétrico do fluido secundário são controlados de forma a resultar em valores de temperatura previamente programados para o reator e o evaporador. O condensador resfriado com água a temperatura ambiente.

Considerando os resultados experimentais descritos no Capítulo V, bem como procedimentos descritos em literatura, tais como Aristov (2011), Vieira (2013) e Li *et al.* (2014), os tempos de ciclo foram previamente fixados em:

- Ciclo completo de 80 minutos, com:
 - 20 minutos para dessorção e condensação, com a válvula V1 aberta, conforme esquema mostrado na Fig. (2.3a);
 - 10 minutos para resfriamento do reator, com todas as válvulas fechadas; e
 - 50 minutos para adsorção e evaporação, com as válvulas V3 abertas.

Cada dia de testes consistiu tipicamente na realização de dois ou três ciclos consecutivos. O protótipo apresentou imperfeições de estanqueidade que levaram ao frequente uso de bomba de vácuo entre experimentos. A entrada de ar externo trouxe também gases não adsorvíveis que interferiram nos resultados de alguns dos ensaios.

A operação manual de válvulas e algumas medições anotadas trouxeram dificuldades adicionais que poderão ser evitadas em próximos trabalhos. Faltaram meios para medição contínua da temperatura do fluido secundário; assim, a caracterização dos trocadores de calor e o balanço térmico considerando trocas de calor com o meio externo foram limitados. Uma armadilha a nitrogênio líquido foi instalada para impedir o retorno de líquido à bomba de vácuo.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO

O funcionamento de um sistema de refrigeração a adsorção depende da circulação de uma quantidade de fluido refrigerante suficiente para atender a demanda por efeito frigorífico. Nos sistemas por compressão mecânica o compressor é o componente chave, pois estabelece um regime de pressão adequado às fontes quente e fria efetuando um trabalho mecânico. Nele ocorrem perdas de eficiência relacionadas, por exemplo, ao atrito entre pistão e cilindro, à existência de um volume morto entre esses dois componentes, e a perdas eletromagnéticas no motor elétrico. Tais perdas devem ser investigadas para permitir níveis mais altos de eficiência energética.

Analogamente, há interesse ainda maior em se examinar as perdas que ocorrem no reator adsorativo, especialmente ao se considerar que:

1. As forças que interagem entre o motor térmico e a bomba de calor de um sistema a adsorção física são mais fracas do que o trabalho produzido por um compressor mecânico;
2. O emprego de água como fluido refrigerante leva à necessidade de pressões muito baixas, da ordem de 2 kPa, para que a temperatura de evaporação se torne convenientemente baixa; e
3. O sólido poroso que compõe o leito adsorativo apresenta resistências peculiares à transferência de massa e de calor.

O estudo da cinética de adsorção não deve se limitar à determinação das variações de concentração de adsorvato com o tempo, ou seja, à curva de adsorção; é especialmente importante compreender as diferenças entre ensaios de laboratório e as condições do sistema, e as resistências à circulação de fluido refrigerante e ao fluxo de energia, para a tomada de decisões de projeto que efetivamente favoreçam o desempenho da máquina.

A aplicação dos conceitos de cinética de adsorção ao presente trabalho busca avaliar de forma original a influência da difusão de massa no comportamento do sistema, ao avaliar duas frações de tamanho do mesmo material adsorvente na circulação de adsorvato. A seguir, a partir da descrição dos diferentes modos de difusão em meios porosos, são apresentadas as principais resistências à transferência de massa e calor no reator adsortivo, seu tratamento analítico e resultados de ensaios de cinética de sorção e de condutividade térmica do leito adsortivo.

4.1 DIFUSÃO EM MEIOS POROSOS

O fenômeno de transporte intraparticular pode ser caracterizado como processo difusivo, onde a razão entre fluxo e gradiente de concentração é denominada difusividade (D). O sinal do fluxo é negativo por tender à uniformizar a concentração, ou seja, ter sentido oposto ao gradiente.

A taxa de difusão é proporcional a uma constante de tempo (D/r^2), ou seja cristais pequenos apresentam maior resistência de superfície; por outro lado, apresentam menor resistência difusional intracristalina.

Há diversos mecanismos para a difusão de adsorvato em poros, cuja importância relativa depende do tamanho do poro e concentração (RUTHVEN, 1984):

4.1.1 - Difusão de microporo ou intracristalina

Processo de difusão ativado, em que o transporte de adsorvato ocorre por meio de saltos entre *sites* ou janelas de adsorção no espaço intracristalino. Em descrição física, a molécula em difusão nunca escapa do campo de força da superfície do microporo.

4.1.2 - Difusão de macroporo

Poros mais amplos permitem à molécula de adsorvente escapar do seu campo da superfície. A difusão efetiva em macroporos pode ter contribuições dos seguintes mecanismos:

- **Difusão molecular**, em que a resistência ao fluxo é devida fundamentalmente a colisões entre moléculas que se difundem. O poro reduz o fluxo por restrições geométricas (tortuosidade). É dominante quando o caminho livre médio do gás (isto é, a distância média percorrida entre colisões moleculares consecutivas) é pequeno relativo ao diâmetro do poro. Para poros pequenos e baixa pressão, em geral o caminho livre médio é maior do que o diâmetro do poro, assim as colisões contra as paredes do poro são mais frequentes do que entre moléculas.
- **Difusão de Knudsen**, quando a resistência ao fluxo é devida principalmente a colisões entre molécula e paredes do poro. A molécula é instantaneamente adsorvida e reemitida em direção randômica, característica do processo difusivo.
- **Difusão de superfície**, processo ativado de transporte, análogo à difusão de microporo, proporcionado pelo fluxo na fase adsorvida (líquida) na superfície do macroporo. É significativo em pequenos poros em que o fluxo de Knudsen é dominante. Neste mecanismo, a mobilidade das moléculas é menor, mas a concentração é muito maior; apresenta contribuição significativa para grandes espessuras da camada adsorvida, e logicamente diminui a altas temperaturas.
- **Fluxo de Poiseuille**, fluxo laminar forçado através dos macroporos por diferença de pressão. A baixas pressões, o fluxo de Poiseuille diminui enquanto que a difusão molecular aumenta.

A difusividade efetiva, tratada na seção , é composta pelas contribuições dos mecanismos descritos acima, sem que estas sejam determinadas no presente trabalho, o que demandaria uma caracterização pormenorizada da estrutura porosa. No entanto, considerar esses diferentes fluxos permite interpretar os fenômenos a partir de grandezas macroscópicas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DE CALOR

As forças envolvidas na adsorção física como de fraca intensidade: forças de van der Waals e interações eletrostáticas, no caso de adsorventes iônicos. O nível de interação entre moléculas de adsorvato, e conseqüentemente a entalpia de

adsorção, dependem da pressão e concentração, bem como da posição de cada molécula de adsorvato presente em um dado instante na rede cristalina do adsorvente.

A cinética de sorção na superfície do adsorvente é governada pela equação de estado, como a de Dubinin-Astakhov, v. Eq. (2.12). Entretanto, as taxas de adsorção e de dessorção em adsorventes porosos são antes controladas pelo transporte de massa dentro de sua rede de poros do que na superfície. Como não há fluxo através dos poros, o transporte no interior de uma partícula de adsorvente é caracterizado como um processo de difusão, do qual depende a cinética adsortiva. Por outro lado, a cinética depende também da transferência de calor e outras condições exteriores às partículas (RUTHVEN, 1986). Assim, cumpre determinar qual fenômeno governa o processo de adsorção para se avaliar qual fração de tamanho das partículas de adsorvente é mais indicada para o sistema.

A diversidade de mecanismos responsáveis pela transferência de calor e massa proporcionada por diferentes frações de um sólido poroso requer uma cuidadosa determinação e análise das seguintes grandezas, cujos resultados e conclusões são expostos a seguir:

- curva de adsorção,
- porosidade e permeabilidade do adsorvente,
- difusividade mássica,
- condutividade térmica do adsorvente hidratado, e
- calor específico da fase adsorvida,

O coeficiente de desempenho do sistema, descrito neste capítulo, depende da evolução de trocas de calor sensível e latente do leito adsortivo para que ocorra a dessorção. A parcela de calor sensível depende do calor específico C_p , tratado na seção (4.9); uma das originalidades do modelo aqui proposto é o de incorporar a correlação de Amorim (2012) para a fase adsorvida.

Os trocadores de calor foram modelados por meio de balanços que levam em conta as suas características geométricas e térmicas. O sistema de equações resultante é resolvido numericamente em um esquema implícito, em que as pressões são corrigidas após o cálculo das temperaturas do condensador e do

evaporador. O modelo fornece indicadores de desempenho do ciclo e dos componentes do sistema.

As seguintes hipóteses, bastante usuais na literatura, foram adotadas:

- A pressão é uniforme em qualquer ponto do leito adsorativo para cada instante de tempo;
- A distribuição de temperatura no adsorvente é uniforme a cada instante de tempo;
- O leito adsorativo, em presença de vapor do adsorvato, é um sólido contínuo e homogêneo;
- O reator apresenta simetria radial;
- Fluxo do adsorvato no leito adsorativo é radial e exclusivamente na fase vapor;
- As substâncias constituintes do par adsorativo são termofisicamente estáveis;
- A fase adsorvida e a fase gasosa estão em equilíbrio a qualquer momento e apenas na superfície externa dos grãos de sílica-gel;
- O condensador e evaporador operam em temperatura constante;
- As partículas ou grão e sílica gel são esféricas e de mesmo diâmetro.

4.3 BALANÇO DE ENERGIA NO REATOR

A capacidade de retenção de adsorvato pelo leito adsorativo varia com a pressão e a temperatura de acordo com a equação de equilíbrio; adota-se neste trabalho a equação de Dubinin-Astakhov, Eq. (2.12). A entalpia de mudança de fase é calculada pela relação de Clapeyron, Eq. (2.4). No instante $t = 0$ todos os componentes do reator encontram-se à mesma temperatura. O desequilíbrio térmico que propiciará a dessorção é iniciado a partir do fluxo de água quente pelo tubo do reator, com a transmissão de calor através da parede do tubo e aletas em contato térmico com o leito adsorativo.

O balanço de energia para o conjunto tubo, aletas e adsorvente é dado por:

$$m_{tubo} C_{p_{tubo}} \frac{\partial T_{tubo}}{\partial t} = htc_{fluido} A_{tubo} (T_{fluido} - T_{tubo}) - htc_c A_{tubo} (T_{tubo} - T_{ad}) \quad (4.1)$$

A evolução da temperatura do adsorvente com o tempo é calculada pelo seguinte balanço:

$$C_p \frac{\partial T_{ad}}{\partial t} = htc_c A_{tubo} (T_{tubo} - T_{ad}) + \frac{\partial \chi}{\partial t} m_a h_{sor} \quad (4.2)$$

sendo o último termo a energia de adsorção, e C_p calculado da forma convencional e pela abordagem de Amorim (2012). Com temperaturas, pressões e concentrações iniciais, as Eq. (4.1) e (4.2) são resolvidas explicitamente pelo método das diferenças finitas.

4.4 BALANÇO DE DIFUSÃO DE MASSA NO ADSORVENTE

O modelo de cinética de adsorção é o adotado por Gurgel *et al.* (2001), cujos procedimentos e dados experimentais serviram de base para outros trabalhos (GURGEL *et al.*, 2001b; SHARAFIAN e BAHRAMI, 2013). O presente modelo leva em conta uma difusividade efetiva D_{ef} , que abrange a difusão em macroporos e microporos.

A equação de difusão de massa em um meio poroso é:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef} \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) \quad (4.3)$$

Portanto:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \left(2r \frac{\partial \chi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} \right) \quad (4.4)$$

Efetuada-se as devidas simplificações, a difusão de massa na coordenada radial r de uma partícula de adsorvente pode, assim, ser representada por:

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} = \frac{1}{D_{ef}} \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad (4.5)$$

As condições de contorno são:

$$i. \left. \frac{\partial \chi}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$\text{ii. } \chi(r,t)|_{r=R} = W_0 \cdot \rho \cdot \exp \left\{ -K \left[RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^n \right\}$$

A condição (ii) é a equação de Dubinin-Astakhov (Eq. 2.12) aplicada na interface entre a partícula de adsorvente e o seu entorno, onde se considera portanto que ocorra equilíbrio instantâneo.

As condições iniciais de concentração e de temperatura para a partícula de adsorvente são:

$$\text{i. } \chi(r,0) = \chi_1$$

$$\text{ii. } T_{\text{sílica}} = T_1$$

A massa de fluido adsorvido pela partícula de adsorvente de área externa A e massa específica ρ_{ad} é portanto dada por:

$$m_{\text{fluido}} = A \rho_{ad} \Delta t \cdot D_{ef} \left. \frac{\partial \chi}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (4.6)$$

As equações são discretizadas em diferenças finitas, forma implícita, e as equações algébricas resultantes são resolvidas pelo método TDMA. Assim, a energia de adsorção expressa na Eq. (4.2) pode ser calculada.

4.5 BALANÇO DE ENERGIA NO CONDENSADOR

No reator, a dessorção a uma pressão P_{cond} ocasiona a condensação do adsorvato no condensador resfriado por um fluido secundário a uma temperatura constante $T_{(2)c}$. Assim, o balanço de energia no condensador é definido por:

$$m_c C_{p_c} \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{\partial \chi}{\partial t} m_a L + A_c h t c_c (T_{(2)c} - T_c) \quad (4.7)$$

Ao final desse processo o reator pode é resfriado até que a pressão de evaporação P_{ev} é atingida.

4.6 BALANÇO DE ENERGIA NO EVAPORADOR

No reator, a adsorção a uma pressão P_{ev} causa a evaporação do adsorvato no evaporador, o trocador de calor produz água gelada — com ou sem a adição de

anticongelante — a uma temperatura que deve ser compatível para a troca térmica com o ambiente de forma a gerar a capacidade necessária para a sua climatização.

De forma análoga à Eq. (4.7), o balanço de energia no evaporador pode ser expresso por:

$$m_e C_{p_e} \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial \chi}{\partial t} m_{ad} L + A_e h_{tc_e} (T_{(2)e} - T_e) \quad (4.8)$$

Ao final do processo de evaporação as condições iniciais de concentração de adsorvato, temperatura e pressão são novamente atingidas no reator, fechando o ciclo.

