



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo comparativo de técnicas de captação de vapor para sistemas de refrigeração a vácuo

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Autor

Rui Miguel da Cunha Santos

Orientadores

Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar

Professor Doutor José Manuel Baranda M. da Silva Ribeiro

Júri

Presidente Professor Doutor José Joaquim da Costa
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogal Engenheira Cátia Vanessa de Matos Augusto
Aluna de Doutoramento da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



**Redutor Lda.,
Projectos, Estudos e Engenharia**

Coimbra, Julho de 2010

“A sabedoria não vem automaticamente com a idade.

Nada vem, excepto rugas.

É verdade, alguns vinhos melhoram com o tempo, mas apenas se as uvas eram boas em primeiro lugar”.

Abigail Van Buren

Aos meus pais.

Agradecimentos

Pretendo agradecer exaustivamente aos demais intervenientes neste projecto, os quais constituíram suporte precioso no decorrer do trabalho.

À Engenheira Cátia Augusto, por todo o tempo disponibilizado, e ao Professor Adélio Gaspar e Professor Baranda Ribeiro que, como meus orientadores, estiveram sempre disponíveis no apoio à delineação das tarefas e na discussão destas.

Pretendo também agradecer ao Professor José Costa, que foi crucial na discussão de alguns detalhes.

Aos meus pais, irmã, cunhado e tios, aos meus falecidos avós, e em especial à minha namorada, pelo tempo dispendido no imprescindível apoio que deram e me têm dado. São eles que me fazem lutar por aquilo em que acredito e, desse modo, não podia deixar de lhes agradecer.

Grato pela ajuda de todos,
o meu Obrigado!

Resumo

A refrigeração evaporativa a vácuo consiste numa técnica que, aliada ao facto de permitir a salvaguarda dos alimentos, viabiliza uma redução quer em tempo quer em consumos energéticos, contrastando com os refrigeradores actualmente comercializados.

Desse modo, o trabalho de investigação desenvolvido nesta tese tem como principal objectivo avaliar técnicas de captação de vapor de água decorrente do processo de refrigeração evaporativa, uma vez que este afecta a sua performance. As práticas estudadas resumem-se ao dimensionamento de um condensador de vapor por refrigeração a etanol, a implementação de módulos termoeléctricos para a sua condensação, e a avaliação da viabilidade de adsorção do vapor em sílica-gel, em condições de baixa pressão.

Do dimensionamento do condensador por refrigeração a etanol, foi possível concluir que este teria dimensões elevadas (2,5m) para a aplicação pretendida. No entanto, este equipamento pode ser utilizado em laboratório para ensaios experimentais do sistema de refrigeração a vácuo. Da análise da utilização de módulos termoeléctricos para a condensação de vapor, concluiu-se que este dispositivo, por si só, não é capaz de absorver todo o calor requerido, pelo que o conjunto de módulos conectados em série perspectivava-se uma boa solução. Contudo, tratando-se de uma alternativa que consumirá demasiada energia e com baixa eficácia térmica, foi demonstrada a não viabilidade desta técnica para a aplicação pretendida. A adsorção do vapor de água em sílica-gel evidencia viabilizar a sua aplicação nas condições de operação específicas. Sendo um dessecante bastante utilizado, constatam-se boas capacidades de adsorção nas condições requeridas. As propriedades termofísicas, de transporte de calor e de massa, influenciam a performance da adsorção, pelo que são apresentadas vias de selecção e optimização destas. De entre as técnicas estudadas, o baixo nível de regeneração afecto à sílica-gel, juntamente com outros parâmetros, torna-a a mais atractiva à captação do vapor em processos de refrigeração evaporativa.

Palavras-chave: Refrigeração, evaporação, vácuo, captação, condensação, adsorção;

Abstract

The vacuum evaporative cooling is a technique which, coupled with the advantage of enabling the preservation of foods, allows a reduction either in time or in energy consumption, in contrast to the currently marketed refrigerators.

The research work in this document is mainly intended to evaluate techniques to capture water vapor arising from the process of evaporative cooling, since this affects their performance. The practices studied are summarized in the design of a steam condenser using ethanol refrigeration, the implementation of thermoelectric modules in order to condensate the vapor, and assess the feasibility of vapor adsorption on silica gel, when under low pressure.

From the main objective to determine the minimum length of the condenser tube needed for vapor condensation, it was concluded that it had high dimensions (2,5m) for this purpose. However, this equipment can be used in laboratories for experimental tests of the vacuum cooling system. It was concluded that for the vapor condensation, a unique thermoelectric module is unable to absorb all the heat required, so the set of modules connected in series seemed to be a good solution. However, since it is a way that will consume too much energy with low thermal efficiency, was demonstrated that the feasibility of this technique is not for the intended application. The adsorption of water vapor in silica gel shows the feasibility of its application in specific operating conditions. Being a widely used desiccant, it showed good adsorption capacities at the needed conditions. The thermophysical properties, as the heat transport and mass, influence the performance of adsorption, so some suggestions are presented for selection and optimization of this adsorbent. Among the studied techniques, the low level of regeneration from silica gel, among other parameters, makes this technique the attractive one to capture the vapor from the evaporative cooling processes.

Keywords Cooling, evaporation, vacuum, uptake, condensation, adsorption;

Índice

| | |
|---|-----|
| Agradecimentos | iii |
| Resumo | iv |
| Abstract..... | v |
| Índice de Figuras | vii |
| Índice de Tabelas | ix |
| Simbologia..... | x |
| Acrónimos | xii |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Motivação e Objectivos | 1 |
| 1.2. Refrigeração evaporativa a vácuo | 1 |
| 1.3. Estrutura da dissertação | 6 |
| 2. Condensação de vapor | 7 |
| 2.1. Introdução | 7 |
| 2.2. Condensação de vapor por arrefecimento a etanol | 10 |
| 2.2.1. Dimensionamento | 10 |
| 2.2.2. Apresentação e discussão de resultados | 17 |
| 2.2.3. Notas conclusivas | 18 |
| 2.3. Condensação de vapor por módulos termoeléctricos..... | 19 |
| 2.3.1. Princípio de funcionamento..... | 19 |
| 2.3.2. Viabilidade técnico-económica | 21 |
| 2.3.3. Apresentação e discussão de resultados | 25 |
| 2.3.4. Notas conclusivas | 28 |
| 3. Adsorção de vapor em sílica-gel | 29 |
| 3.1. Fundamentos do processo de adsorção | 29 |
| 3.2. Efeito das condições de operação na capacidade de adsorção..... | 33 |
| 3.3. Influência da porosidade no processo de adsorção | 35 |
| 3.3.1. Efeito nas condições de operação | 35 |
| 3.3.2. Efeito na transferência de massa e de calor | 39 |
| 3.4. Nível de regeneração | 45 |
| 3.5. Aplicação à refrigeração evaporativa a vácuo | 47 |
| 4. Conclusão e trabalho futuro | 49 |
| Referências bibliográficas | 51 |
| Anexo A – Condensador de vapor por refrigeração a etanol | 56 |
| Anexo B – Módulos termoeléctricos..... | 58 |
| Anexo C – Adsorção de vapor em sílica-gel..... | 65 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Evolução temporal da pressão no interior da câmara de vácuo, em duas experiências sem recipiente contendo água | 4 |
| Figura 2. Evolução temporal da pressão no interior da câmara de vácuo e da temperatura da água contida no recipiente em diferentes experiências | 4 |
| Figura 3. Diagrama de fases da água..... | 5 |
| Figura 4. Ciclo de refrigeração convencional..... | 8 |
| Figura 5. Exemplo de módulos termoelétricos | 8 |
| Figura 6. Esquema de condensador de invólucro e um tubo, e evolução térmica dos fluidos ao longo do comprimento deste. | 12 |
| Figura 7. Esquemática das resistências individuais à transferência de calor..... | 13 |
| Figura 8. Condensador de vapor por refrigeração a etanol | 16 |
| Figura 9. Ilustração de um módulo termoelétrico convencional e detalhes das junções.. | 19 |
| Figura 10. Montagem das junções NP em série, termicamente em paralelo..... | 21 |
| Figura 11. Esquema da condensação do vapor de água no módulo Peltier..... | 22 |
| Figura 12. Curvas de performance do modelo INBC1-127.08 da <i>Watronix, Inc</i> | 24 |
| Figura 13. Ilustração dos módulos termoelétricos conectados em série..... | 25 |
| Figura 14. Evolução da eficácia térmica com Th para o módulo 127-2.0-1.15 (<i>standard</i>) da Tellurex | 27 |
| Figura 15. Quantidade de calor a dissipar para cada Th no módulo 127-2.0-1.15 (<i>standard</i>) da Tellurex. | 27 |
| Figura 16. Retenção das moléculas de água numa superfície adsorvente..... | 30 |
| Figura 17. Três tipos básicos de grupos silanóis em sílicas | 32 |
| Figura 18. Esquema dos grupos silanóis e moléculas de água adsorvidas fisicamente, por ligações de hidrogénio | 32 |
| Figura 19. Evolução da temperatura e pressão de equilíbrio para diferentes capacidades de adsorção da sílica gel | 34 |
| Figura 20. Diâmetro do poro em função do volume dos poros de diferentes tipos de sílica-gel..... | 36 |
| Figura 21. Quantidade adsorvida função da humidade relativa do vapor de água a 303K | 38 |
| Figura 22. Evolução temporal da temperatura média do leito | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 23. Representação típica da curva de avanço obtida para sílica-gel comercial e modificada..... | 42 |
| Figura 24. a) Curva isobárica (4,3kPa) de adsorção de leito de sílica gel e leitos compósitos com fracções de grafite de 14 e 33%; b) evolução da taxa de adsorção a 4,3kPa e 30°C para os mesmos leitos..... | 43 |
| Figura 25. Ilustração das peças metálicas estudadas para melhorar a condutividade térmica | 45 |
| Figura 26. Taxa de dessorção em função da temperatura de regeneração (sílica microporosa) | 47 |
| Figura 27. Excerto da ficha técnica da bomba de recirculação seleccionada..... | 56 |
| Figura 28. Curvas de Performance a $T_h=50^\circ\text{C}$ para o modelo C2-55-2812 | 58 |
| Figura 29. Tipos de Isotermas de adsorção | 65 |
| Figura 30. Tipos de histereses de adsorção | 66 |
| Figura 31. Demonstração clássica de adsorção e dessorção nos poros | 66 |