4.7 INDICADORES DE DESEMPENHO

Dois parâmetros fundamentais para a avaliação de desempenho de um sistema de refrigeração a adsorção são:

4.7.1 - Coeficiente de desempenho (COP)

COP é razão entre o calor absorvido pelo refrigerante no evaporador e o trabalho realizado sobre o fluido, ou seja, o calor necessário para a dessorção:

$$COP = \frac{Q_{ev}}{Q_{des}} \quad (4.9)$$

onde o calor de dessorção é definido pela soma das parcelas de calor latente e sensível necessários para o processo:

$$Q_{des} = Q_{des(L)} + Q_{des(S)} \quad (4.10)$$

sendo

$$Q_{des(L)} = -Q_{ads} \quad (4.11)$$

$$Q_{des(S)} = Q_{a(S)} + Q_{solv(S)} + Q_{Hx(S)} \quad (4.12)$$

4.7.2 - Potência específica de refrigeração (SCP)

SCP é um fator de suma importância para chillers a adsorção, pois quanto maior resultar SCP, tanto menor será o volume do chiller, o qual necessitará menos material e portanto apresentará menores custos e, portanto, maior competitividade. É definido pela razão entre a potência de refrigeração obtida e massa de adsorvente:

$$SCP = \frac{\dot{Q}_{ev}}{m_a} \quad (4.13)$$

com

$$\dot{Q}_{ev} = \frac{dQ_{ev}}{dt} \quad (4.14)$$

Há duas maneiras usuais de se expressar o indicador SCP: considerar somente a duração efetiva do processo de evaporação para cálculo da potência de refrigeração, ou então como a duração total do ciclo. Para fins de comparação, é importante levar em conta a mesma base de cálculo (WANG, 2008). Neste trabalho SCP é calculado com a potência baseada no tempo de evaporação.

4.8 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A importância de se considerar condutividade térmica ao longo do leito adsorativo para modelagem do fluxo térmico radial é avaliada calculando-se o módulo de Biot, que expressa a relação entre a resistência térmica de convecção na superfície e a condução de calor no interior do corpo:

$$Bi = \frac{htc \cdot s_c}{k} \quad (4.15)$$

sendo htc o coeficiente de troca entre a placa e o leito adsorativo, e s_c a dimensão característica da partícula de adsorvente, dada por:

$$s_c = \frac{V}{A} \quad (4.16)$$

Considerando a partícula de adsorvente como esférica, $s_c = d/3$. Se a condição $Bi < 0,1$ é atendida, a resistência superficial de convecção é grande se comparada à resistência interna de condução; assim, pode ser admitida uma distribuição uniforme de temperatura ao longo de todo o corpo sólido, e pode ser aplicado o método da análise concentrada (HOLMAN, 1983).

Tomando-se o coeficiente de transmissão de calor entre tubo (ou aleta) e adsorvente $h = 17,1 \text{ W/m}^2\text{K}$ a partir de um trocador de calor semelhante (GUILLEMINOT *et al.*, 1987; MELO, 2013), e $k = 0,72 \text{ W/mK}$ (GURGEL e KLÜPPEL, 1996), a condição $Bi < 0,1$ é atendida mesmo para o maior tamanho de sílica gel aqui utilizado, portanto pode-se considerar a temperatura da partícula de adsorvente como uniforme.

Cabem considerações similares ao leito poroso, considerado como homogêneo. A geometria do reator em estudo tem uma altura de 3,5 mm e largura de 16 mm. Considerando dados da literatura para condutividade térmica efetiva de leitos granulares e de resistência térmica de contato entre parede metálica (tubo ou aleta) e leito adsortivo, o módulo de Biot para o leito resulta da ordem de 0,1, embora em alguns casos menos favoráveis (resistência térmica mais elevada), pode atingir valores da ordem de 0,3. No entanto, para estes casos a consideração de análise global, ou seja, gradientes de temperatura desprezíveis no interior do leito pode ser considerada, devido ao efeito “tubo de calor” (GUILLEMINOT *et al.*, 1987): durante o aquecimento e resfriamento do leito, quando não há dessorção ou adsorção, a concentração média de água no leito se mantém constante, ou seja, o processo segue uma isóstera. Ocorre porém uma pequena migração interna de água no leito, em direção à região de menor temperatura, e desta forma transferência de calor e de massa se associam. Este fenômeno tende a homogeneizar o campo de temperatura do leito. Durante os processos de condensação e evaporação, a intensa transferência de massa entre o leito poroso e condensador ou evaporador tende

igualmente a homogeneizar a temperatura do leito. Diante do exposto, serão desprezados gradientes de temperatura no interior do leito e será usada análise global para cálculo da temperatura.

Mesmo assim, é útil conhecer a influência de parâmetros como fração de tamanho de partículas de adsorvente, porosidade e pressão na condutividade térmica da sílica gel hidratada, aplicáveis na otimização do espaçamento entre aletas do reator adsorativo. Optou-se pelo modelo de Bauer e Schlünder (BS) (GURGEL e GRENIER, 1990; GURGEL e KLÜPPEL, 1996) para representar a transferência de calor interparticular. Esse modelo foi escolhido por ser aplicável inclusive a grânulos não esféricos, como é o caso da sílica gel britada que foi utilizada no chiller experimental.

O modelo BS pressupõe uma transferência de calor a fluxo constante paralela ao gradiente médio, o que resulta em um esquema série-paralelo no qual uma fração do volume gasoso é disposto em paralelo com um volume que compreende a parte sólida e a parte gasosa restante em série. O modelo leva em conta o efeito do livre percurso médio molecular em função da pressão e temperatura. Considerando a condutividade sólida do grão como acima, e um fator de acomodação igual a 0,9, resultam os valores mostrados na Fig. (4.1), onde pode-se notar como a condutividade do leito poroso decai com a pressão, em especial para a fração A em pressões típicas de evaporação no chiller experimental: temperaturas menores do que 20 °C correspondem a pressões inferiores a 2,3 kPa. Pode-se atribuir essa redução de condutividade do leito a baixas pressões ao efeito Knudsen, ou seja, ao aumento do livre percurso médio. O efeito Knudsen é mais acentuado para o leito com adsorvente fração A.

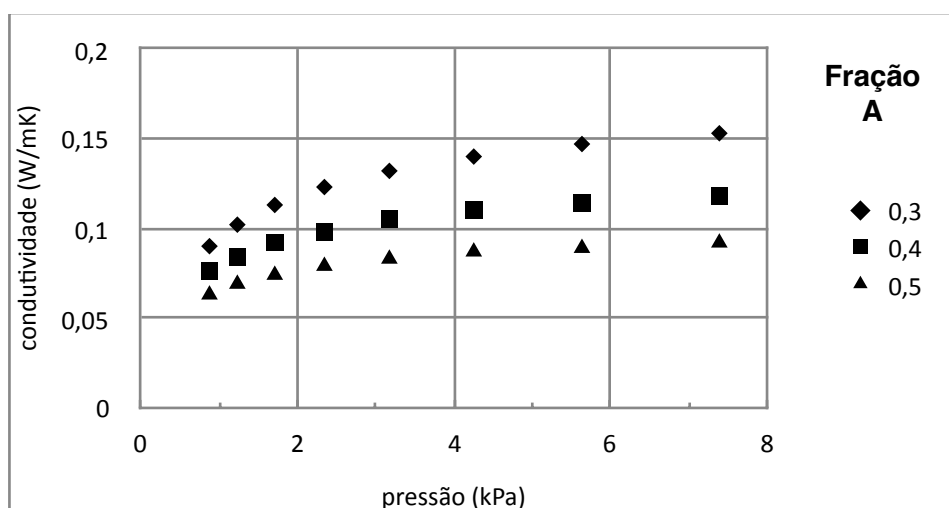
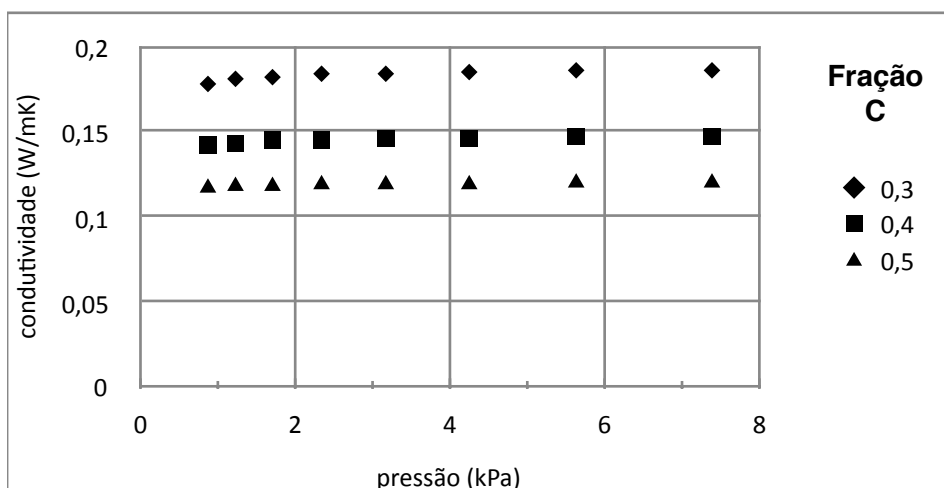


Figura 4.1 - Valores calculados pelo modelo BS para a condutividade térmica do leito de sílica gel hidratada com três valores de porosidade ($\varepsilon_p = 0,3; 0,4; 0,5$), e dimensões características correspondentes a duas frações de tamanho de partículas: A e C

4.9 CALOR ESPECÍFICO DA FASE ADSORVIDA

Com o desenvolvimento experimental e correlação polinomial de Amorim (2012), constitui-se em erro somar valores de C_p da sílica gel anidra e da água adsorvida, pois os valores encontrados em calorímetro para o calor específico do conjunto adsorvente-adsorvato são bem mais elevados, devido à variação de propriedades da fase adsorvida em relação à fase líquida. Assim, o modelo matemático incorpora o calor específico da fase adsorvida de acordo com a correlação com a concentração de adsorvato e a temperatura do leito adsorativo:

$$C_p(\chi, T) = a(\chi)T^2 + b(\chi)T + c(\chi) \quad (4.17)$$

sendo a, b, c coeficientes representados por polinômios de segunda ordem.

A diferença entre valores de calor específico obtidos a partir da abordagem usual de soma de C_p da sílica gel anidra e do adsorvato, e a abordagem de Amorim para um C_p da fase adsorvida, é mostrada na Fig. (4.2). Aplicando-se o modelo numérico com esses dois valores, conclui-se que o C_p da fase adsorvida tem importante influência nos indicadores de desempenho: a massa de fluido refrigerante evaporada é reduzida em 5 %; o COP é 9 % menor; a potência de refrigeração cai 5 %; e o SCP é 6 % menor.

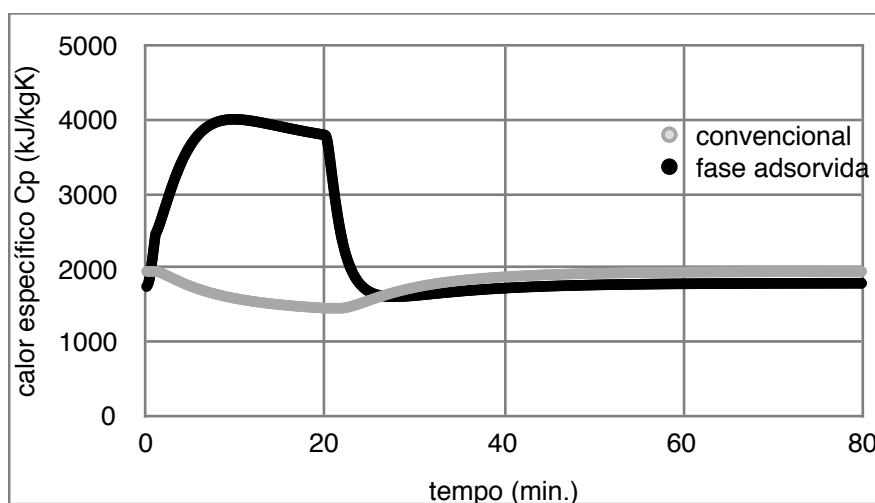


Figura 4.2 - Calor específico de sílica gel + água (abordagem convencional) e da fase adsorvida, por Amorim (2012)

4.10 ESQUEMA E PROCEDIMENTO DE CÁLCULO

O leito poroso é considerado homogêneo e é representado na Fig. (4.3). Com a simetria do conjunto leito adsortivo-aletas, supõe-se uma altura de 3,5 mm e largura de 16 mm. As considerações sobre troca térmica neste trocador de calor são descritas nas duas seções anteriores.

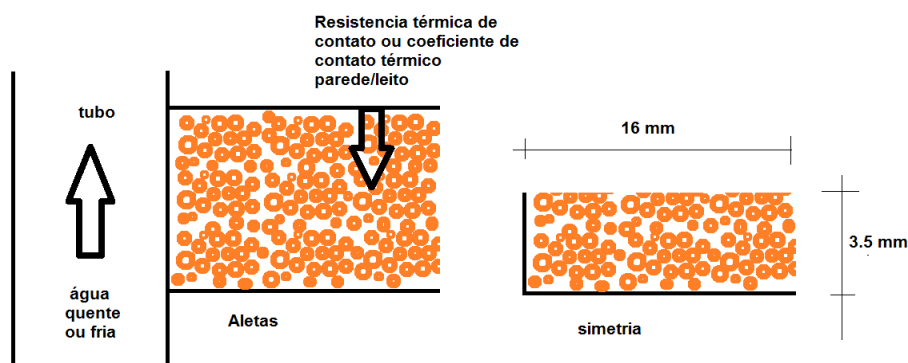


Figura 4.3 - Conjunto leito adsortivo-aletas

O modelo aqui proposto é baseado nos trabalhos que vem sendo desenvolvidos no LES/UFPB por Gurgel, Espínola e Vieira. A principal contribuição é considerar a difusão de massa no interior dos grãos de sílica, pois em ciclos adsorptivos de chillers, os processos adsorptivos ocorrem muito rápido (de 5 a 40 minutos), daí ser necessário verificar o comportamento da dinâmica de sorção nos grãos.

O procedimento de cálculo é apresentado na forma de fluxograma no Anexo, e apresenta a seguinte sequência:

1. O modelo é alimentado com as seguintes constantes e condições iniciais, observando-se as hipóteses mencionadas na seção (4.2):

- Temperatura inicial da sílica gel;
- Concentração inicial de adsorvato na sílica gel;
- Temperaturas do fluido secundário (quente e frio) destinado a aquecer e resfriar o reator adsorptivo;
- Temperatura ambiente;
- Temperatura de operação do evaporador;

- Temperatura de operação do condensador;
- Coeficiente de contato térmico parede do trocador de calor do reator e leito adsorativo;
- Massa de sílica gel e suas propriedades físicas;
- Fração média dos grânulos;
- Dimensões e propriedades físicas dos materiais do tubo e aletas;
- Temperatura da água quente.

2. Com a concentração inicial e temperatura da sílica, calcula-se a pressão usando-se a equação de Dubinin-Astakhov, Eq. (2.12).

3. Com as Eq. (4.1) e (4.2) calcula-se inicialmente a temperatura do tubo e aletas, e também do leito adsorativo. Na Eq. (4.2) o último termo é o calor de sorção provocado pela adsorção ou dessorção da água na sílica.

4. Com a equação da difusão e massa, calcula-se então o campo de concentração no grão de sílica. A condição de contorno será sempre considerar a superfície do grão em equilíbrio instantâneo em função da sua temperatura e da pressão do leito.

5. Calcula-se então com a Eq. (4.6) a quantidade de água que fluiu para dentro ou para fora do grão (processo de adsorção ou dessorção).

6. Calcula-se a nova concentração de adsorvato na sílica-gel.

7. Retorno ao procedimento inicial.

Observações:

- Quando a pressão do leito atingir ou superar a pressão do condensador, a pressão do reator será considerada a pressão de condensação até o final deste processo.
- A condensação termina quando o leito atinge a sua maior temperatura. Na prática, isto ocorre quando se inverte a água que circula pelo reator, alternando para água fria.
- Após o final da condensação, a pressão e temperatura do leito baixam rapidamente. Ao atingir a pressão do evaporador (função da temperatura do evaporador), a pressão do leito passa a ser então a do evaporador até o final deste processo.

- A massa de água ciclada, ou a quantidade que evapora provocando o efeito frigorífico é calculada pela diferença entre a maior e menor concentração de água na sílica no ciclo. Ocorrem no final da condensação e da evaporação.
- Para o grão foi usada uma malha com 15 nodos, que foi mais do que suficiente para a precisão do cálculo da concentração. Para a Eq. (4.2), foi também aplicada uma discretização em diferenças finitas usando para a derivada 3 pontos nodais, para melhor precisão.
- O incremento de tempo escolhido foi de 0,1 s, que se mostrou suficiente para precisão e estabilidade.

4.11 VALIDAÇÃO DO MODELO

O modelo foi validado considerando-se dois conjuntos de dados experimentais: os resultados obtidos com frações de sílica gel C e A para o ciclo 1 dos dias 11.12.2015 e 21.01.2016 respectivamente, mostrados na Tab. (4.1), para o ciclo de 80', temperatura da fonte quente de 80°C, condensação a 30 °C, e evaporação a 15 °C. Considerou-se o calor específico da fase adsorvida. O ciclo resultante em um diagrama de Clapeyron é mostrado na Fig. (5.12).

A massa dessorvida calculada para a fração C é 3,5 % maior do que a obtida experimentalmente. Considerando-se o mesmo valor do coeficiente de difusão identificado para a sílica C ($1,7 \times 10^{-10}$) para a fração A, obtém-se COP = 0,58 e SCP = 76 W/kg, mas com massa dessorvida calculada bem mais alta do que a experimental (275 g).

Tabela 4.1 - Resultados do modelo para as frações de sílica gel A e C

fração	m_{ad} [kg]	D_{ef} [m ² /s]	m_{des} [g]	$m_{des\ exp}$ [g]	COP [—]	SCP [W/kg]
C	2,1	1,7E-10	235	227	0,53	68
A	2,26	1,7E-10	275	233	0,58	76
A	2,26	2,0E-12	214	233	0,51	58

Ainda considerando o experimento acima, obtém-se as curvas de temperaturas da Fig. (4.4), em que pode ser verificada a acurácia do modelo, que

demonstrou precisão maior para o aquecimento e condensação, e desvios maiores nos processos de resfriamento do leite e de início de adsorção, devido à falta de medições precisas do fluido secundário, e à busca automática do modelo numérico pela pressão de evaporação. Foi identificado o valor de difusividade efetiva de $1,7 \times 10^{-10}$ conforme a Tab. (4.1), coerente com valor encontrado em literatura para a faixa de temperaturas de trabalho (SAN *et al.*, 2002).

A Flg. (4.5) mostra os resultados de temperatura obtidas experimentalmente com a sílica gel britada (fração A) em 18.01.2016. Interessante notar a menor aderência das temperaturas calculadas pelo modelo às experimentais. Foi considerando o mesmo valor identificado de difusividade efetiva da fração (C), o que seria uma hipótese razoável, considerando que se tratam de duas frações de tamanho de um mesmo material. Entretanto, obtém-se a melhor aproximação para os resultados experimentais de massa dessorvida com um valor de difusividade duas ordens de grandeza menor, v. Tab. (4.1). Isto indica menor porosidade da fração A, o que é coerente com os resultados de laboratório mostrados na seção 5.2.2.

Conclui-se que os desvios entre massa dessorvida calculada e medida, e entre temperaturas calculadas e obtidas experimentalmente, podem ser considerados pequenos, considerando-se o uso proposto para o modelo numérico no presente trabalho.

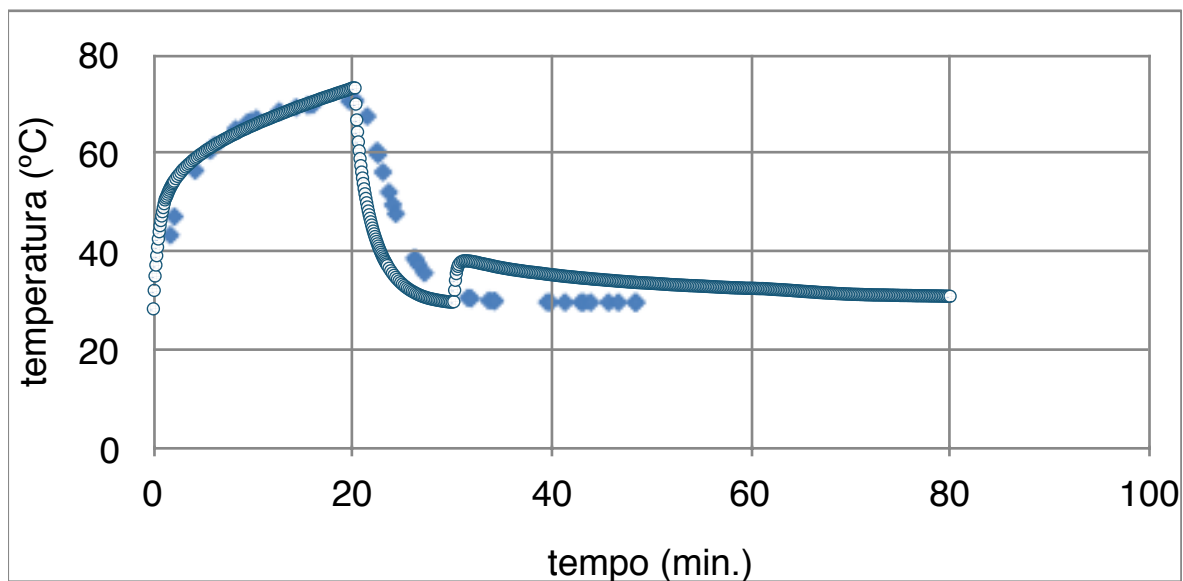


Figura 4.4 - Temperaturas obtidas com a sílica gel fração C em ensaio experimental de 11.12.2015, e calculadas pelo modelo numérico do reator (◆)

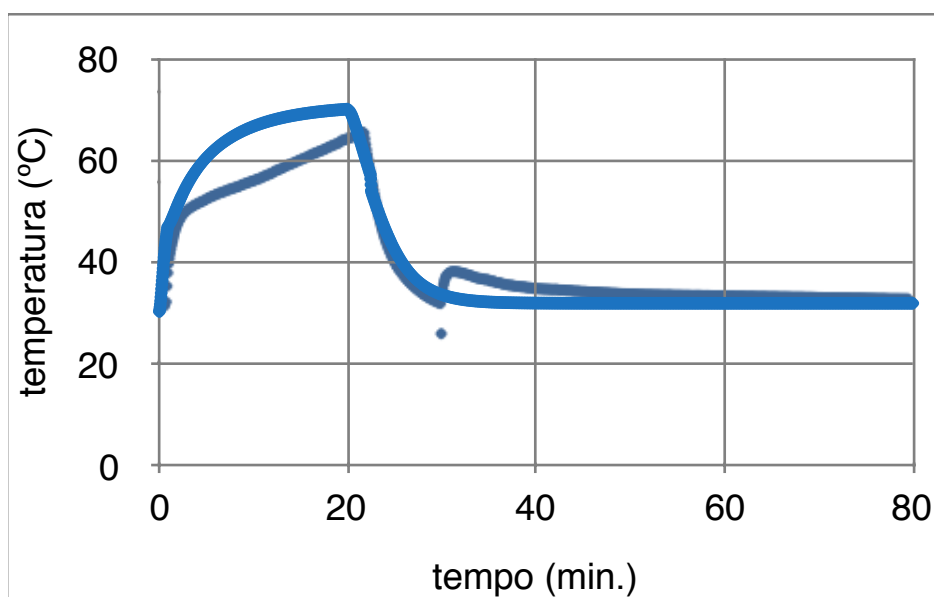


Figura 4.5 - Temperaturas obtidas com a sílica gel fração A em ensaio experimental de 11.12.2015, e calculadas pelo modelo numérico do reator (◆)

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANO DE ENSAIOS

Os objetivos dos experimentos realizados no presente trabalho são:

- i. Parametrizar a cinética de adsorção de duas frações de tamanho de sílica gel (original e britada), por meio da curva de adsorção, porosidade, permeabilidade e difusividade;
- ii. Medir o desempenho térmico do chiller experimental com as frações de adsorvente citadas acima;
- iii. Comparar o desempenho do chiller experimental com dados publicados em literatura;
- iv. Fornecer dados para o modelo matemático (Cap. IV);
- v. Correlacionar a vazão de fluido secundário no evaporador e a diferença de temperatura obtida;
- vi. Verificar a influência da temperatura do fluido secundário no tempo de resfriamento do reator;
- vii. Determinar a quantidade máxima dessorvida a partir do leito adsortivo saturado por meio de ensaios de longa duração; e
- viii. Avaliar diferentes tempos de ciclo de adsorção, dessorção e resfriamento do reator.

De forma a atender a esse conjunto de objetivos, foi elaborado o plano de ensaios mostrado na Tab. (5.1).

Tabela 5.1 - Plano de ensaios

n.	Ensaio	Fração de sílica gel		Realizados em	Tratados em
		A	C		
1	Granulometria por tamizado e a laser	✓	✓	5.11.2015 18.03.2016	5.2.1
2	Cinética de adsorção	✓	✓	02 e 29.03.2016 18.04.2016	5.2.2
3	Evaporador sem vazão de água gelada	×	✓	17 a 31.08.2015	5.2.3
4	Evaporador com vazão de água gelada e aspersão de refrigerante sobre serpentina	✓	✓	23.09.2015 a 23.02.2016	5.2.3
5	Leito saturado	✓	✓	24 a 26.08.2015 / 26 a 31.08. 2015 / 15 a 18.01.2016	5.2.4
6	Ciclos operacionais	✓	✓	23.09.2015 a 23.02.2016	5.2.5

Os experimentos marcados com (x) na Tab. (5.1) não foram incluídos, uma vez que diferentes frações de adsorvente não devem afetar significativamente os parâmetros em questão. Os resultados obtidos em cada um dos ensaios acima são apresentados e comentados a seguir.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 Granulometria

Amostras da sílica gel utilizada no chiller foram submetidas a ensaios de granulometria por tamizado e a laser. Suas dimensões características são:

Tabela 5.2 - Dimensões características das frações de adsorvente

fração	A	C
diâmetro médio (mm)	0,26	2,00

5.2.2 Transferência de massa no leito adsortivo

Cinética de adsorção

O procedimento de laboratório consiste em mensurar com balança analítica amostras de adsorventes previamente secas em forno, ao serem hidratadas a pressão atmosférica, obtendo-se assim a evolução da concentração com o tempo. Foram realizados dois ensaios, o primeiro com o adsorvente sobre tela metálica, e o segundo com o adsorvente em recipiente de vidro, para as seguintes frações:

A - sílica gel britada (dimensão característica $d = 0,26$ mm)

B - diâmetro 1,2 mm

C - diâmetro 2,00 mm

D - diâmetro entre 2 e 4 mm

E - diâmetro 3,00 mm

A Fig. (5.1) mostra resultados equivalentes entre frações A e C no ensaio de cinética, possivelmente devido à obstrução de poros com partículas menores resultantes do processo de britagem. Testes com diferentes espessuras de camada, Fig. (5.2), evidenciaram um desempenho ligeiramente superior da fração C no final dos ensaios.

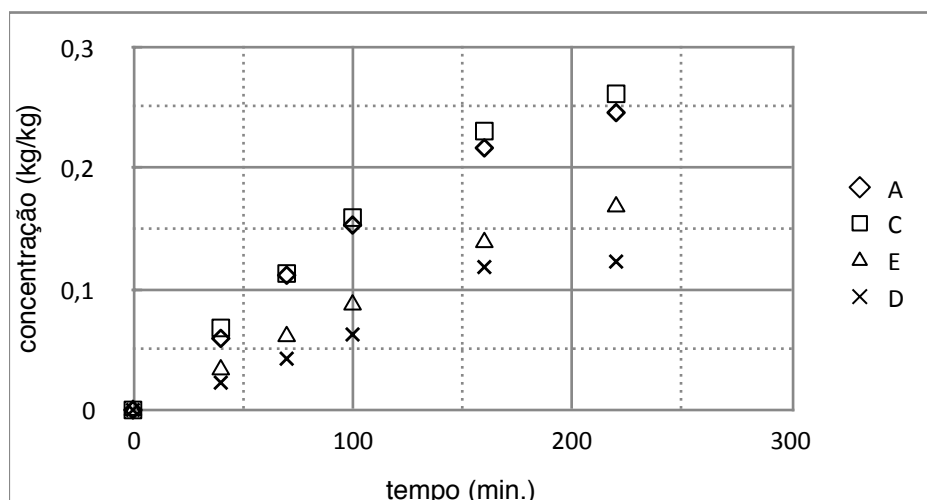


Figura 5.1 - Curva de adsorção para quatro frações de sílica gel.

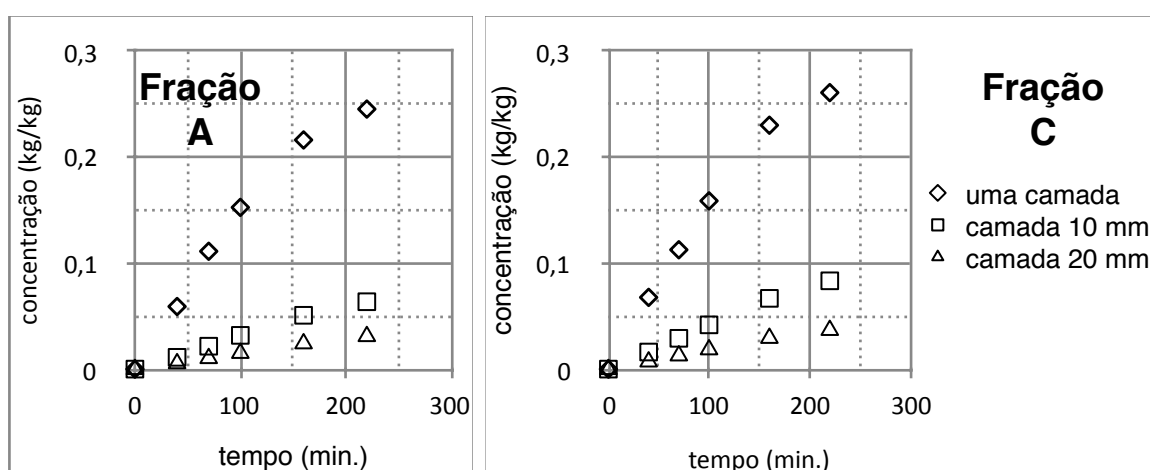


Figura 5.2 - Influência da espessura da amostra para frações A e C. Amostras em copos de vidro de 60 mm de altura.