Índice de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades do fluido a condensar | 11 |
| Tabela 2. Propriedades do fluido refrigerante | 12 |
| Tabela 3. Resultados obtidos para cada uma das temperaturas de etanol consideradas à entrada do tubo..... | 17 |
| Tabela 4. Resumo dos resultados obtidos num circuito de módulos em electricamente em série | 25 |
| Tabela 5. Comparação do calor absorvido mediante variação na temperatura do lado quente do módulo TE-127-2.0-1.15 (<i>standard</i>) da Tellurex..... | 26 |
| Tabela 6. Propriedades físicas de três tipos de sílica-gel estudados..... | 45 |
| Tabela 7. Propriedades termofísicas do etanol em diversas situações..... | 57 |
| Tabela 8. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos <i>standards</i> da Tellurex Corporation..... | 59 |
| Tabela 9. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos <i>standards</i> da TE technology Inc. | 60 |
| Tabela 10. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos de alta performance da TE technology Inc. | 61 |
| Tabela 11. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos <i>standards</i> da Ferrotec Corporation..... | 62 |
| Tabela 12. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos de alta potência da Ferrotec Corporation..... | 63 |
| Tabela 13. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos de <i>standards</i> da Custom Thermoelectric, Inc. | 64 |

Simbologia

ΔT_{lm} - Média logarítmica da diferença de temperaturas à entrada e saída do condensador

ΔT_m - Diferença média de temperatura

g - Aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m/s}^2$)

ρ - Massa volúmica (kg/m^3)

ρ_L - Massa específica do fluido condensado (kg/m^3)

ρ_v - Massa específica do vapor (kg/m^3)

μ - Viscosidade dinâmica do fluido (kg/(m.s))

μ_L - Viscosidade do fluido condensado (Ns/m^2)

μ_w - Viscosidade junto à parede do tubo (kg/(m.s))

λ - Calor latente de vaporização (J/kg)

A - Área de transferência de calor (m^2)

C_p - Calor específico do fluido (J/(kg.K))

C - Constante de dimensionamento (função do fluido no interior do tubo do condensador)

d_{ext} - Diâmetro externo do tubo do condensador (m)

d_{int} - Diâmetro interno do tubo do condensador (m)

h_{ext} - Coeficiente de transferência de calor do fluido exterior ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

h_{ext_d} - Coeficiente de sujidade do fluido exterior ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

h_{int} - Coeficiente de transferência de calor do fluido interior ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

h_{int_d} - Coeficiente de sujidade do fluido interior ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

k_L - Condutividade térmica do fluido condensado ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

k_f - Condutividade térmica do fluido ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

k_w - Condutividade térmica do material da parede do tubo ($\text{W/m}^2\text{°C}$)

L - Comprimento do tubo do condensador (m)

Nu - Número de Nusselt

Q - Quantidade de calor transferido por unidade de tempo (W)

Re - Número de Reynolds

t_1 - Temperatura de entrada de etanol no condensador ($^{\circ}\text{C}$)

T_1 - Temperatura de entrada de vapor no condensador ($^{\circ}\text{C}$)

t_2 - Temperatura de saída de etanol no condensador ($^{\circ}\text{C}$)

T₂ - Temperatura de saída de vapor no condensador (°C)

T_{médiaetanol} - Temperatura média do etanol (°C)

T_{wext} - Temperatura da parede externa do tubo do condensador (°C)

T_{sat} - Temperatura de saturação (°C)

u - Velocidade de fluxo (m/s)

U - Coeficiente global de transferência de calor (W/m²°C)

U_{ext} - Coeficiente global baseado na área exterior do tubo do condensador (W/m²°C)

ΔT_{máx} - Diferencial máximo de temperaturas, entre superfície quente e superfície fria do módulo termoelectrico.

ΔT - Diferencial de temperaturas, entre superfície quente e superfície fria do módulo termoelectrico.

ρ_e - Resistividade eléctrica (Ω.m)

η - Eficácia térmica do módulo termoelectrico (%)

I - Intensidade de corrente (A)

I_{máx} - Intensidade máxima do módulo termoelectrico (A)

l - Comprimento (m)

Q_{jc} - Quantidade de calor gerado por efeito de Joule na superfície fria do módulo termoelectrico (W)

Q_{jh} - Quantidade de calor gerado por efeito de Joule na superfície quente do módulo termoelectrico (W)

Q_{jn} - Quantidade de calor gerado por efeito de Joule no semiconductor do tipo N (W)

Q_{jp} - Quantidade de calor gerado por efeito de Joule no semiconductor do tipo P (W)

Q_c - Quantidade de calor absorvido na superfície fria do módulo termoelectrico (W)

Q_h - Quantidade de calor removido na superfície quente do módulo termoelectrico (W)

R - Resistência eléctrica (Ω)

T_{amb} - Temperatura ambiente (°C)

T_c - Temperatura da superfície fria do módulo termoelectrico (°C)

T_h - Temperatura da superfície quente do módulo termoelectrico (°C)

V - Tensão eléctrica (V)

$P(T_s)$ - Pressão de saturação do vapor, à temperatura da sílica-gel (Pa)

$P(T_v)$ - Pressão de saturação do vapor, à temperatura do vapor (Pa)

x - Capacidade de adsorção ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sílica-gel}}$)

$x_0, k \text{ e } n$ - Constantes derivadas de ajuste do modelo de Dubinin-Astakhov

Acrónimos

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

DC – *Direct Current*

EES – *Engineering Equation Solver*

NIST – *National Institute of Standards and Technology* (“Livro de Química na Web”)

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Objectivos

Esta dissertação é inserida no projecto *Refriway – SuperCooling*, protocolo celebrado entre a FCTUC e a empresa Redutor Lda., com o objectivo de desenvolver e otimizar um equipamento doméstico de refrigeração rápida de produtos alimentares.

Os processos de refrigeração e congelamento são fruto da necessidade Humana, no que respeita a, essencialmente, garantir a segurança de produtos alimentares. No entanto, são actualmente caracterizados pelo seu extenso período de operação e pelos seus consumos energéticos. Assim sendo, a refrigeração evaporativa a vácuo consiste numa técnica que, aliada ao facto de permitir a salvaguarda dos alimentos, viabiliza uma redução quer em tempo quer em consumos energéticos.

O presente trabalho apresenta uma contribuição desenvolvida no estudo de diversas técnicas de captação de vapor de água, o qual é gerado no processo de refrigeração evaporativa a vácuo e constitui o principal inconveniente deste. A influência da evaporação, a baixas pressões, nas condições de refrigeração pretendidas no produto, apontam à captação deste. Deste modo, foi estabelecida uma matriz de trabalho específica, pelo que a presente tese tem como principal objectivo analisar três diferentes vias utilizadas para o efeito:

- Dimensionamento de um condensador de vapor por refrigeração a etanol, para a captação de vapor de água a baixa pressão;
- Implementação de módulos termoeléctricos;
- Avaliação da viabilidade de utilização de sílica-gel na adsorção de vapor de água.