Por outro lado, deve-se levar em consideração que as condições dos experimentos acima — realizados a pressão atmosférica, com temperatura e umidade não controladas — são muito diferentes do que as presentes no circuito do chiller. A presença de ar atenua dramaticamente o processo de adsorção (ARISTOV, 2009). Assim, considerou-se como resultados de especial interesse os registrados primeiros minutos do mesmo ensaio, quando foram observados os

valores de concentração de adsorvato mostrados na Fig. (5.3). Fica evidenciada a cinética mais rápida da fração A neste período, considerando-se uma camada de grãos.

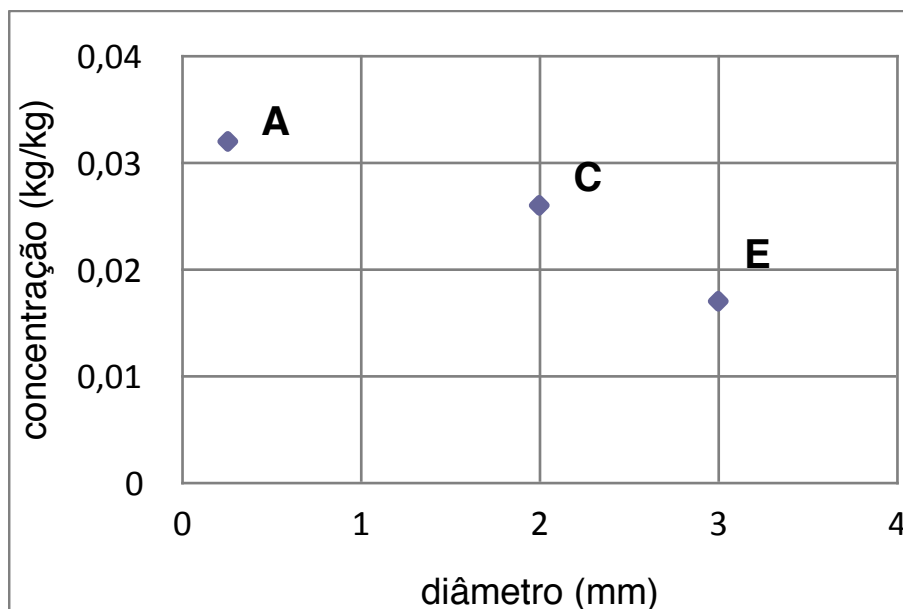


Figura 5.3 - Concentração de adsorvato em três frações de sílica gel em cinco minutos de teste de adsorção a pressão atmosférica

Porosidade

Porosidade (ε_p) é definida como a razão entre o volume total dos poros e o volume aparente do adsorvente. É uma grandeza medida em laboratório, a partir da pesagem de partículas secas em forno e posteriormente em condição de saturação. Os resultados são mostrados na Tab. (5.3), os quais corroboram a conclusão da seção anterior.

Tabela 5.3 - Porosidade das frações utilizadas no chiller experimental

fração	massa [g]			volume adsorvido [ml]		ε_p [—]
	inicial	saturação	diferença	V	Vo	
C	398,670	446,302	47,632	47,632	100	0,476
A	278,715	322,940	44,225	44,225	135	0,328

Permeabilidade

Permeabilidade (K_p) é definida como a constante de proporcionalidade na Lei de Darcy, a equação básica para se descrever a velocidade de um fluido em um meio poroso, relacionando-o proporcionalmente com o gradiente de pressão (ZHONG *et al.*, 1992):

$$\dot{V} = -\frac{K_p A}{\varepsilon_p \mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (5.1)$$

sendo a permeabilidade definida por:

$$K_p = \frac{4\varepsilon_p^3 r^2}{150(1-\varepsilon_p)^2} \quad (5.2)$$

A análise dimensional da equação acima mostra que a permeabilidade é relacionada fisicamente com a área transversal dos poros (FANCHI, 2000). A permeabilidade é diretamente proporcional ao tamanho das partículas, como mostra a Fig. (5.4).

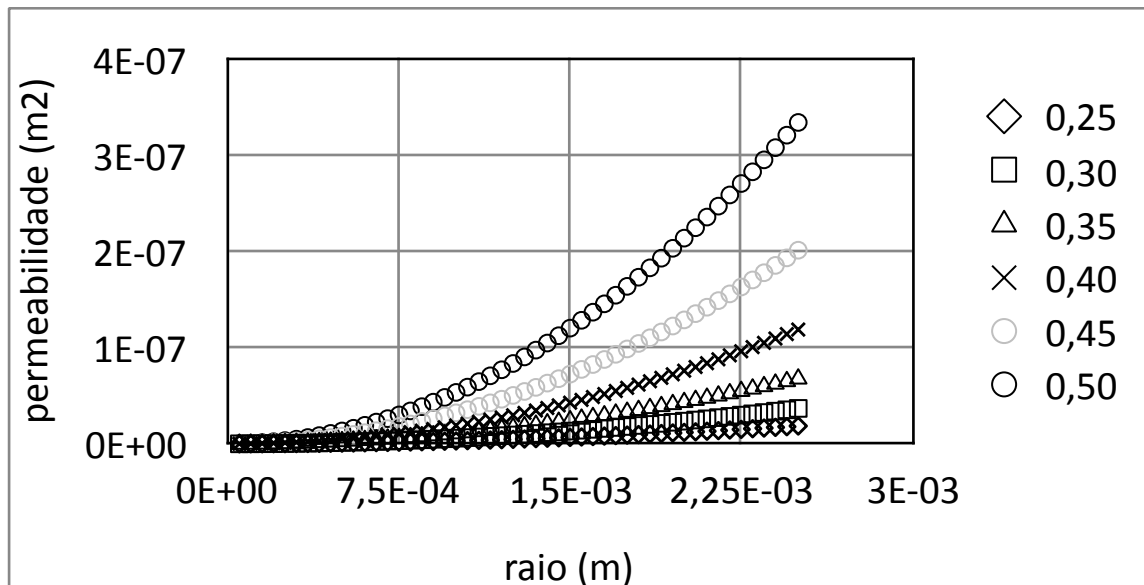


Figura 5.4 - Permeabilidade em função do raio da partícula para valores de porosidade no intervalo de interesse (0,25 a 0,50).

Considerando-se os valores de porosidade relacionados às duas frações de sílica gel aqui consideradas, e aplicando a Eq. (5.2) resultam:

- para a fração A, $K_p = 3,39 \times 10^{-11}$
- para a fração C, $K_p = 1,05 \times 10^{-8}$

5.2.3 - Análise do fluxo de fluido secundário no evaporador

A análise do fluxo de fluido secundário tem por objetivo a parametrização do evaporador. Em agosto de 2015 foram realizados ensaios com o chiller experimental com fluido refrigerante estacionário no evaporador e sem fluxo de fluido secundário. Os resultados estão expressos na Tab. (5.4) em termos de diferenças de temperatura máximas obtidas ao longo de cada processo de evaporação, definidas por:

$$\Delta T = \Delta T_{ev}|_{\max} \quad (5.3)$$

No período de dezembro de 2015 a fevereiro de 2016, foram realizados os ensaios com um novo evaporador equipado com bomba de circulação de fluido refrigerante e fluxo de fluido secundário, descrito no Capítulo III. De maneira análoga, para entre entrada e saída do filme de fluido refrigerante que irriga a serpentina de fluido secundário

$$\Delta T_{(1)}|_{\max} = (T_{(1)e} - T_{(1)s})|_{\max} \quad (5.4)$$

E entre entrada e saída do fluido secundário

$$\Delta T_{(2)}|_{\max} = (T_{(2)e} - T_{(2)s})|_{\max} \quad (5.5)$$

Tabela 5.4 - Diferenças de temperatura obtidas experimentalmente sem fluxo de fluido secundário.

tempo de dessorção/adsorção [min.]	$\Delta T_{evl_{max}}$ [K]
leito saturado	-13,1
leito saturado	-8,3
60/60	-11,3
60/60	-13,9
40/40	-12,5
40/40	-12,8
30/30	-6,0
30/30	-9,3
20/20	-10,4
15/15	-4,5
15/15	-5,5

Os dados da configuração sem fluxo de fluido secundário permitem correlacionar a duração do processo de adsorção/evaporação com a diferença de temperatura obtida no evaporador (Fig. 5.5). É visível como a adequação à cinética de adsorção do sistema conduz a maiores potenciais de troca térmica no evaporador, o que levou à decisão de fixar a duração da adsorção em 50 minutos para os ciclos operacionais (b).

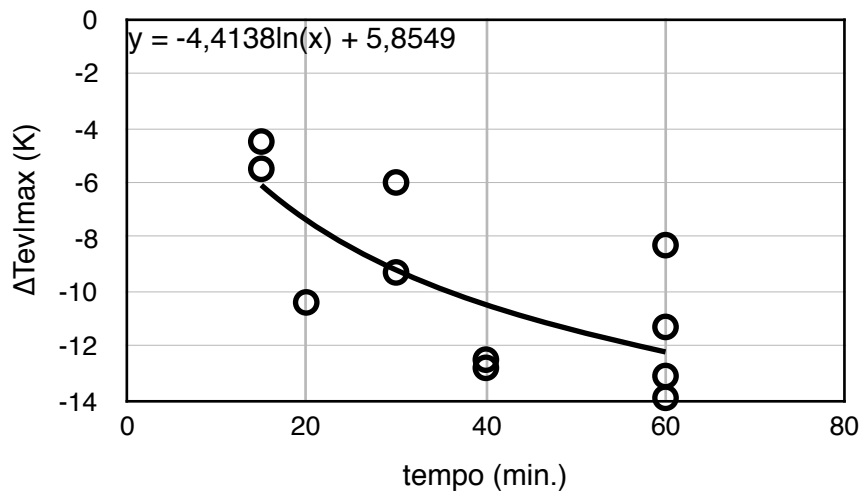


Figura 5.5 - Diferenças máximas de temperatura obtidas no evaporador ao longo de diferentes durações do processo de adsorção/evaporação

Por outro lado, os dados da configuração com fluxo de fluido secundário possibilitam estabelecer uma correlação entre o fluxo mássico de fluido secundário e a diferença de temperatura obtida entre entrada e saída desse fluido do evaporador, como mostra a Fig. 5.6.

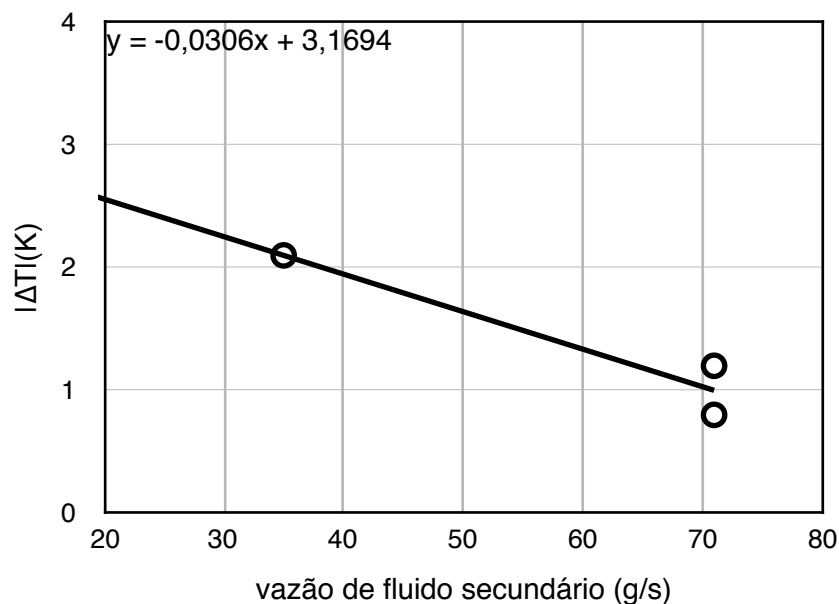


Figura 5.6 - Correlação da vazão de fluido secundário com o módulo da diferença de sua temperatura entre entrada e saída do evaporador

Considerando o efeito do aquecimento do filme de fluido refrigerante entre entrada e saída da serpentina como desprezível, a capacidade instantânea do evaporador pode ser expressa por:

$$\dot{Q}_{ev} = Cp \dot{m}_2 \Delta T_2 - \dot{E}_b \quad (5.6)$$

como também por:

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_1 \cdot L \quad (5.7)$$

e ainda:

$$\dot{Q}_{ev} = UA \cdot DTML \quad (5.8)$$

sendo:

$$DTML = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad (5.9)$$

Com os demais valores experimentais, obtém-se os resultados expressos na Tab. (5.5), com a capacidade calculada pela Eq. (5.7). A capacidade máxima é de 346 W.

Tabela 5.5 - Parametrização térmica do evaporador

$\Delta T_{1 _{\max}}$ [K]	$\Delta T_{2 _{\max}}$ [K]	$\dot{m}_2$ (kg/s)	capacidade máxima do evaporador [W]	fluxo mássico máximo [g/s]	DTML [K]	UA [kJ/K]
2,9	1,2	0,071	346	0,14	1,9	179,5
2,0	1,2	0,071	346	0,14	1,6	220,8
2,2	0,8	0,071	227	0,09	1,4	163,9
2,9	0,8	0,071	227	0,09	1,6	139,1
3,7	2,1	0,035	297	0,12	2,8	105,0

5.2.4 Ensaios de leito saturado

Os ensaios de leito saturado objetivam determinar a maior massa de fluido dessorvido a partir de uma condição de saturação do leito adsorativo, resultado de ciclos longos, complementando assim as informações obtidas com ciclos curtos, que constam da Tab. (8.3).

Em agosto de 2015 o ensaio de leito saturado foi realizado com 117 horas de adsorção, obtendo-se em um período de dessorção de 3 horas a quantidade de 759 g dessorvida a partir de 2,1 kg sílica gel C, ou seja, aproximadamente igual ao limite de saturação obtido nos ensaios de cinética. A curva de dessorção obtida denota que independentemente da concentração inicial de adsorvato, seria inútil estabelecer um tempo de adsorção superior a 80 minutos. Ensaios complementares foram realizados em condições de preparação semelhantes, mas com tempos menores de adsorção.

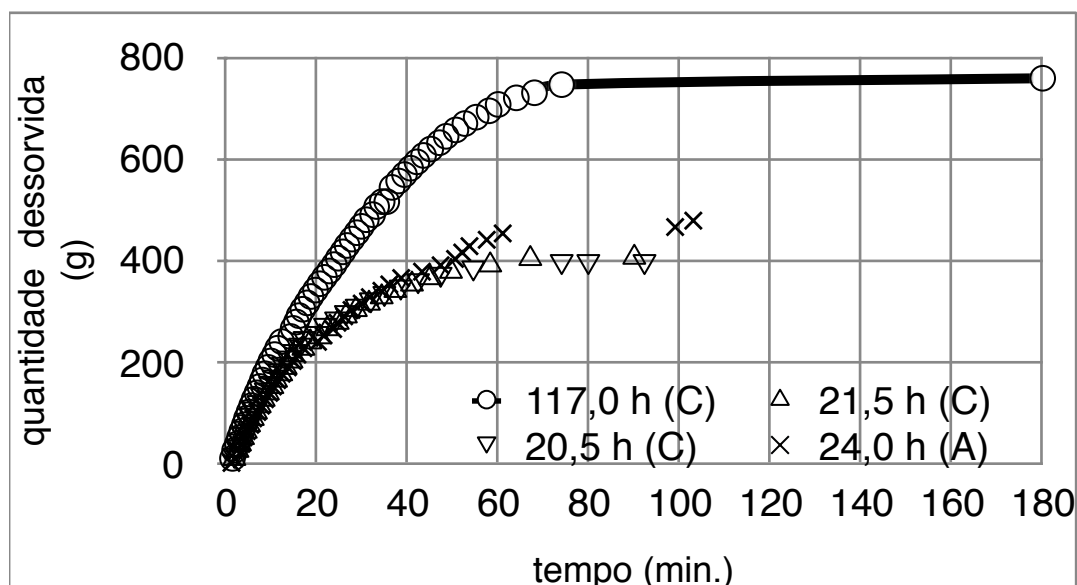


Figura 5.7 - Quantidade dessorvida após tempos variados de adsorção longa para adsorventes de frações (A) e (C)

A quantidade dessorvida mostra-se fortemente dependente da duração do processo anterior de adsorção, conseqüentemente também da concentração inicial de adsorvato; por outro lado, o tamanho do grânulo de adsorvente não interfere significativamente na quantidade de fluido dessorvida.

5.2.5 - Ciclos operacionais

Os ensaios descritos nas seções anteriores e dados publicados na literatura conduziram a uma padronização de tempos para os ciclos operacionais, ou seja, aqueles considerados adequados ao funcionamento do aparato como um chiller efetivo, com a seguinte distribuição: 50' de adsorção/evaporação, 20' para aquecimento do reator e dessorção/condensação, e 10' para resfriamento do reator.

O ciclo experimental completo utilizado para validação do modelo numérico é mostrado nas Fig. (5.8) e (5.9), para pressões e temperaturas respectivamente. Notam-se diferenças de temperatura variáveis ao longo do ciclo nos três termopares instalados no reator adsorvivo. A partir de 50' o reator recebe água quente do reservatório, o que provoca aumentos em temperatura e pressão, de

início seguindo a isóstera, ou seja, a concentração constante. Quando a pressão de condensação é atingida, ocorre a dessorção e a condensação. Ao final de 20' o reator é arrefecido até atingir uma máxima diferença de pressão em relação ao evaporador, enquanto a quantidade de fluido condensado é medida no vaso graduado e transferida ao evaporador.

No início da adsorção/evaporação as mudanças de temperatura e pressão são particularmente rápidas. Enquanto a diferença de pressão entre reator e evaporador é relativamente alta, um elevado fluxo de vapor pode ser esperado. Após o primeiro minuto, a diferença de temperatura se reduz rapidamente, até níveis mantidos durante os 50 minutos de adsorção, quando o ciclo completo é encerrado aos 130', e o sistema está pronto para nova dessorção.

A Fig. (5.10) mostra os perfis de pressões e temperaturas medidos em 14 ciclos operacionais completos para as frações de adsorvente (A) e (C). J u n t o aos perfis de pressão estão assinaladas as massas de fluido condensadas, em geral menores com a sílica gel britada (A). Pode-se notar picos irregulares de pressão nos experimentos realizados em 7.12 e 10.12.2015, devidos ao manuseio de válvulas para escoamento do condensado do vaso graduado até o evaporador. Também são visíveis as diferenças de temperatura em três pontos do reator — denominados na legenda da Fig. (5.10) como *inf*, *sup* e *med* —, como foi discutido na seção 3.1.2.

É importante notar que o nível de temperatura necessário para dessorção em todos os ciclos operacionais, atingindo no máximo 80 °C, é plenamente compatível com a temperatura obtida em coletores solares planos de baixo custo, ou a partir do calor residual a baixa temperatura de diversos processos industriais comuns, tais como tingimento de tecidos, limpeza de componentes metálicos e pasteurização de alimentos.

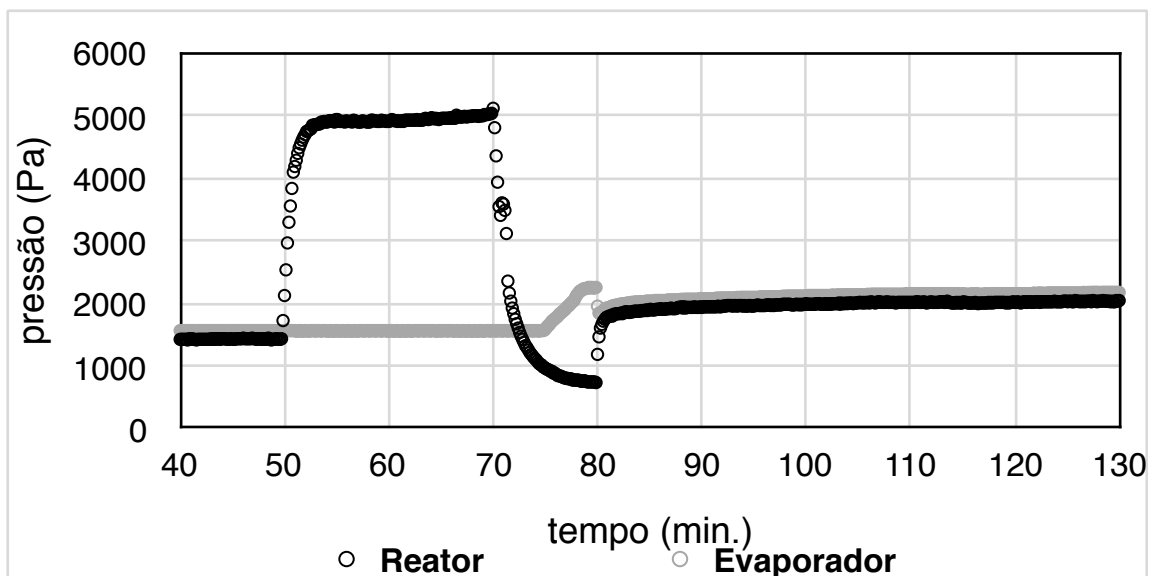


Figura 5.8 - Diagrama pressões x tempo em experimento realizado em 11.12.2015.

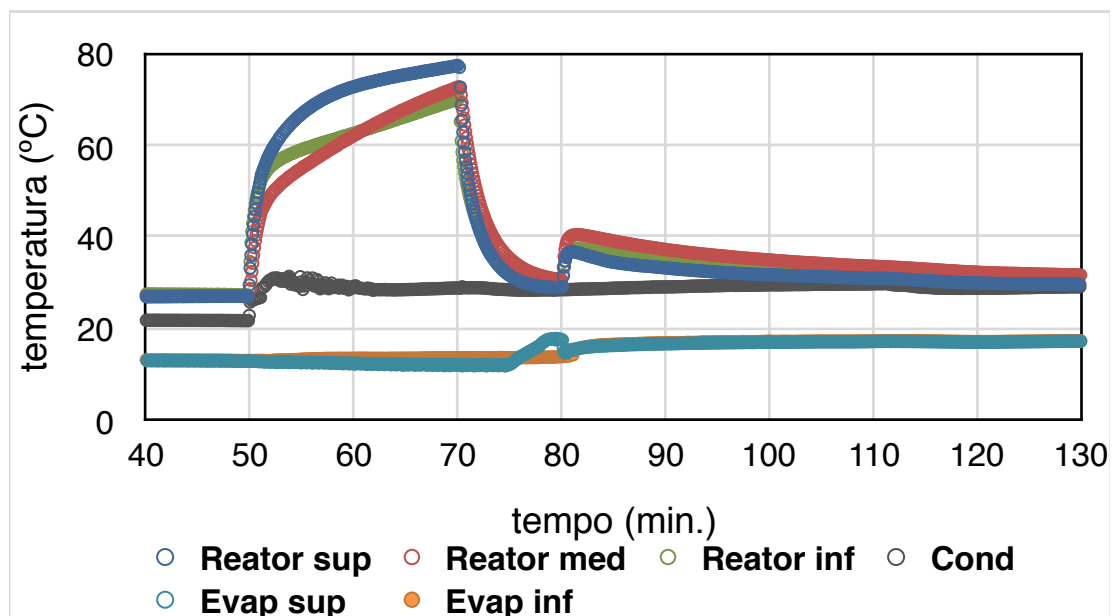


Figura 5.9 - Diagrama temperatura x tempo em experimento realizado em 11.12.2015, com temperatura da fonte quente de 80,2 °C.

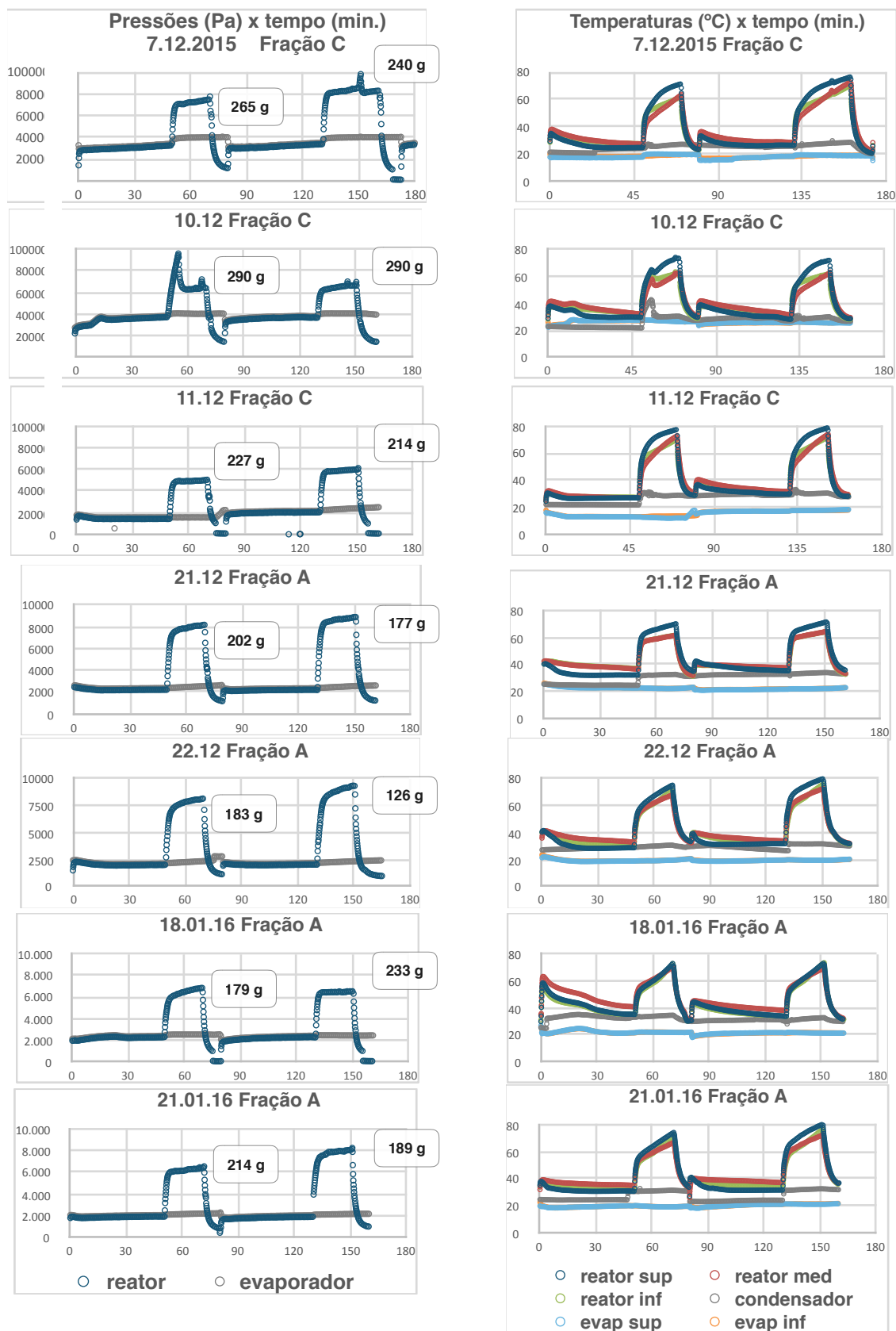


Figura 5.10 - Perfis de pressões e temperaturas do protótipo em quatorze ciclos experimentais completos com duas frações de adsorvente e quantidades condensadas em cada ciclo.

5.3 PRESSÃO INICIAL E ADSORÇÃO

A Fig. 5.11 mostra que a diferença de pressão entre evaporador e reator ao início do processo de adsorção para os experimentos realizados no período 7-22.12.15 apresenta um grau de correlação $R^2 = 0,60$ com a variação de capacidade adsortiva em cada ciclo, calculada de acordo com Dubinin-Astakhov, por meio de uma curva linear. Essa correlação mostra que o processo de resfriamento do reator adsortivo, e consequente redução de pressão, é importante para a circulação de fluido refrigerante, e portanto para o desempenho do sistema. As moléculas de água em fase gasosa no evaporador fluem para o reator devido a uma diferença de pressão, por isto a redução de pressão no reator é importante. Esta conclusão somente é válida para temperaturas de evaporação altas (15 a 20 °C); a baixas temperaturas de evaporação a diferença de pressão entre os dois componentes fica limitada pelas propriedades do fluido refrigerante. Por exemplo, água evapora a 5 °C a 870 Pa, assim a essa condição de temperatura a diferença inicial de pressão é necessariamente baixa.

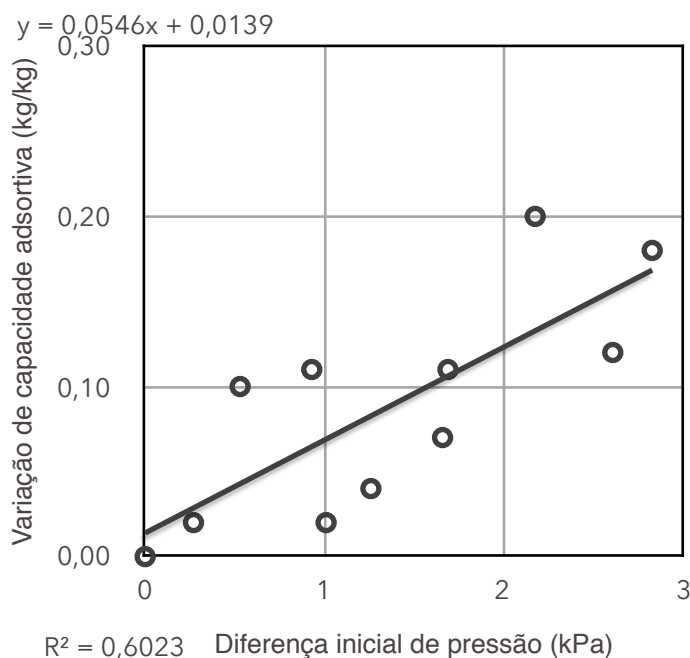


Figura 5.11 - Diferença inicial de pressão e a variação de capacidade adsortiva em um ciclo

5.4 RESULTADOS DO MODELO NUMÉRICO

O ciclo 1-2-3-4-1' calculado pelo modelo para o experimento de 11.12.2015 com a fração C para as condições especificadas na seção (4.9) é mostrado na Fig. (5.12), com as isósteras de concentração máxima e mínima. O ponto 1 corresponde ao início de aquecimento do reator contendo 0,21 kg/kg de adsorvente a 1,37 kPa; e o ponto 2, ao início de condensação a 4,24 kPa. Enquanto isso o reator continua sendo aquecido pela fonte quente a 80 °C até a isóstera de 0,09 kg/kg, quando o leito adsortivo é resfriado com água fria até atingir a pressão de saturação no evaporador, 1,6 kPa, estabelecendo um novo ponto inicial 1' para o próximo ciclo.