1.2. Refrigeração evaporativa a vácuo

A refrigeração evaporativa resulta da remoção acelerada de calor, por evaporação, associada à redução da temperatura de saturação da água do produto a refrigerar. Esta técnica tem vindo a ser estudada essencialmente para aplicações na indústria alimentar, para a refrigeração de alimentos como frutos (morangos e melões),

vegetais (alface, cogumelos, brócolos, espinafres, cenouras, etc.), produtos de panificação (pães, bolos, tortas de carne, biscoitos, etc.), peixes (essencialmente atum), carnes cozinhadas (peitos de frango, mais recentemente), refeições rápidas, molhos, concentrados de fruta, etc. Esta tecnologia tem vindo a crescer devido ao menor intervalo de tempo necessário para a refrigeração dos produtos, mas também devido à sua eficiência, aumento da vida útil do produto, e da procura na salvaguarda da qualidade e segurança do mesmo (Sun e Zheng, 2006). Segundo Dostal e Petera (2004), é uma técnica bastante utilizada quando se pretende um rápido decréscimo da temperatura de produtos, podendo ainda ser aplicada a outras áreas industriais que pretendam tirar partido do facto de levar a uma redução da energia dispendida e dos efeitos da alta temperatura, bem como do tempo durante o qual poderá ocorrer o crescimento de microrganismos indesejáveis. No caso particular da refrigeração de carnes já cozinhadas (o qual tem sido estudado mais recentemente), quando comparado com os métodos convencionais, tais como jacto de ar, imersão directa em água ou arrefecimento lento do ar, a refrigeração evaporativa tem-se demonstrado muito rápida e eficiente, com taxas superiores de arrefecimento de cerca de quatro vezes mais.

A refrigeração a vácuo é obtida mediante a evaporação da fracção de água que se encontra à superfície e no interior dos alimentos, sob condições de pressão reduzida. Dessa forma, a água constitui o principal interveniente no processo, e é utilizado como fluido “refrigerante” (Sun e Zheng, 2006). Quando a água evapora, absorve calor para manter um elevado nível de energia do movimento das moléculas no estado gasoso. A quantidade de calor requerida é denominada de calor latente, o qual tem de ser fornecido pelo próprio produto. A temperatura à qual a água evapora é directamente dependente da pressão de vapor da envolvente. Tal como à pressão atmosférica, em que a água entra em ebulição a 100°C, este processo também se verifica a uma menor temperatura quando a pressão é reduzida. Assim, poder-se-á dizer que na refrigeração a vácuo ocorre uma “ebulição fria” provocada por um decréscimo da pressão, contrariamente ao que acontece quando se cozinham os alimentos, em que se verifica uma “ebulição quente” por meio da variação da temperatura.

Para qualquer produto que possua água livre, se este for colocado no interior de uma câmara de vácuo, submetida a uma redução da pressão, a diferença de pressão entre a envolvente e a água no produto causará a evaporação. Assim, e uma vez que o produto não

se encontra em contacto com nenhum meio a não ser o ar, o calor latente requerido para a evaporação é obtido por conversão do calor latente do produto. Assim sendo, a temperatura do produto diminui, e a refrigeração é atingida. A temperatura final do produto pode ser controlada com precisão mediante o controlo da pressão final da câmara.

Num processo típico de refrigeração a vácuo, o vapor de água decorrente do processo de evaporação no interior da câmara, é um problema que tem vindo a ser um obstáculo na implementação desta tecnologia, uma vez que influencia o processo de evacuação, como se constatará nesta secção. Berman (1996), responsabiliza esta influência na retenção de vapor de água nas superfícies interiores da câmara de vácuo após esta ser aberta (por exemplo, entre evacuações ou em operações de manutenção). Quando o sistema de vácuo é aberto ao ar atmosférico, num procedimento de rotina, o vapor de água contido na atmosfera contamina o sistema. O nível desta contaminação depende, de entre diversos factores, essencialmente das características das superfícies e tratamento das paredes do sistema, da humidade relativa e turbulência do ar, e do intervalo de tempo de exposição ao ar atmosférico. Contudo, o autor refere algumas medidas para minimizar a quantidade de água na contaminação do sistema:

- Reduzir a exposição da câmara à água;
- Conduzir rapidamente a água adsorvida;
- Bombear o vapor de água o mais rápido possível para atingir a pressão requerida pelo processo.

Cheng e Lin (2007) apresentam um estudo em que analisam o comportamento morfológico da água, contida num recipiente inserido no interior da câmara de vácuo, durante um processo de evacuação. Desse estudo, constata-se a prejudicial influência da evaporação no processo de evacuação.

Verifica-se que a pressão mais baixa da câmara é atingida num menor intervalo de tempo quando o recipiente não é colocado. A Figura 1 ilustra a evolução temporal da pressão na câmara à medida que é efectuada a evacuação, para dois casos experimentais, nas mesmas condições, sem recipiente. A Figura 2 retrata o mesmo comportamento, embora introduzido o recipiente, bem como a evolução temporal do comportamento térmico desta, para seis casos experimentais nas mesmas condições.

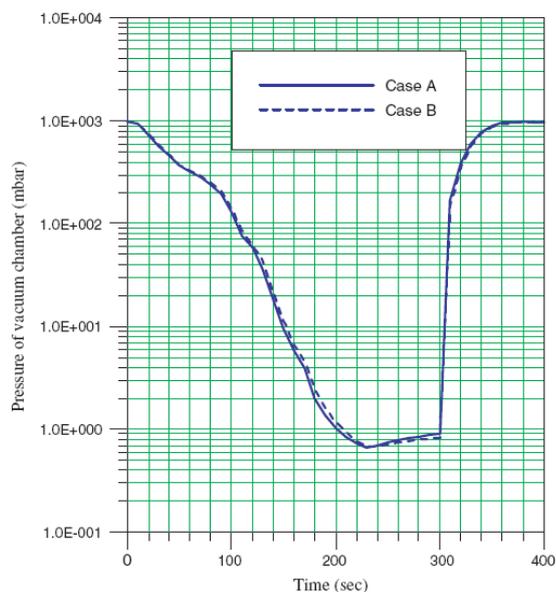


Figura 1. Evolução temporal da pressão no interior da câmara de vácuo, em duas experiências sem recipiente; Fonte: Cheng e Lin (2007)

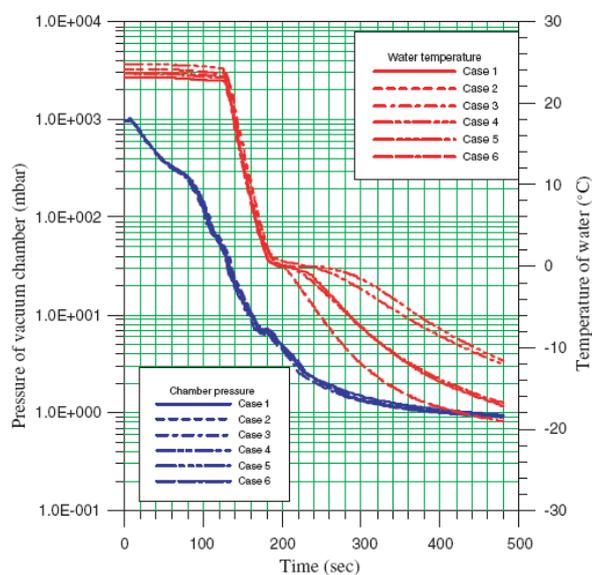


Figura 2. Evolução temporal da pressão no interior da câmara de vácuo, e da temperatura da água contida no recipiente em diferentes experiências; Fonte: Cheng e Lin (2007)

Da comparação das curvas, verifica-se que na Figura 1 a pressão mais baixa, de 0,70mbar (0,07kPa), é atingida cerca de 240 segundos após o início da evacuação, enquanto na Figura 2, uma vez contido o recipiente no interior da câmara, ao fim de 480

segundos (tempo estabelecido para a análise), a pressão obtida foi de cerca de 1mbar (0,10kPa). Após atingidos os 240 segundos, no caso do ensaio efectuado na Figura 1, o aumento brusco da pressão na câmara deve-se a uma admissão de ar no interior desta, até que se atinja novamente a pressão atmosférica inicialmente verificada (a cerca de 400 segundos).

Baseando-se no diagrama de fases da água, pretende-se demonstrar o comportamento desta. A Figura 3 demonstra os sucessivos equilíbrios que ocorrem após o processo “atingir” a linha de saturação líquido-vapor. Na realidade, o processo inicia-se com a água à pressão atmosférica (101,30kPa) e à temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Uma vez iniciado o processo de evacuação, a pressão total na câmara decresce rapidamente. Quando esta se aproxima da pressão de saturação da água, inicia-se o processo de evaporação que, retirando calor a esta, faz com que arrefeça (ebulição fria anteriormente referida). A partir deste ponto a temperatura é reduzida rapidamente.

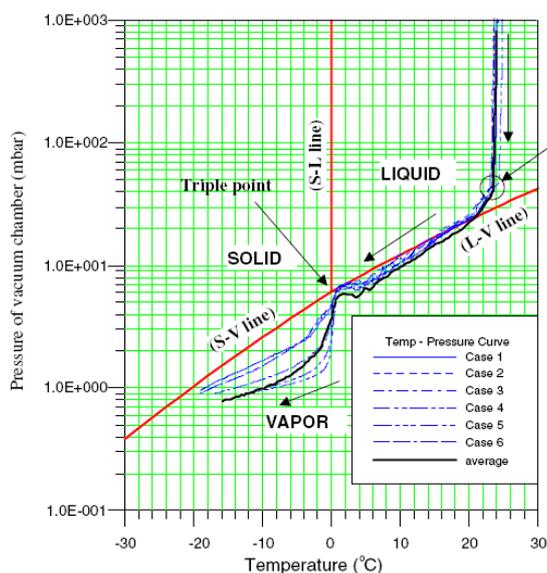


Figura 3. Diagrama de fases da água; Fonte: Cheng e Lin (2007)

Uma vez diminuída a temperatura, é estabelecido novo equilíbrio aquando de novamente ser atingida a pressão de saturação da água, no interior da câmara. Assim, vai-se sucessivamente acompanhando a linha de saturação até que se atinja a temperatura desejada da água.