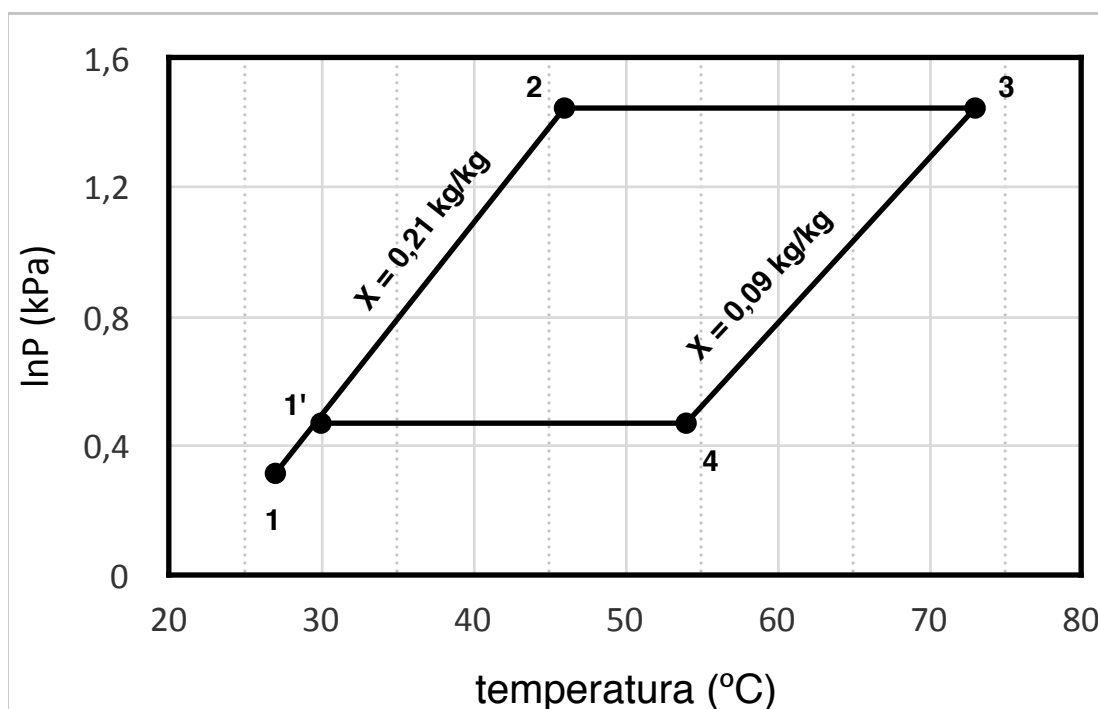


Figura 5.12 - Diagrama de Clapeyron para o resultado do modelo referente ao ciclo 1 de 11.12.2015, sílica gel fração C

A inclusão da difusão de massa no modelo numérico resultou em menor variação de concentração em relação ao resultado de abordagens que, de maneira simplificada, calculam a concentração do grão pela equação de estado. A Fig. (5.13) ilustra a aplicação do modelo considerando os dados experimentais obtidos em 11.12.2015 com a sílica gel original (C).

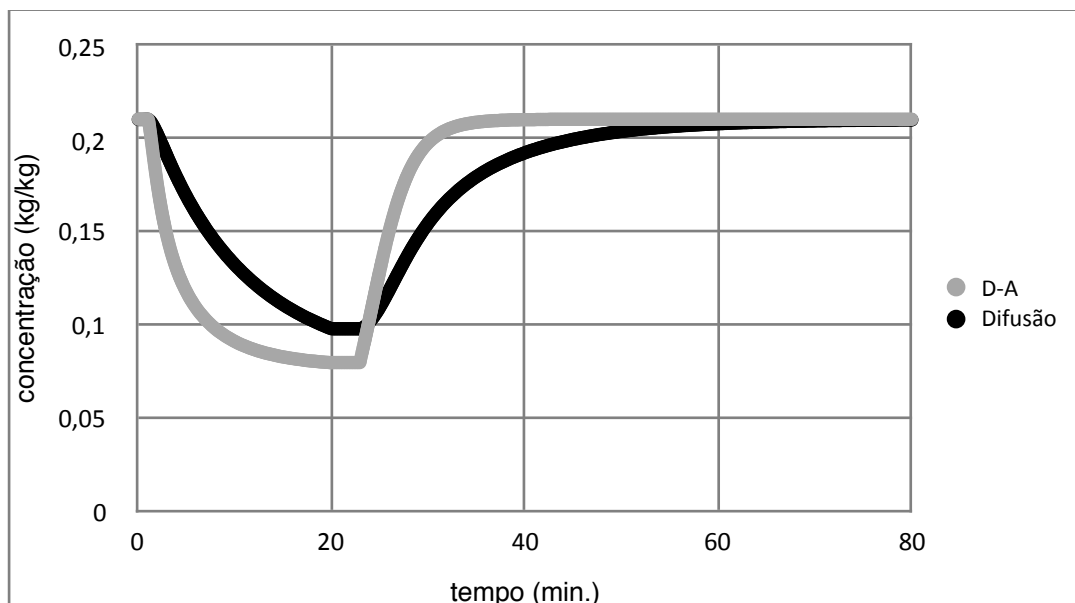


Figura 5.13 - Concentração de adsorvato no grânulo de adsorvente calculada pela equação de estado Dubinin-Astakhov ("D-A"), e pela abordagem do modelo numérico, considerando difusão de massa ("Difusão")

A difusão de massa no interior do grão de adsorvente é, portanto, uma consideração importante, conduzindo ao final da dessorção a uma concentração mínima de adsorvato maior do que a calculada pela equação de estado, portanto a uma menor quantidade de massa de fluido refrigerante no ciclo, ou seja, a uma menor potência de refrigeração.

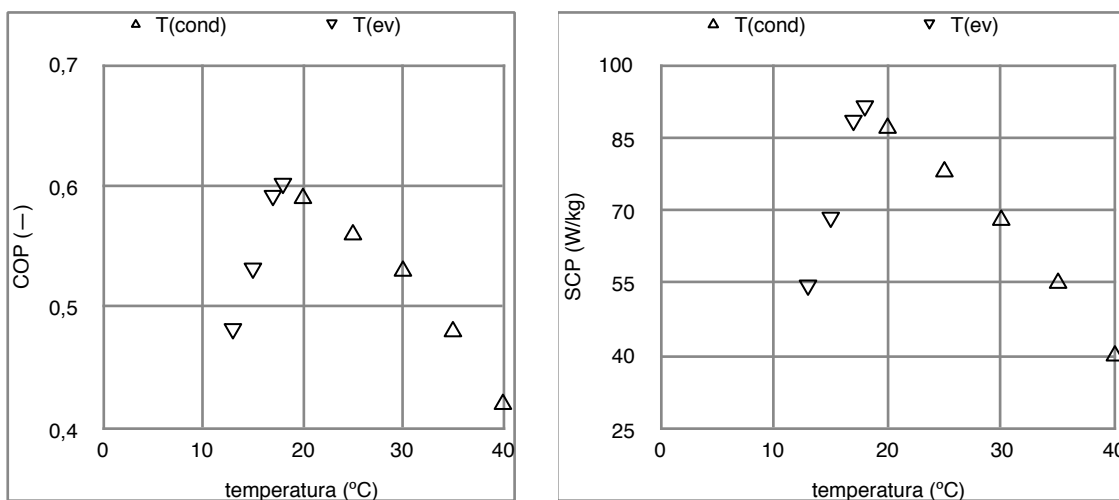
A influência de diferentes combinações de tempos em cada ciclo também foi explorada com o uso do modelo numérico, resultando os dados da Tab. (5.6). À guisa de simplificação, o modelo incorpora o tempo de resfriamento do leito ao de evaporação. Conclui-se que o tempo de condensação deveria ser maior do que o atual, aumentando-se de 20' para 40', e o de evaporação poderia ser

correspondentemente menor, para uma máxima potência de refrigeração em um ciclo 40' x 40'. Já a potência específica de refrigeração SCP aumenta com o decréscimo do tempo de evaporação e aumento do tempo de condensação.

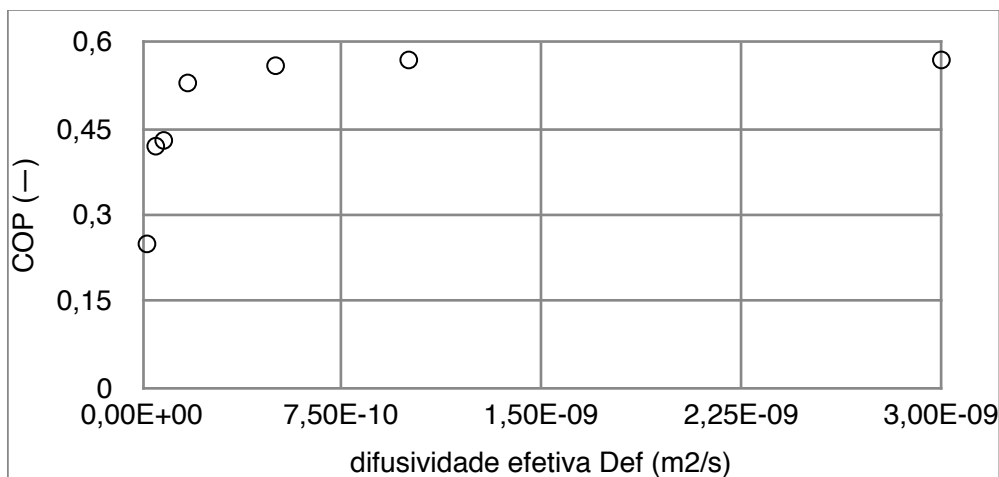
Tabela 5.6 - Duração de processos de condensação e evaporação e seus efeitos calculados pelo modelo nas concentrações inicial e final $X(i)$ e $X(f)$, na massa de fluido refrigerante dessorvida e adsorvida em cada ciclo, e na potência específica

<i>d= 2 mm D_{ef}= 1.7E-10 Tempo total 80 min</i>					tempos [min.]	
X(i)	X(f)	m_{des} [g]	m_{ads}[g]	SCP [W/kg]	condensação	evaporação
0,21	0,21	236	235	68	20	60
0,21	0,209	253	251	79	25	55
0,21	0,209	263	261	91	30	50
0,21	0,208	269	266	104	35	45
0,21	0,208	273	267	118	40	40
0,21	0,207	275	265	135	45	35
0,21	0,206	276	261	155	50	30
0,21	0,195	277	251	180	55	25
Tempo total 60 min						
0,21	0,209	164	162	55	10	50
0,21	0,209	209	206	79	15	45
0,21	0,208	227	223	93	18	42
0,21	0,207	236	231	101	20	40
Tempo total 40 min						
0,21	0,208	87	84	39	5	35
0,21	0,207	138	132	70	8	32
0,21	0,205	164	154	90	10	30
0,21	0,199	209	189	134	15	25

A Fig. (5.14) mostra como COP e SCP variam acentuadamente com as temperaturas de condensação e de evaporação, mais fortemente com esta última.



A relação entre a difusividade efetiva e COP é mostrada na Fig (5.15). Valores de difusividade efetiva superiores a 10^{-9} tornam o fenômeno de transferência de massa rápido demais para influenciar o coeficiente de desempenho.



Há um amplo intervalo de temperatura da fonte quente em que resulta um máximo valor de COP, como mostra a Fig. (5.16). Isto mostra a compatibilidade do chiller a adsorção sílica gel-água com coletores solares planos de baixo custo, que podem fornecer água quente a temperaturas de 70 °C a 80 °C. Já o indicador

SCP aumenta sempre com o aumento da temperatura da fonte quente, pois não é função do calor sensível para aquecimento do leito adsorativo como o COP.

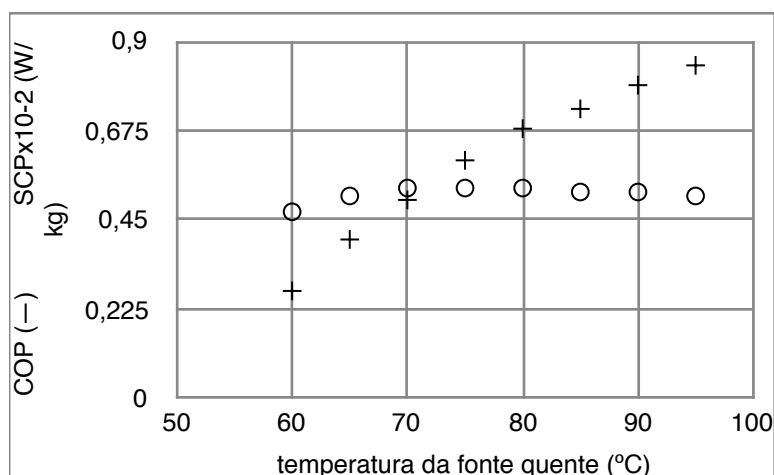


Figura 5.16 - Resultados do modelo para a relação entre COP (o), SCP (+) com área de aletas e temperatura do fluido secundário no reator.

O emprego de partículas de menor diâmetro é vantajoso para COP e SCP, como mostra a Fig. (5.17), mantidas as propriedades físicas do adsorvente. Entretanto, partículas de sílica gel com diâmetros menores do que 0,5 mm não resultam em melhorias significativas para esses parâmetros.

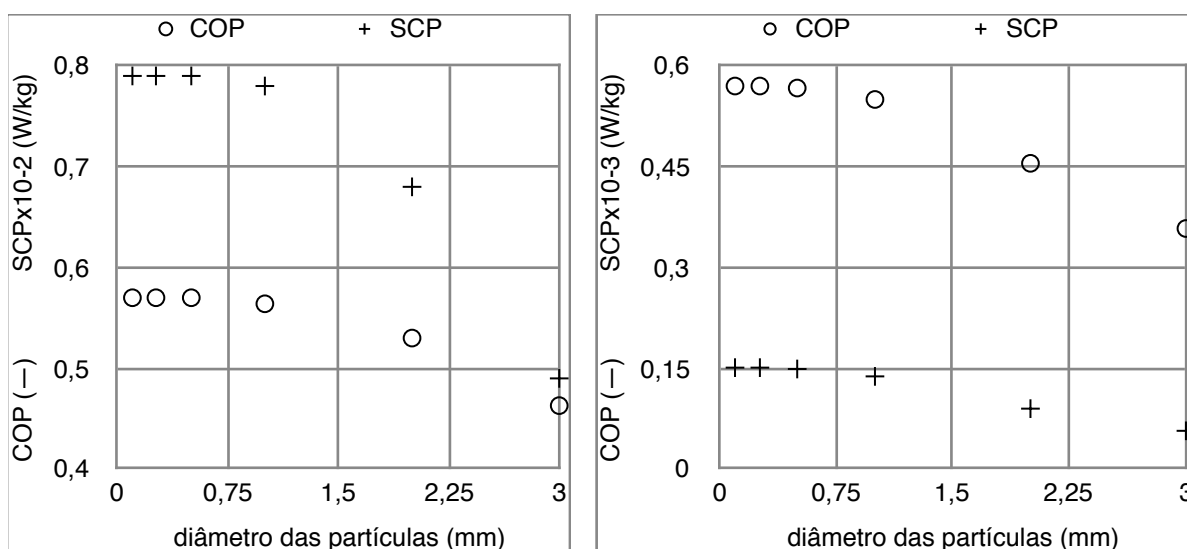


Figura 5.17 - Resultados do modelo para a relação entre COP (o), SCP (+) e o diâmetro das partículas para ciclos de 80' total x 20' condensação (esquerda) e 40' total x 10' condensação (direita).