De acordo com o estudo apresentado, é importante referir o instante em que se inicia o processo de ebulição, denominado de *flashpoint* (Wang e Sun, 2002). O processo de refrigeração a vácuo pode ser considerado dividido em duas etapas distintas: antes e após *flashpoint*. Na primeira etapa, até cerca de 130 segundos (Figura 2) a temperatura da água mantém-se sensivelmente constante uma vez que o processo de evaporação que ocorre é irrisório.

A refrigeração evaporativa a vácuo acarreta, portanto, o inconveniente da geração de vapor a baixas pressões. Assim sendo, necessita de ser captado de modo a eliminar, ou pelo menos minimizar, a sua interferência na performance de refrigeração.

1.3. Estrutura da dissertação

Após uma breve introdução à refrigeração evaporativa a vácuo, como técnica correntemente em crescimento, bem como a introdução ao problema a ela associado, o trabalho desenvolvido surge dividido em 3 capítulos fundamentais.

O primeiro capítulo, denominado de “Condensação de vapor”, surge dividido em duas secções precedidas duma breve introdução de ambas. Uma delas é relativa à condensação por meio de refrigeração a etanol e, a outra, à condensação mediante o uso de módulos termoeléctricos. Em ambas são apresentados o estudo elaborado, os resultados e a posterior discussão.

O segundo capítulo, capítulo 3, consiste na apresentação da análise efectuada em estudos afectos a processos de adsorção de vapor, neste caso em sílica-gel, bem como da sua discussão.

As notas conclusivas são apresentadas no final de cada capítulo, constituindo uma breve síntese das conclusões verificadas em cada um. O capítulo 4, que constitui a conclusão deste trabalho, visa apresentar as principais constatações averiguadas ao longo do trabalho, de forma a estabelecer a técnica estudada que viabiliza o fim pretendido. A referência ao trabalho futuro, sendo este sugerido com base no conteúdo de todo o trabalho elaborado, é apresentada neste mesmo capítulo.

2. CONDENSAÇÃO DE VAPOR

No presente capítulo são abordadas as técnicas que recorrem à condensação do vapor de água como meio de captação deste. Neste contexto, é elaborada uma apresentação e discussão dos resultados do dimensionamento do condensador por refrigeração a etanol e da viabilidade do recurso a módulos termoeléctricos. É ainda elaborada uma avaliação das suas vantagens e desvantagens para o fim pretendido, precedida duma breve introdução a cada um dos equipamentos estudados.

2.1. Introdução

Um sistema convencional de refrigeração é constituído por três partes fundamentais (Volpe, 1993): o evaporador, o condensador e o compressor, conforme é esquematizado na Figura 4. A superfície do evaporador (superfície fria) é onde o líquido refrigerante pressurizado é permitido expandir e evaporar. Durante a mudança de estado de um líquido para gás no interior do evaporador, é absorvida energia sob a forma de calor. O compressor faz circular o refrigerante, actuando como uma bomba, re-comprimindo o gás e elevando a temperatura do refrigerante acima da temperatura ambiente. A superfície do condensador (superfície quente) liberta para o ambiente o calor absorvido no evaporador, mais o excesso de calor adicionado pelo compressor. Neste capítulo pretende-se analisar duas diferentes técnicas de captação de vapor mediante a condensação deste.

A utilização de um permutador de calor para a condensação do vapor de água proveniente da refrigeração evaporativa a vácuo é, de facto, o meio normalmente recorrido para a captação de vapor a nível industrial e laboratorial. Coulson e Richardson (1989) apontam o permutador de calor de invólucros e tubos como o mais simples e utilizado no arrefecimento ou aquecimento de gases.

O mecanismo normal na transferência de calor em condensadores comerciais é a condensação em filme. Segundo Fraas (1989), o mecanismo de transferência de calor pode ser visualizado considerando o comportamento de uma molécula de vapor, aquando da colisão desta com uma superfície pouco abaixo do seu ponto de ebulição. Pode dar-se a condensação em gotas mas, embora proporcione coeficientes de transferência de calor mais

elevados, é imprevisível, e não considerada como possibilidade prática no dimensionamento de condensadores para fins gerais.

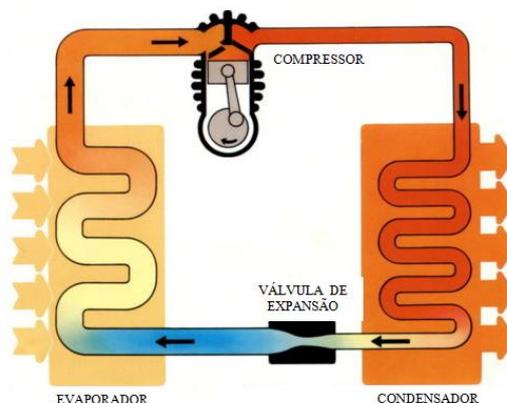


Figura 4. Ciclo de refrigeração convencional; Fonte: Adaptado de “Ciclo de refrigeração Padrão”

Este tipo de permutador oferece vantagens como:

- ✓ Práticas de projecto bem estabelecidas;
- ✓ Configuração que permite grande área de superfície num pequeno volume;
- ✓ Técnicas de fabricação bem definidas;
- ✓ Gama vasta de materiais de construção;
- ✓ Limpeza fácil.

Alternativamente ao uso de um condensador de vapor que opere com fluido refrigerante, os módulos termoelétricos (Figura 5), normalmente denominados de termopilhas ou módulos Peltier, são também avaliados neste capítulo.



Figura 5. Exemplo de módulos termoelétricos; à esquerda módulo termoelétrico típico (único estágio) e ao centro e à direita, módulos multi-estágio (de dois e três estágios, respectivamente); Fonte: Ferrotec Corporation

No início do século XIX, Thomas Seebeck e Jean Peltier descobriram os fenómenos que, até aos dias de hoje, servem de base à indústria da termoelectricidade. Seebeck descobriu, em 1822, que se exercesse um gradiente de temperatura na interface de

dois semicondutores de materiais diferentes, uma corrente eléctrica fluía através deles. Por sua vez, em 1834, Peltier constatou que fazendo passar uma corrente através de dois condutores dissimilares, de materiais diferentes, na interface entre ambos poderia ser absorvido ou emitido calor. Também William Thomson teve influência significativa nesta matéria uma vez que, em meados de 1850, relacionou ambos os efeitos referidos, e descobriu o denominado efeito Thomson. Este efeito descreve o aquecimento e/ou arrefecimento de um condutor eléctrico, quando atravessado por uma corrente e exposto a um gradiente eléctrico. A termoelectricidade é, portanto, suportada por estes três efeitos, consistindo na conversão de diferença de temperatura em energia eléctrica, e vice-versa.

Ao longo dos tempos, e com o desenvolver da tecnologia semicondutora a meio do século XX, as aplicações práticas de dispositivos termoeléctricos têm-se mostrado praticáveis. De facto, com a optimização das técnicas modernas, podem-se agora produzir módulos termoeléctricos capazes de eficientemente bombear calor, tanto para aquecimento como para arrefecimento. No entanto, estes módulos podem, em situações específicas, permitir a geração de energia, aproveitando perdas de calor para produzir electricidade. Com o passar dos tempos, são estudadas novas utilidades para tais dispositivos. Actualmente verifica-se a utilização destes módulos em, por exemplo, microprocessadores e placas gráficas de computadores, sistemas de refrigeração portáteis, etc.

De facto, as termopilhas são idênticas a um equipamento de refrigeração comum, embora com grandes diferenças quando comparados a estes. Num módulo termoeléctrico, o fluido refrigerante está “representado” sob a forma de dois semicondutores não similares. A superfície fria do evaporador cede lugar à superfície arrefecida do módulo, quando os electrões passam de um semicondutor para o outro. O compressor é substituído pela fonte de tensão DC, a qual “bombeia” os electrões entre os semicondutores. A superfície quente do módulo substitui, assim, o condensador convencional, expelindo o excesso de calor para o ambiente.

Estes dispositivos são positivamente caracterizados pelas seguintes vantagens:

- ✓ Não têm partes móveis, pelo que necessitam de uma menor manutenção;
- ✓ Não contêm fluidos pressurizados;

- ✓ Funcionam em ambientes considerados severos, sensíveis ou demasiado pequenos para a refrigeração convencional (de notar que não devem operar em locais confinados);
- ✓ Não são dependentes da posição;
- ✓ Não são constituídos por materiais que necessitem de reabastecimento periódico;
- ✓ O controlo da temperatura pode ser feito utilizando equipamentos adequados para o efeito;
- ✓ A direcção do bombeamento de calor num sistema termoeléctrico é totalmente reversível (por simples inversão da polaridade da corrente);
- ✓ A dimensão típica destes dispositivos é bastante reduzida (aproximadamente 40mm de comprimento e de largura, e 4mm de espessura);
- ✓ Podem ser revestidos com uma resina epóxida para isolar o circuito eléctrico dos gases condensáveis presentes na atmosfera envolvente;
- ✓ Não são ruidosos nem produzem vibração;
- ✓ Apresentam durabilidade de dezenas de anos;
- ✓ Possibilidade de atingir temperaturas negativas do lado frio do módulo;
- ✓ Custo relativamente baixo.