5.5 DESEMPENHO COMPARADO COM RESULTADOS PUBLICADOS

Wang et al. (2009) compara dados de literatura obtidos experimentalmente para o desempenho de sistemas de adsorção. As referências para o par adsorativo sílica gel-água nesse artigo são de autoria de Eun *et al.*, 2000 e Wang *et al.* 2005. Restuccia *et al.* (2004) e Chakraborty *et al.* (2014), que relatam indicadores de desempenho expressos na Fig. (5.18), juntamente com os deste trabalho.

Os valores obtidos pelo modelo numérico representativo do chiller experimental desenvolvido para este estudo são, portanto, comparáveis ou melhores aos níveis obtidos com o mesmo par adsorativo nos artigos referenciados.

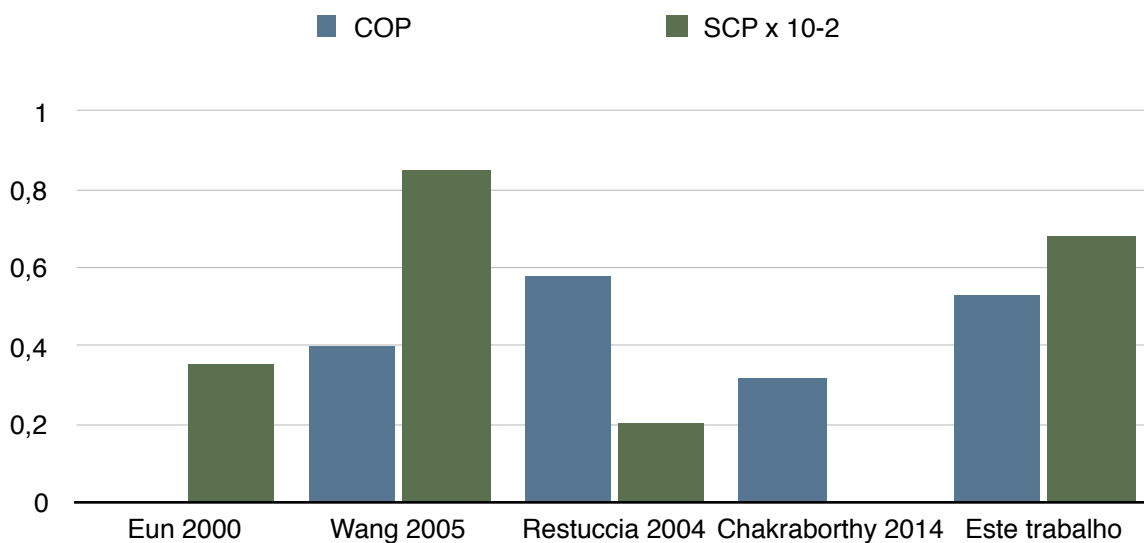


Figura 5.18 - Indicadores de desempenho de chillers experimentais com o par adsorativo sílica gel-água publicados em literatura e deste trabalho

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

- O desenvolvimento experimental do presente trabalho atingiu o estado da arte em termos de valores de coeficiente de desempenho (COP) e potência específica de refrigeração (SCP) para o par adsorativo sílica gel em grãos soltos e água, graças à evolução tecnológica incorporada aos componentes desenvolvidos para o chiller experimental.
- O nível ótimo de temperatura da fonte quente para funcionamento do chiller experimental a adsorção é de 70 °C a 80 °C. Esse intervalo de temperaturas pode ser atingido com coletores solares planos de baixo custo, ou com calor residual disponível a partir de processos industriais, ou ainda com calor dissipado por motores de combustão interna.
- O modelo numérico traz originalidades não encontradas em literatura:
 - Difusão mássica como parâmetro para caracterização do ciclo
 - Calor específico da fase adsorvida
- O modelo numérico é representativo dos fenômenos de transferência de calor e massa considerados. O coeficiente de difusão identificado com o ajuste do modelo em relação aos dados experimentais é coerente com valores encontrados em literatura.
- A fração sílica gel britada de diâmetro 0,26 mm apresentou COP de 0,51 e SCP de 58 W/kg, respectivamente 4 % e 15 % menores do que com sílica gel de diâmetro 2 mm, devido à redução da porosidade durante o processo de britagem.
- De acordo com o modelo numérico, o uso de sílica gel em grânulos de tamanho equivalente ao da britada, porém com demais especificações semelhantes à original, e mantidas as demais condições, resultaria em COP = 0,58 e SCP = 76 W/kg.

- Ciclos de 40 minutos de duração (a metade da atual) e sílica gel em grânulos de diâmetro 0,5 mm podem elevar a potência específica a 150 W/kg.
- A diferença de pressão entre evaporador e reator no início da adsorção é importante para um melhor desempenho do sistema, especialmente a temperaturas de evaporação mais elevadas.
- O desenvolvimento experimental resultou em um aparato versátil, abrindo múltiplas perspectivas de futuras contribuições para o estado da técnica, quais sejam:
 - Melhoria dos níveis atuais de desempenho do reator adsorativo com a otimização de:
 - Relação comprimento/diâmetro do trocador de calor;
 - Relação área de aletas/massa de adsorvente;
 - Configuração do tubo aletado;
 - Resistência térmica de contato entre metal e adsorvente, por exemplo, por meio de leito polidisperso; e
 - Diâmetro das partículas de adsorvente.
 - Avaliação de outras frações e técnicas de deposição de adsorvente para verificação mais extensiva de possíveis variações de desempenho;
 - Otimização da duração do ciclo para máximo coeficiente de desempenho ou máxima densidade de potência;
 - Estudo mais pormenorizado do fenômeno da difusão no leito adsorativo;
 - Análise da variação de massa do trocador de calor do reator e do evaporador durante a adsorção/evaporação;
 - Análise comparativa com outros pares adsorativos adequados à climatização por adsorção e de baixo impacto ambiental, tal como carvão ativado-etanol;
 - Configuração birreator para ciclo pseudocontínuo;
 - Inclusão de dispositivo de expansão entre condensador e evaporador; e
 - Acoplamento de sistema de aquecimento de água solar com coletores planos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADSORPTION. In: Encyclopædia Britannica. Disponível em: <http://academic-eb-britannica.ez15.periodicos.capes.gov.br/EBchecked/topic/6565/adsorption> Acesso em: 17 abr. 2016.

ADSORPTION CHILLER. In: Encyclopædia Britannica. Disponível em: <http://academic-eb-britannica.ez15.periodicos.capes.gov.br/EBchecked/topic/1981793/adsorption-chiller>. Acesso em 10 abr. 2016.

AL MERS, A., AZZABAKH, A., MIMET, A., EL KALKHA, H. Optimal design study of cylindrical finned reactor for solar adsorption cooling machine working with activated carbon–ammonia pair. Applied Thermal Engineering 26, 2006, p.1866–1875.

ALAM, K.C.A., Design aspects of adsorption refrigeration systems, Ph.D. Thesis, Tokyo, University of Agriculture and Technology, Japan, 2001.

AMORIM, J.A. (LES/UFPB) Estudo teórico e experimental do calor específico e da cinética de sorção em um reator fixo. Tese de doutorado, PPGEM, UFPB, João Pessoa, 2012.

AQSOA Catalog. Disponível em: <http://www.aaasaveenergy.com/products/001/temperature/index.html>. Acesso em: 30.10.2015.

ARISTOV, Y.I., TOKAREV, M.M., CACCIOLA, G., RESTUCCIA, G., “Selective Water Sorbents for Multiple Applications. 1. CaCl₂ Confined in Mesopores of Silica Gel: Sorption Properties”, Reaction Kinetics & Catalysis Letters, 1996, v. 59, n. 2, p. 325-333.

ARISTOV, Yu.I. Novel Materials for Adsorptive Heat Pumping and Storage: Screening and Nanotailoring of Sorption Properties. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, v. 40, No. 13, p. 1242–1251.

ARISTOV, Yu.I. Optimal adsorbent for adsorptive heat transformers: dynamic considerations. *International Journal of Refrigeration* n. 32, p. 675–686, 2009.

ARISTOV, Yu.I. Optimization of Adsorption Dynamics in Adsorptive Heat Transformers: Experiment and Modeling. Lecture at the VIII Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, Minsk, Belarus, 12–15 setembro, 2011.

ARISTOV, Yu.I., GLAZNEV, I.S., GIRNIK, I.S. Optimization of adsorption dynamics in adsorptive chillers: Loose grains configuration. *Energy*, 2012, v. 46, p. 484-492.

BERDJAA, M., ABBADA, B., YAHIA, F., BOUZEFOURA, F., OUALIA, M. Design and realization of a solar adsorption refrigeration machine powered by solar energy. *Energy Procedia*, 2014, v. 48, p. 1226 – 1235.

BRANDON, B., BAILLY, A., MEUNIER, F. Thermodynamic apparatus for cooling and heating by adsorption on a solid adsorbent and process for using the same. U.S. Pat. 4548046. Assignee: CNRS. 1984, 1985.

CHAKRABORTY, A., SAHA, B.B., ARISTOV, Yu.I. Dynamic behaviors of adsorption chiller: Effects of the silica gel grain size and layers. *Energy* n. 78, p. 304-312, 2014.

CHANG, W.S., WANG, C.C., SHIEH, C.C. Design and performance of a solar-powered heating and cooling system using silica gel/water adsorption chiller. *Applied Thermal Engineering*, 2009, v. 29, n. 10, p. 2100-2105.

BRITES, G.J.V.N. Desenvolvimento e otimização de um sistema de refrigeração solar por adsorção. Doctoral thesis. Coimbra, Portugal: Universidade de Coimbra, 2013. Disponível em: <https://eg.sib.uc.pt/handle/10316/21792>.

CHEN C.J., WANG R.Z, WANG L.W., LU Z.S. Studies On Cycle Characteristics and Application Of Split Heat Pipe Adsorption Ice Maker, Energy Conversion and Management, 2007, v. 48, n. 4, p. 1106-1112

CONNOLLY, G. C., MILLER, E.B. Refrigeration process and adsorbents therefor. U.S. Pat. 1947381 A. 1930,1934.

DABROWSKI, A. Advances in Colloid and Interface Science 93, 2001, p. 147.

DAßLER I., MITTELBACH W. Solar Cooling With Adsorption Chillers. Energy Procedia, 2012, v. 30, p. 921-929.

DEMIR, H., MOBEDI, M., SEMRA, Ü. A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, v. 12, p. 2381–2403

DIENG, A.O., WANG, R.Z. Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air- conditioning purposes and recent developments in solar technology. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2001, v. 5, p. 313–342.

DUBININ, M. M., ASTAKHOV, V. A. Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure: In Molecular Sieve Zeolites-II, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 69-85.

DUBININ, M.M., ASTAKHOV, B.A. Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1971, v. 20, n. 1, p. 3–7.

DUBININ, M. M., RADUSHKEVICH, L.V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 1947, v. 55, p. 331–337.

EUN, T.H., SONG, H.K., HAN, J.H., LEE, K.H., KIM, J.N. Enhancement of heat and mass transfer in silica-expanded graphite composite blocks for adsorption heat pumps. Part II. Cooling system using the composite blocks. Int J Refrig. v. 23, p. 74–81, 2000.

FANCHI, J. R. Integrated flow modeling. Elsevier, Amsterdam 2000. 288 p.

FRAZZICA, A., VASTA, S., RESTUCCIA, G., CACCIOLA, G. Design and construction of a solar cooling system for residential applications based on an adsorption chiller prototype. Proc. of the International Congress of Refrigeration. Prague, 2011.

GIBBS, J. W. Collected Works of J.W. Gibbs, Longmans and Green, New York, 1928.

GONG, L.X., WANG, R. Z., XIA, Z.Z., CHEN, C.J. Adsorption Equilibrium of Water on a Composite Adsorbent Employing Lithium Chloride in Silica Gel. J. Chem. Eng. Data, 2010, v. 55, n. 8, p. 2920-2923.

GONG, L.X., WANG, R. Z., XIA, Z.Z., CHEN, C.J. Design and performance prediction of a new generation adsorption chiller using composite adsorbent. Energy Conversion and Management, 2011, n. 52, p. 2345–2350.

GOYAL, P., BAREDAR, P., MITTAL, A., SIDDIQUI, A.R. Adsorption refrigeration technology – An overview of theory and its solar energy applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 53, p.1389–1410, 2016.

GRENIER, Ph., GUILLEMINOT, J.J., MEUNIER, F., PONS, M. Solar powered solid adsorption cold store. Journal of Solar Energy Engineering 1988;110(3):192–7.

GUILLEMINOT, J.J., MEUNIER, F., MESCHLER, B. Étude des cycles intermittents à adsorption solide pour la refrigeration solaire. *Revue Physique Appliquée*, 1980, v.15, p. 441.

GUILLEMINOT, J.J., MEUNIER, F., PAKLEZA, J. Heat and mass transfer in a non-isothermal solid adsorbent reactor: a uniform pressure - non-uniform temperature case. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1987. v. 30, n. 8, p. 1595-1606.

GURGEL, J.M., KLÜPPEL, R.P. (LES/UFPB) Simulação numérica de um sistema de refrigeração por adsorção. IV Encontro Brasileiro de Ciências Térmicas-ABCM, p. 561-563, Rio de Janeiro, 1992.

GURGEL, J.M., KLÜPPEL, R.P. (LES/UFPB) Thermal conductivity of hydrated silica-gel. *The Chemical Engineering Journal*, 1996, n. 61, p. 133-138.

GURGEL, J.M., ANDRADE FILHO, L.S.A., COUTO, P.P.S. (LES/UFPB) Apparent diffusivity of water in silica gel and NaX zeolite pellets. *High Temperatures-High Pressures*, v. 33, p. 435-439, 2001.

GURGEL, J.M., ANDRADE FILHO, L.S.A., GRENIER, Ph., MEUNIER, F. (LES/UFPB) Thermal diffusivity and adsorption kinetics of silica-gel/water. *Adsorption* n. 7, p. 211-219, 2001.

HATSOPOULOS, G. N. *Principles of General Thermodynamics*. Wiley, New York, 1965. p. 183.

HILDBRAND, C., DIND, Ph., PONS, M., BUCHTER, F., A new solar powered adsorption refrigerator with high performance. *Solar Energy*, 2004, v. 77, p. 311–318.

HOLMAN, J.P. *Transferência de Calor*. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1983, p. 123.

IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Fifth Assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. UNEP/WMO, 2014.

IPCC. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Working Group III contribution to the Fifth Assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. UNEP/WMO, 2014.

IPCC/TEAP Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues Related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons. Prepared by Working Group I and III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, and the Technology and Economic Assessment Panel. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York NY, USA, 488 p., 2005.

JAKOB U., MITTELBACH W. Development And Investigation Of A Compact Silica Gel/Water Adsorption Chiller Integrated In Solar Cooling Systems. VII Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, Minsk, Belarus, 8–11 Setembro, 2008.

LANGMUIR, I. J. Am. Chem. Soc., 1918, v. 40, p. 1461.

LEITE, A.P.F., DAGUENET, M. (LES/UFPB) Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration. Energy Conversion & Management, 2000, v. 41, p. 1625-1647.

LI, G., HWANG, Y., RADERMACHER, R. Experimental investigation on energy and exergy performance of adsorption cold storage for space cooling application. International Journal of Refrigeration, 2014, n. 44, p. 23-35.

LISBÔA, R.M.M., ESPÍNOLA JR., J., GURGEL, J.M. (LES/UFPB) Caracterização térmica de um resfriador de água por adsorção. CONEM 2002 - II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, João Pessoa, 12 a 16 de agosto de 2002.

LIU, Y.L., WANG, R.Z., XIA, Z.Z. Experimental performance of a silica gel-water adsorption chiller. Applied Thermal Engineering, 2005, v. 25, n. 2-3, p. 359-375.

LU, Z.S., WANG, R.Z., XIA, Z.Z., WU, Q.B., SUN, Y.M., CHEN, Z.Y. An analysis of the performance of a novel solar silica gel–water adsorption air conditioning. Applied Thermal Engineering, v. 31, n. 17–18, p. 3636–42, 2011.

LU, Z.S., WANG, L.W., WANG, R.Z. Experimental Analysis Of An Adsorption Refrigerator With Mass And Heat-Pipe Heat Recovery Process. Energy Conversion and Management, 2012, v. 53, n.1, p. 291-297.

LU, Z.S., WANG, R.Z., XIA, Z.Z., LU, X.R., YANG, C.B., MA, Y.C., MA, G.B. Study of a novel solar adsorption cooling system and a solar absorption cooling system with new CPC collectors, Renewable Energy, 2013, v. 50, p. 299-306.

LUO H.L., WANG R.Z., DAI Y.J., WU J.Y., SHEN J.M., ZHANG B.B. An Efficient Solar-Powered Adsorption Chiller And Its Application In Low-Temperature Grain Storage, Solar Energy, 2007, v. 81, n. 5, p. 607-613

MAREK, R. Einfluß thermokapillarer konvektion und inerte gas beim blasensieden in unterkühlter Flüssigkeit, Ph.D. thesis, Technical University of Munich, 1996.

MAREK, R. e STRAUBB, J. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. International Journal of Heat and Mass Transfer, n. 44, p. 39-53, 2001.

MAX-NEEF, M. A. Human Scale Development: conception, application and further reflections. The Apex Press, New York, 1991.

MEUNIER, F. Refrigerating and heating apparatus using a solid sorbent. U.S. Pat. 5477705. Proprietária: Elf Aquitaine. 1994, 1995.

MEUNIER, F. After 35 years Adsorption Heat Pumps R&D: What Perspectives? Palestra apresentada por ocasião dos 40 anos do Laboratório de Energia Solar da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, dezembro de 2013.

MEUNIER F., MISCHLER B., GUILLEMINOT J.J., SIMONOT P., On the use of Zeolite 13X-H₂O Intermittent Cycle for Application to Solar Climatization of Building, SUN II, 1979, v. 1.

MEUNIER, F., MUGNIER, D. La Climatisation Solaire. Dunod. Paris, 2013, 244 p.

MILLER, E. B., The development of silica gel refrigeration, refrigerating engineering. American Society of Refrigerating Engineers, 1929, v. 17(4), p. 103-108.

MITRA, S., OH, S.T., SAHA, B.B., DUTTA, P., SRINIVASAN, K. Simulation study of the adsorption dynamics of cylindrical silica gel particles. Heat Trans. Res. n. 46, p.123–140, 2015.

MORADI, O. Thermodynamics of Interfaces, Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases. Dr. Juan Carlos Moreno Piraján (Ed.), 2011, p. 212.

MURADOV, D., SHADIEV, O. Experimental Investigation of the Operation of an Intermittent Solar Refrigerator. Proc. All Union Conf. on Utilisation of Solar Energy (em russo) VNIIT, Moscou, 1969.

MYERS, A. L. Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials. AIChE Journal, 2002. Vol. 48, N. 1, p. 145.

NARUSAWA, U., SPRINGER, G.S. Measurements of evaporation rates of water, Journal of Coll. Interf. Sci. v. 50, n. 2, p. 392-395, 1975.

NIAZMAND, H., TALEBIAN, H., MAHDAVIKHAH, M. Bed geometrical specifications effects on the performance of silica/water adsorption chillers. *Int. J. Refrigeration* n. 35, p. 2261– 2274, 2012.

NGUYEN, C., DO, D.D.. The Dubinin–Radushkevich Equation and the Underlying Microscopic Adsorption Description. *Carbon*, 2001. v. 39, p. 1327.

NI, C.C. e SAN, J.Y. Measurement of apparent solid-side mass diffusivity of a water vapor–silica gel system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n. 45, p. 1839–1847, 2002.

OLIVEIRA, R.G. Avaliação de um Sistema de Refrigeração por Adsorção para Produção de Gelo, Operando Diferentes Tipos de Ciclo com Baixas Temperaturas de Geração. Tese de Doutorado. UNICAMP, 2004. 185p.

PAEYE, G., MEUNIER, F. Device for the continuous production of heat and cold. U.S. Pat. 4765395. Proprietária: Jeumont-Schneider Corporation. 1986, 1988.

POLANYI, M. *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, 1914. v. 16. p. 1012.

POLANYI, M. "The Potential Theory of Adsorption". *Science*, 1963. v. 141 n. 3585, p. 1010–013.

PONS, M. e GUILLEMINOT, J.J. Design of and Experimental Solar-Powered, Solid-Adsorption Ice Maker. *Transactions of the ASME Journal of Solar Energy Engineering*, 1986. v. 108, n.4, p. 332-337.

PONS, M., GRENIER, Ph. Experimental data on a solar-powered ice maker using activated carbon and methanol adsorption pair. *J Sol Energy Engineering*, v. 109, n. 4, p. 303–10, 1987.

RADERMACHER, R., LEE, H., LING, J., AUTE, V., HWANG, Y. Outlook on the future: refrigeration, heating, ventilation & air conditioning technologies. Apresentado ao Institute of Refrigeration, Reino Unido (www.ior.org). University of Newcastle, 1º de outubro de 2015.

RAHMAN A.F.M.M., UEDA Y., AKISAWA A., MIYAZAKI T., SAHA, B.B. Design and Performance of an Innovative Four-Bed, Three-Stage Adsorption Cycle. *Energies*, 2013, n. 6, p. 1365-1384.

RESTUCCIA, G. Thermally Driven Adsorption Heat Pumps: Recent Advancements And Future Technical Challenges. Apresentação durante o Seminário Problématiques Scientifiques Et Technologiques Dans Les Procédés Frigorifiques Et Thermiques À Sorption. Paris, 7/2/2014. Acesso em http://www.sft.asso.fr/Local/sft/dir/user-3775/documents/actes/journeessft/JSFT_2014_2_7/Restuccia_plen_2.pdf em 4.02.2015.

RESTUCCIA, G., FRENI, A., VASTA, S., ARISTOV, Yu. Selective water sorbent for solid sorption chiller: experimental results and modelling. *Int J Refrig.* v. 27 n. 3, p. 284–293, 2004.

REZK, A.R.M. Theoretical And Experimental Investigation of Silica Gel/Water Adsorption Refrigeration Systems. Ph.D. Thesis. School of Mechanical Engineering, College of Engineering and Physical Science. University of Birmingham, Julho de 2012.

RIFFEL, D.B. (LES/UFPB) Estudo teórico e experimental da dinâmica e da otimização de refrigeradores térmicos por adsorção. Tese de doutorado, PPGEM, UFPB, João Pessoa, 2008.

RIFFEL, D.B., WITTSTADT, U., SCHMIDT, F.P., NÚÑEZ, T., BELO, F.A., LEITE, A.P.F., ZIEGLER, F. (LES/UFPB) Transient modeling of an adsorber using finned-tube heat exchanger. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010. v. 53 , p. 1473-1482.

ROBÈRT K.-H. et al. Strategic Sustainable Development - Selection, Design and Synergies of Applied Tools. *Journal of Cleaner Production*, 2002. v. 10. p. 197–214.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons, New York, 1984. 433 p.

SAHA, B.B., BOLEMAN, E.C., KASHIWAGI, T. Experimental investigation of silica gel- water adsorption refrigeration cycle — the influence of operating conditions on cooling output and COP. *ASHRAE Transactions*, n. 101, p. 425–31, 1995.

SAHA, B.B., AKISAWA, A., KASHIWAGI, T. Solar/waste heat driven two-stage adsorption chiller: the prototype. *Renewable Energy*, 2001, v. 23, n. 1, p. 93–101.

SAHA, B.B., KOYAMA S, NG, K.C., HAMAMOTO Y., AKISAWA A., KASHIWAGI T. Study on a dual-mode, multi-stage, multi-bed regenerative adsorption chiller. *Renewable Energy*, 2006. v. 31, n. 13, p. 2076–90.

SAHA, B.B., EL-SHARKAWY, I.I., CHAKRABORTY, A., KOYAMA, S. Study on an activated carbon fibereethanol adsorption chiller: Part I system description and modelling. *International Journal of Refrigeration*, 2007. v. 30, p. 86-95

SAMAN, W., KRAUSE, M., VAJEN, K. Solar cooling technologies: current status and recent developments. In: *Proceedings of 42nd ANZSES Conference Solar 2004*, Perth, Australia, 2004.

SAN, J.Y., NI, C.C., HSU, S.H. Validity of solid-side mass diffusivity in simulation of water vapor adsorbed by silica gel in packed beds. *Int. J. Therm. Sci.* n. 41, p. 41-49, 2002.

SHARAFIAN, A., BAHRAMI, M. Adsorbate uptake and mass diffusivity of working pairs in adsorption cooling systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n. 59, p. 262-271, 2013.

SHMROUKH, A.N., ALI, A.H.H., ABEL-RAHMAN, A.K. Adsorption Refrigeration Working Pairs: The State-of-the-Art in the Application. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* vol. 7, n. 11, 2013.

SCHWAMBERGER V., GLÜCK C., JOSHI C., SCHMIDT F. P. A Novel Adsorption Cycle with Advanced Heat Recovery For High Efficiency Air-Cooled Adsorption Chillers. *Proc. of the International Congress of Refrigeration. IIR, Praha*, 2011.

SHI, B., ELSAYED, A., AL-DADAH, S. MAHMOUD, R.K. CFD Simulation of Honeycomb Adsorption Bed for Automotive Cooling System *Proceedings of the International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow Prague, Czech Republic*, 11-12 de agosto, 2014.

SUMATHY, K, LI, Z. Experiments with solar-powered adsorption ice-maker. *Renewable Energy* v. 16, n. 1- 4, p. 704–7, 1999.

TAMAINOT-TELTO, Z., CRITOPH, R.E. Adsorption Refrigerator Using Monolithic Carbon Ammonia Pair. *Int. J. Refrig.*, 1997. v. 20, n. 2, p. 146-155.

TAN, Y.K., FENG, Y., CUI, N. Study of solar powered adsorption icemaker. *ACTA Energiae Solaris Sinica* v. 13, n. 3, p. 255–8, 1992.

TCHERNEV, D.I. Sorption System for Low-Grade (Solar) Heat Utilization. U.S. Pat. 4034569. 1974-1977.

TCHERNEV, D.I. Solar Refrigeration. U.S. Pat. 4584842. 1979, 1986.

TCHERNEV, D.I. Heat pump energized by low-grade heat source. U.S. Pat. 4637218. 1985, 1987.

TCHERNEV, D.I. Solar Energy Application of Natural Zeolites. Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use, Pergamon Press, London, 1978.

UYUN A.S., MIYAZAKI T., UEDA Y., AKISAWA, A. High performance cascading adsorption refrigeration cycle with internal heat recovery driven by a low grade heat source temperature. *Energies*, n. 2. p.1170-91, 2009.

VIEIRA, H. M. (LES/UFPB) Estudo experimental e teórico de um resfriador de água por adsorção usando energia solar. Tese de doutorado, PPGEM, UFPB, João Pessoa, 2013.

VIEIRA, H.M., VODIANITSKAIA, P.J., SANTOS, J., GURGEL, J.M. (LES/UFPB) Adsorption kinetics analysis of water on silica gel in two configurations of tubular reactors. IIR, Proceedings of the 24th International Congress of Refrigeration. IIR, Yokohama, 2015.

VODIANITSKAIA, P., KLÜPPEL, R.P. (LES/UFPB) Geladeira Solar de Adsorção. Anais do III Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, 1984.

WANG D., ZHANG J., TIAN X., LIU D., SUMATHY K. Progress in silica gel–water adsorption refrigeration technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 30, p. 101, 2014.

WANG, D.C., WU, J.Y., XIA, Z.Z., ZHAI, H., WANG R.Z., DOU, W.D. Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part II. Experimental study. *Int J Refrig.* v. 28, n. 7, p. 1084–91, 2005.

WANG, L.W., WANG, R.Z., XIA, Z.Z., WU, J.Y. Studies On Heat Pipe Type Adsorption Ice Maker For Fishing Boats. *International Journal of Refrigeration*, 2008. v. 31, n. 6, p. 989-997.

WANG, L.W., WANG, R.Z., OLIVEIRA R.G. A Review on Adsorption Working Pairs for Refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 3, April, p. 518-534, 2009.

WANG K., WU J.Y., WANG R.Z., WANG L.W. Effective Thermal Conductivity Of Expanded Graphite-CaCl₂ Composite Adsorbent For Chemical Adsorption Chillers. *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 13 -14, p. 1902-1912, 2006.

WANG, R.Z., XIA, Z.Z., WANG, L.W., LU, Z.S., LI, S.L., LI, T.X., WU, J.Y., HE, S. Heat Transfer Design In Adsorption Refrigeration Systems For Efficient Use of Low-Grade Thermal Energy, *Energy*, v. 36, n. 9, p. 5425-5439, 2011.

WANG, R.Z. Adsorption Refrigeration Technology: Theory and Application. John Wiley & Sons Inc., March 2014.

WORLD BANK GROUP. Turn down the heat: confronting the new climate normal. Preparado pelo Potsdam Institute for Climate Impact Research and Climate Analytics. 2014.

ZHONG, G.M., MEUNIER, F. HUBERSON, S., CHALFEN, J.B. Pressurization of a single-component gas in an adsorption column. *Chemical Engineering Science*, 1992. v. 47, n. 3, p. 543-55.

ANEXO

FLUXOGRAMA DO MODELO NUMÉRICO