2.2. Condensação de vapor por arrefecimento a etanol

Uma vez estabelecido como equipamento trivialmente utilizado a nível industrial e laboratorial, em aplicações de refrigeração evaporativa a vácuo, o condensador de vapor de invólucro e tubos constitui o primeiro objecto de estudo. A sua utilização eventualmente remeterá a testes laboratoriais, com vista a avaliar os comportamentos da instalação experimental que se pretende desenvolver.

2.2.1. Dimensionamento

Considerando então o condensador de invólucro e um só tubo, pretende-se neste estudo dimensionar o comprimento deste, no qual opera etanol como fluido refrigerante.

O fluido refrigerante foi seleccionado de acordo com as especificações do fabricante do banho de recirculação disponível (Heto-Holten®; Ref: DBT KB21), de modo que a temperatura operativa é limitada de -120 a 5°C.

Ao longo do processo de refrigeração a geração de vapor varia com o tempo, pelo que conseqüentemente a temperatura do vapor é alterada. No entanto, neste estudo, considera-se como temperatura final 5°C, tratando-se da situação mais desfavorável no que respeita a caudal de vapor gerado. As condições do fluido a arrefecer para condensação deste máximo caudal de vapor são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do fluido a condensar

| | Vapor de água |
|--|----------------------|
| Temperatura (°C) | 5,00 |
| Pressão de saturação (kPa) | 0,87 |
| Calor latente de mudança de fase (kJ/kg) | 2510,10 |
| Caudal mássico (g/s) | 0,14 |
| Potência calorífica de condensação (W) | 350,00 |

As propriedades do vapor de água foram obtidas mediante o EES. O valor do caudal mássico foi determinado tendo em conta a quantidade de água a evaporar para refrigerar um volume de 1,5L de água, desde a temperatura ambiente até 5°C. Deste modo, a potência requerida, e considerada neste estudo, é de 350W.

Tal como esquematizado na Figura 6, considerou-se que o fluido refrigerante circula no interior do tubo e, o vapor a condensar, no invólucro, em contra-corrente. Na Figura 6, T1 e T2 correspondem à temperatura de entrada e saída do vapor de água no invólucro respectivamente, enquanto t1 e t2 se referem a, respectivamente, temperatura de entrada e saída do etanol no tubo. Como se constata, a temperatura do fluido refrigerante aumenta à medida que este percorre o tubo, enquanto a temperatura do vapor de água, uma vez que muda de fase, mantém a sua temperatura. De facto, o que se pretende no condensador é efectuar a mudança de fase gasosa da água para a fase líquida (condensação) mediante a diferença de temperatura disponível no condensador, sem a mudança de fase do fluido refrigerante. Na Tabela 2 são apresentadas as suas propriedades.

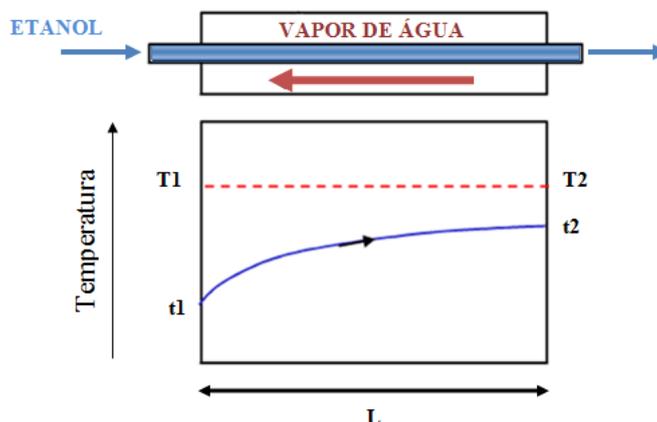


Figura 6. Esquema de condensador de envólucro e um tubo, e evolução térmica dos fluidos ao longo do comprimento deste.

Tabela 2. Propriedades do fluido refrigerante

| | Etanol |
|-------------------------|---------------|
| Temperatura (°C) | -30 a 5 |
| Pressão (kPa) | 280 |
| Velocidade (m/s) | 1,5 |
| Caudal volúmico (L/min) | 2,03 |

Para que ocorra a condensação do vapor, considerou-se inicialmente uma temperatura de superfície externa do tubo de 2°C, considerando que todas as moléculas de água, ao colidirem com esta, condensam. No entanto, uma vez que o vapor se encontra a 5°C e à sua pressão de saturação, basta uma pequena redução da temperatura (cerca de 0,05°C, de acordo com NIST), pelo que se pretende estimar o real valor da temperatura externa do tubo.

Tendo em conta as especificações do fabricante do banho, neste dimensionamento foi considerada uma temperatura mínima do etanol de -30°C, uma vez que permitirá obter um menor comprimento do tubo. Procedeu-se à selecção de uma bomba de recirculação tendo em conta a sugestão tomada pelo fornecedor de utilizar um tubo de cobre de 6,35mm de diâmetro interno, com uma espessura de 1mm. Mediante estes dados, após cálculo da área de secção transversal dos tubos e, considerando, de acordo com Coulson e Richardson (1989), uma velocidade de 1,5m/s (valor médio considerado no

projecto de condensadores), o caudal obtido foi de 2,03 L/min. Desse modo, considerou-se uma pressão da bomba de 280kPa. No anexo A, Figura 27, pode ser consultado um excerto da ficha técnica desta mesma bomba, constatando a viabilidade deste valor para o caudal estimado.

A equação geral para a transferência de calor através de uma superfície é dada pela equação 1 (Coulson e Richardson, 1989).

$$Q = U \times A \times \Delta T_m, \quad (1)$$

onde Q é a quantidade de calor transferido por unidade de tempo (W), U corresponde ao coeficiente global de transferência de calor (W/m²°C), A é a área de transferência de calor (m²), e ΔT_m a diferença média de temperatura, ou seja, a força motora de temperatura.

O coeficiente global de transferência de calor consiste no recíproco da resistência global à transferência de calor. Como esquematizado na Figura 7, os meios de transferência de calor no permutador de calor são a condução e a convecção. Ao longo do tubo, a transferência de calor ocorre mediante condução, e a convecção verifica-se entre os fluidos e as superfícies deste. Portanto, a cada um desses mecanismos está associada uma resistência à transferência de calor.

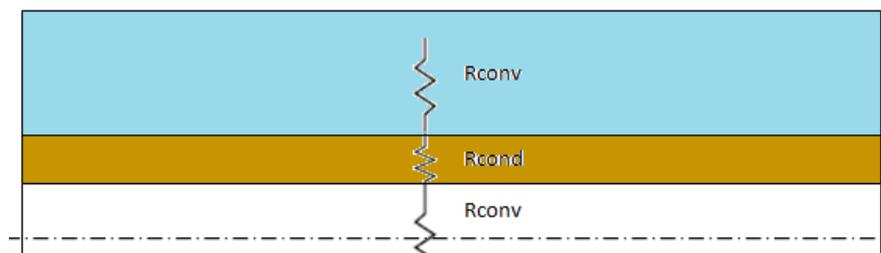


Figura 7. Esquematização, em corte, das resistências individuais à transferência de calor; A Azul está representado o vapor de água no invólucro, a castanho o tubo de cobre, e a branco o etanol no interior do tubo.

A resistência total à transferência de calor é dada pela soma das várias resistências individuais, de acordo com a equação 2.

$$\frac{1}{U_{ext}} = \frac{1}{h_{ext}} + \frac{1}{h_{ext_d}} + \frac{d_{ext} \ln(d_{ext}/d_{int})}{2k_w} + \frac{d_{ext}}{d_{int}} \cdot \frac{1}{h_{int_d}} + \frac{d_{ext}}{d_{int}} \cdot \frac{1}{h_{int}}, \quad (2)$$

onde U_{ext} consiste no coeficiente global baseado na área exterior do tubo ($W/m^2\text{°C}$), h_{ext} é o coeficiente de transferência de calor de fluido exterior, ou seja, do vapor de água ($W/m^2\text{°C}$), h_{ext_d} representa o coeficiente de sujidade exterior ou, o vulgarmente denominado, coeficiente de *fouling* ($W/m^2\text{°C}$), que consiste em tratar a superfície do filme como uma resistência parietal. Da mesma maneira, h_{int} e h_{int_d} são o coeficiente de transferência do filme de fluido interior (etanol) e o coeficiente de sujidade interior, respectivamente, ambos em unidades de $W/m^2\text{°C}$. d_{ext} e d_{int} são os diâmetros externo e interno, respectivamente (m), e k_w é a condutividade térmica do material da parede do tubo ($W/m\text{°C}$).

A diferença média de temperatura, que figura na equação 1, resume-se numa relação das diferentes temperaturas às extremidades do condensador (entrada e saída deste). A denominada média logarítmica da diferença de temperatura, aplicável a fluxo verdadeiramente em contra-corrente (como se considerou no presente caso), é dada pela equação 3, onde os intervenientes foram já anteriormente descritos com base na Figura 6.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}}, \quad (3)$$

De acordo com Coulson e Richardson (1989), a magnitude dos coeficientes individuais é dependente da natureza do processo no qual ocorre a transferência de calor (condução, convecção, condensação, ebulição ou radiação), das propriedades físicas dos fluidos, dos caudais destes, e da superfície de transferência. Os coeficientes de sujidade foram considerados, mediante informação cedida para dimensionamento, como sendo de $5000 W/m^2\text{°C}$ para o caso do vapor de água no exterior do tubo, e também de $5000 W/m^2\text{°C}$ para o etanol.

A principal barreira na transferência de calor do lado do vapor de um condensador é, normalmente, o filme de líquido que cobre a superfície de transferência. Esta surge devido ao facto da temperatura do filme na interface líquido-vapor ser essencialmente igual à temperatura de condensação na pressão correspondente. O problema consiste em fazer o fluxo escorrer da superfície e ser removido desta, reduzindo assim a espessura do filme e conseqüentemente a resistência à transferência de calor. Portanto, a espessura deste depende da geometria dos tubos, da viscosidade e densidade de

líquido, e da taxa à qual o condensado é removido. Este é um dos motivos pelo qual o vapor é feito condensar no invólucro e não no tubo.

Dado que se trata de condensação no exterior de tubos horizontais, a correlação para a determinação do coeficiente de fluido exterior é dada por (Incropera e De Witt, 1981):

$$h_{ext} = 0,729 * \left[\frac{g\rho_L(\rho_L - \rho_v)k_L^3\lambda}{\mu_L(T_{sat} - T_{w_{ext}})d_{ext}} \right]^{1/4}, \quad (4)$$

onde g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m/s}^2$), ρ_L a massa específica do condensado e ρ_v do vapor (kg/m^3), k_L é a condutividade térmica do condensado ($\text{W/m}^\circ\text{C}$), λ o calor latente de vaporização (J/kg), μ_L a viscosidade do condensado (Ns/m^2). T_{sat} e $T_{w_{ext}}$ correspondem à temperatura de saturação do fluido e temperatura da parede externa, respectivamente.

Este coeficiente varia de acordo com a temperatura da superfície externa do tubo, uma vez que as propriedades do fluido a condensar são constantes, considerando que este se mantém a 5°C e à sua pressão de saturação, como anteriormente referido. A incerteza na previsão do coeficiente e nos factores de sujidade do lado do invólucro, normalmente geram erros pouco significativos no valor do coeficiente do lado do tubo (Coulson e Richardson, 1989).

A determinação do coeficiente de transferência de calor do etanol, uma vez que não ocorre mudança de fase, parte essencialmente do comportamento do fluxo ao longo do tubo. Tal comportamento é avaliado pelo número adimensional de Reynolds, que caracteriza as influências relativas das forças viscosas num fluido ao longo de um tubo. Este parâmetro é dado por:

$$Re = \frac{\rho u d_{int}}{\mu}. \quad (5)$$

ρ é a massa volúmica do fluido (kg/m^3), u a velocidade do fluxo (m/s), e μ a viscosidade dinâmica do fluido (kg/(m.s)). Como se pode constatar, propriedades como a massa volúmica e a viscosidade cinemática influenciam o valor calculado de Reynolds. No presente caso, trata-se de escoamento em regime turbulento ($Re = 6000$), pelo que o calor transferido entre o eixo do curso de fluido e a parede do tubo é acarretado pelos vórtices, contrastando com o regime laminar, em que é feito por condução simples.

Uma vez que a temperatura do etanol à entrada do tubo é diferente da temperatura à saída, as propriedades são inicialmente determinadas mediante o uso de uma temperatura média estimada ($T_{m\acute{e}dia_{etanol}}$). Como primeira tentativa, estabeleceu-se que a temperatura à saída seria igual à temperatura pretendida na superfície externa do tubo (2°C), como ilustra a Figura 8. No presente trabalho, foram estudadas três diferentes temperaturas de entrada de etanol no condensador: -30, -20 e -10°C.

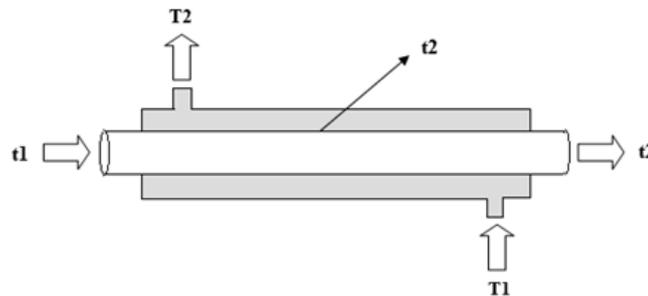


Figura 8. Condensador de vapor por refrigeração a etanol; Temperatura da superfície externa do tubo considerada a mesma da temperatura de saída do etanol. Simbologia de temperaturas conforme Figura 6.

O coeficiente de transferência interior foi calculado mediante (Coulson e Richardson, 1989):

$$Nu = \frac{h_{int} \times d_{ext}}{k_f}, \quad (6)$$

em que Nu é o número de Nusselt (adimensional) e k_f a condutividade térmica do fluido (W/m°C). O número de Nusselt consiste na razão entre a transferência por convecção e por condução através de uma superfície, isto é, representa o gradiente de temperatura na superfície, e fornece uma medida do coeficiente de convecção. Este parâmetro é definido como função do número de Reynolds e de Prandtl (também este adimensional). De acordo com o autor, para fluxo turbulento, o parâmetro adimensional de Nusselt é dado por:

$$Nu = C \times Re^{0,8} \times Pr^{0,33} \times \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14}. \quad (7)$$

A equação 7 é de cariz geral, podendo ser utilizada no dimensionamento de diversos tipos de permutadores de calor. No presente estudo, a constante C toma o valor 0,027 para, neste caso, líquidos viscosos. Considerou-se que a viscosidade junto à parede (μ_w) do tubo seria a mesma que a viscosidade do fluido na sua globalidade (μ), pelo que a

razão μ/μ_w toma o valor unitário. O termo Pr corresponde ao número de Prandtl referido e é dado por:

$$Pr = \frac{C_p \times \mu}{k_f}, \quad (8)$$

onde C_p corresponde ao calor específico do fluido nas condições especificadas de pressão e temperatura (J/(kg.K)).

Deste modo, com os valores do coeficiente de transferência determinados, e recorrendo à equação 2, foi calculado o coeficiente global de transmissão de calor que, quando substituído na equação 1, permitiu o cálculo da área de transferência e, conseqüentemente, do comprimento do tubo.

2.2.2. Apresentação e discussão dos resultados

O dimensionamento de um permutador de calor, tendo como base os fluidos a operar, é efectuado mediante processos iterativos, isto é, até à convergência dos valores utilizados. O comprimento obtido no primeiro cálculo, para -30°C foi de 1,44 metros, contrastando com os 2,54 metros determinados aquando da convergência. De facto, o valor, por exemplo, da temperatura de saída do etanol, não é necessariamente igual à temperatura estipulada de 2°C para a superfície externa do tubo. Portanto, depois de se calcular o comprimento do tubo, foram efectuados os passos contrários até garantir a convergência de todos os parâmetros envolvidos no cálculo.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos no dimensionamento do condensador.

Tabela 3. Resultados obtidos para cada uma das temperaturas de etanol consideradas à entrada do tubo.

| <i>Situação</i> | <i>t1</i> [°C] | <i>t2</i> [°C] | <i>T_{wext}</i> [°C] | <i>T_{média_{etanol}}</i> [°C] | <i>h_{int}</i> [W/m°C] | <i>h_{ext}</i> [W/m°C] | <i>U</i> [W/m°C] | <i>L</i> [m] |
|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | -30 | 4,74 | 4,74 | 0,92 | 2156,81 | 26778,59 | 974,29 | 2,54 |
| 2 | -20 | 4,84 | 4,83 | 2,17 | 2159,46 | 30215,10 | 978,99 | 3,63 |
| 3 | -10 | 4,92 | 4,92 | 3,37 | 2161,76 | 36174,35 | 984,81 | 6,23 |

Como era de esperar, para uma temperatura de etanol à entrada mais baixa, o comprimento necessário (L) para se atingir o objectivo pretendido é menor. De facto, verifica-se que quanto mais baixa a temperatura à entrada, sendo que o vapor é sempre

gerado nas mesmas condições, a temperatura à saída do tubo é também menor. Constatase que a diferença de temperatura entre entrada e saída do tubo é cada vez menor de situação para situação. Apesar de se aumentar a temperatura à entrada, a temperatura à saída mantém-se praticamente constante, variando somente cerca de $0,1^{\circ}\text{C}$. Isto deve-se ao facto da temperatura atingida à superfície externa do tubo ser influenciada pela temperatura do vapor de água a condensar, pela espessura do tubo, e pela potência calorífica requerida.

Na secção anterior foi referido que bastaria uma diferença de cerca de $0,05^{\circ}\text{C}$ na temperatura do vapor, para que este condensasse. Uma vez que este se encontra a 5°C , todas as diferentes temperaturas de superfície externas do tubo, nas três situações, garantem esta condensação. De facto, as propriedades físicas do condensado, para o uso nas equações anteriormente descritas, foram avaliadas à temperatura média deste, ou seja, à média entre a temperatura de condensação e a temperatura da parede externa do tubo. Uma vez que a diferença é bastante reduzida, considera-se viável a avaliação a 5°C anteriormente referida.

Com a variação da temperatura à entrada, verifica-se uma alteração significativa no coeficiente de fluido exterior, mantendo-se praticamente constante o coeficiente de fluido interior. O valor do coeficiente exterior é muito superior ao coeficiente interior uma vez que ocorre mudança de fase e devido à diferença de temperaturas entre a superfície e o fluido ser muito reduzida. O valor do coeficiente global de transferência de calor mostra-se em concordância com as gamas de valores apresentadas na literatura acompanhada (Coulson e Richardson, 1989).

No anexo A, Tabela 7, seguem os valores finais das propriedades físicas do etanol para cada situação. As propriedades do vapor de água a condensar são, como anteriormente referido, constantes, pelo que correspondem às indicações da Tabela 2.

2.2.3. Notas conclusivas

Mediante o recurso ao banho disponível, operando com o fluido adequado, o valor do comprimento necessário à condensação do vapor é considerado elevado, ainda que para a temperatura mais baixa. Esta técnica demonstra utilidade a nível laboratorial, aquando dos testes da refrigeração de produtos por evaporação a vácuo.

2.3. Condensação de vapor por módulos termoeléctricos

Uma vez que se pretende o desenvolvimento de um equipamento doméstico, o objectivo consiste em analisar a viabilidade do recurso ao menor equipamento possível que permita a captação de vapor.

Os módulos termoeléctricos são dispositivos que funcionam mediante o efeito Peltier, e são normalmente denominados de módulos Peltier ou termopilhas. Nesta secção é avaliada a sua viabilidade como alternativa ao uso de um condensador comum na condensação de vapor.

2.3.1. Princípio de funcionamento

Os módulos Peltier consistem num arranjo de semicondutores de telureto de bismuto (Bi_2Te_3), altamente dopados para conferirem um excesso (semicondutores do tipo N) ou défice de electrões (semicondutores do tipo P). Os electrões a mais no semicondutor do tipo N (coeficiente de Seebeck negativo) e os “buracos” por eles deixados no tipo P (coeficiente de Seebeck positivo) constituem os chamados “carregadores”, uma vez que são eles que se encarregam de transportar a energia (calor) da superfície fria para a superfície quente. Na Figura 9 é ilustrado um corte de um par de semicondutores (tipo P a vermelho e tipo N a azul) e as particularidades das interfaces entre ambos.

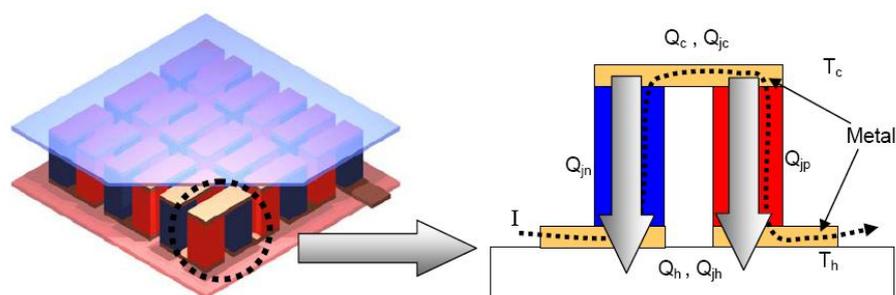


Figura 9. Ilustração, em corte, de um módulo termoeléctrico convencional e detalhes das junções; Fonte: Gonçalves (2008)

Como se verifica na Figura 9, o material que une ambos os semicondutores é um metal e, à medida que a corrente I atravessa a junção entre este e o semicondutor N, é libertada energia térmica por efeito Peltier, pelo que aquece a parte inferior do dispositivo. Na junção metálica superior, que faz a ligação entre os semicondutores, é absorvido calor.

Quando a corrente atravessa a junção metálica com o semicondutor P, é libertado calor na base do dispositivo (Gonçalves, 2008). Desse modo, a interface superior absorve calor, pelo que é aquecida (Q_c) e a inferior liberta-o (Q_h) por efeito Peltier, arrefecendo. O calor absorvido na junção fria é bombeado para a junção quente numa taxa proporcional à corrente I (A) que passa através do circuito, e ao número de pares NP. Na Figura 9, T_c corresponde à temperatura do lado frio, T_h a temperatura do lado quente, Q_{jn} o calor Joule gerado no semicondutor tipo N e Q_{jp} no semicondutor tipo P, Q_{jc} o calor Joule gerado do lado frio e Q_{jh} do lado quente. O calor gerado por efeito de Joule surge quando a corrente atravessa os diversos materiais, de acordo com a seguinte equação:

$$Q_j = R \times I^2 = V \times I, \quad (9)$$

onde

$$R = \rho_e \times \frac{l}{S}. \quad (10)$$

Assim, a energia libertada por efeito Joule é dependente da corrente eléctrica, I , das dimensões dos elementos do dispositivo (comprimento l e secção S), e da resistividade eléctrica dos materiais, ρ_e . Para reduzir a quantidade de calor produzido por efeito de Joule e permitir o máximo arrefecimento do lado frio do dispositivo, pretende-se que o módulo possua materiais com uma resistividade baixa. De facto, a eficácia térmica de um módulo termoeléctrico consiste na razão entre o calor transferido (da superfície fria para a quente) e o calor gerado. Portanto, um módulo termoeléctrico será eficaz se considerarmos esta razão igual ou superior à unidade, ou seja, absorve igual ou mais quantidade de calor que aquele que é gerado por efeito de Joule. Sem considerar as perdas de calor por condução, convecção ou radiação, desde a superfície fria até à superfície quente, o calor total a ser dissipado pelo módulo consiste na soma do calor absorvido do lado frio com o calor gerado por efeito Joule, ou seja:

$$Q_h = Q_c + \frac{1}{2}(V \times I). \quad (11)$$

Na equação 11, o quociente 1/2 consiste em considerar que, funcionando em condições normais, o calor Joule é igualmente repartido pela superfície fria e pela superfície quente. Isto só é válido se for verificada simetria entre o eixo da junção que une os semicondutores. Em condução, o calor é perdido, uma vez que este tende a retomar para

o lado frio. No entanto, há que ter em conta que quanto menor a condutividade térmica do material, menor será a energia térmica transferida por este mecanismo.

Uma termopilha é constituída por um conjunto de pares térmicos ligados electricamente em série e termicamente em paralelo (Figura 10). Normalmente, utilizam-se substratos cerâmicos (isolantes eléctricos) nos denominados pratos, do lado quente e frio, e materiais condutores na ligação entre os semicondutores (geralmente cobre). Na Figura 10 é representada a montagem das junções NP num módulo Peltier, bem como a configuração típica deste quando anexo a um componente a refrigerar.

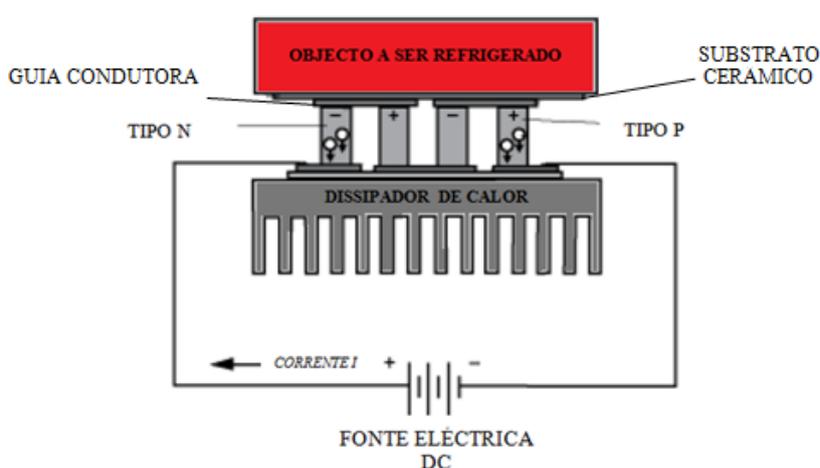


Figura 10. Montagem das junções NP em série e termicamente em paralelo; Fonte: Adaptado de Tellurex®

O dissipador de calor em contacto com a superfície quente do módulo é parte integrante na instalação deste. O calor deve ser removido do dispositivo para que não se corra o risco deste ser danificado ao atingir temperaturas elevadas. Todos os fabricantes alertam para a não utilização de um módulo sem que se recorra a um dissipador de calor. Normalmente utilizam-se dissipadores de calor de superfícies alhetadas juntamente com um ventilador.

2.3.2. Viabilidade técnico-económica

Nesta secção é apresentado o estudo elaborado com vista a desmistificar a possibilidade da utilização destes módulos como “equipamentos condensadores” do vapor de água. Para tal, foi feita uma análise intensiva a diferentes modelos de módulos

termoelétricos de diversos fabricantes: *TE Technology Inc (Tetech®)*, *Tellurex Corporation*, *Ferrotec Corporation*, *Watronix Inc.*, e *Custom Thermoelectric, Inc.*

O estudo de um módulo termoelétrico rege-se pela temperatura do lado quente que se pretende obter. Esta temperatura da superfície quente da termopilha é, segundo Volpe (1993), definida por três parâmetros importantes:

1. A temperatura do ambiente para o qual o calor é removido do lado quente (T_{amb}), considerada cerca de 25°C;
2. A eficiência do dissipador de calor que se coloca em contacto com a superfície quente do módulo. As temperaturas T_{amb} e T_h , e a diferença entre elas, são de extrema importância, e por isso devem ser verificadas e conhecidas para que o módulo funcione em perfeitas condições;
3. Quantidade de calor a ser removida do lado quente (Q_h), tendo em conta a quantidade absorvida pelo lado frio da termopilha (Q_c). Neste ponto, toda a carga térmica tem de ser considerada. Os intervenientes desta última são indicados na equação 11.

A Figura 11 ilustra a condensação do vapor de água no módulo Peltier. O vapor de água evaporado no interior da câmara entra em contacto com a superfície fria do módulo (considera-se este prato como sendo a área total de superfície fria do módulo ou do conjunto de módulos). Do lado quente, ter-se-á de colocar um dissipador de calor com um ventilador para facilitar a remoção de energia.

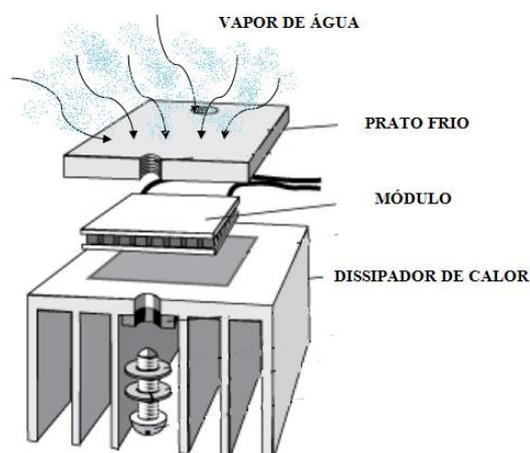


Figura 11. Esquema da condensação do vapor de água no módulo Peltier; Adaptado de: Tellurex®

A temperatura da superfície quente do módulo consiste na soma da temperatura ambiente com o aumento de temperatura devido à remoção de calor no dissipador, e com o aumento devido à potência eléctrica do módulo:

$$T_h = T_{amb} + (V \times I + Q_c) \times R \times Q_c, \quad (12)$$

onde V é a tensão (V) e I (A) a intensidade de corrente, pelo que o seu produto corresponde à potência eléctrica DC necessária ao funcionamento do módulo. R é a resistência eléctrica do módulo e o seu produto com Q_c consiste na resistência térmica do dissipador de calor, em unidades de °C por cada Watt dissipado.

Quanto maior a diferença entre a temperatura na superfície quente (seja do módulo ou do dissipador) e o ar ambiente, mais facilmente é o calor removido. No entanto, e relembrando que se trata de um equipamento futuro doméstico, esta temperatura não deverá ser demasiado elevada de modo a garantir a segurança do utilizador. Assim, a temperatura do lado quente considerada para a análise dos módulos, tendo em conta as curvas disponibilizadas pelos fabricantes, foi de 50°C (valor intermédio).

O valor da potência absorvida por módulo, dependendo do tipo, pode ir de cerca de apenas 1 a 225W (Tellurex®), dentro de certas limitações, o que implica que se utilize mais do que um módulo para uma potência de cerca de 350W.

A Figura 12 representa a curva de performance para três temperaturas diferentes do lado quente do módulo (27, 50 e 65°C), num modelo do fabricante *Watronix, Inc.* Com base na Figura 12 é possível distinguir a quantidade de calor absorvido para uma mesma intensidade I e ΔT , para as distintas situações. No anexo B segue uma curva de performance, a título de exemplo, de um dos módulos estudados da *Tellurex* (Figura 28).

Para a análise das curvas de performance considerou-se que a superfície fria do módulo estaria a 2°C, como considerado inicialmente no capítulo anterior. Para tal, na curva dos 27, 50 e 65°C, o diferencial de temperaturas no módulo é de 25, 48 e 63°C, respectivamente.

Tendo em conta as principais características de um módulo Peltier, é de salientar que o calor máximo absorvido do lado frio, $Q_{m\acute{a}x}$, é conseguido quando o diferencial de temperaturas (ΔT) é nulo com T_h à temperatura ambiente e, vice-versa. O diferencial máximo obtido ($\Delta T_{m\acute{a}x}$) é, de acordo com *Tetechology Inc.*, a máxima diferença de temperatura entre o lado frio e o lado quente dos elementos termoeléctricos quando o módulo está a funcionar à mais elevada intensidade e quando não existe calor

aplicado ao módulo. Este parâmetro é medido com a temperatura do lado quente de um módulo a 300K.

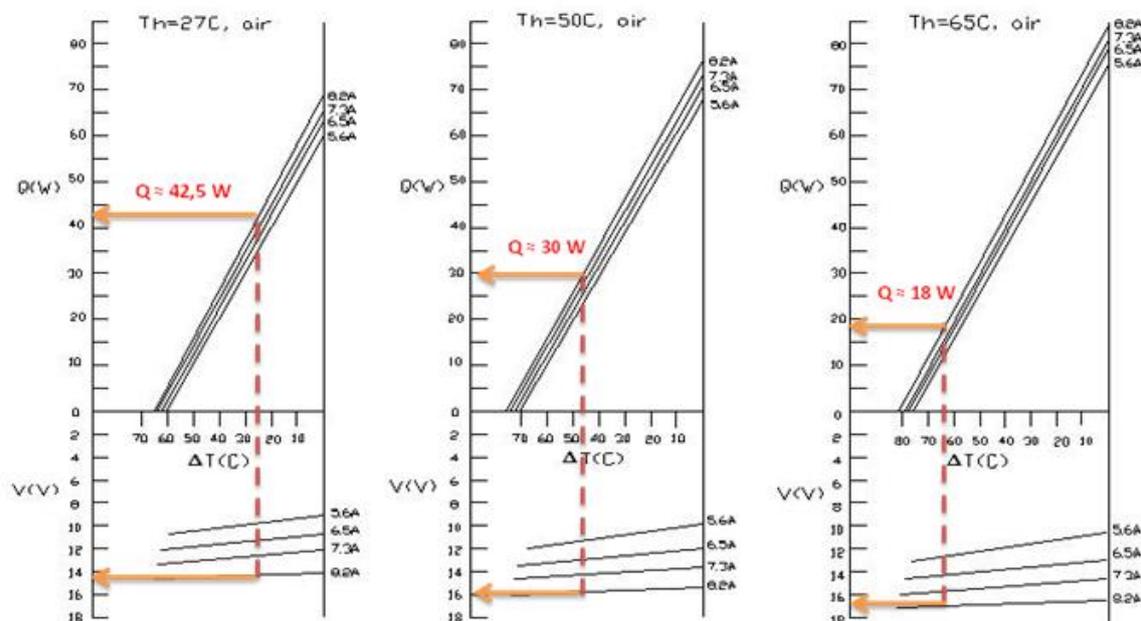


Figura 12. Curvas de performance do modelo INBC1-127.08 da Watronix, Inc., para 27,50 e 65°C de T_h , avaliadas para a intensidade máxima (8,2A); Fonte: Watronix Inc.

Na realidade, é impossível remover todas as fontes de calor de modo a se atingir o verdadeiro $\Delta T_{m\acute{a}x}$. Portanto, este valor serve apenas de indicação da capacidade de arrefecimento de um módulo termoelétrico. Os módulos termoelétricos de multi-estágios são recomendados quando se pretendem elevados diferenciais de temperatura.

É de realçar que se opere o módulo a uma intensidade igual ou inferior à $I_{m\acute{a}x}$. De facto, mediante consulta da Figura 12, constata-se que para um mesmo diferencial de temperaturas, quanto maior a intensidade de corrente, maior será o calor absorvido no módulo (Q na figura). Também se verifica que quanto menor a temperatura do lado quente, para uma mesma intensidade, maior é o calor absorvido na superfície fria. Assim, na análise das curvas de performance, utilizou-se a intensidade máxima de cada módulo, uma vez que a quantidade de calor necessária a absorver do lado frio é bastante elevada.

Considerou-se, portanto, um circuito eléctrico constituído de módulos termoelétricos em série, alimentados por corrente contínua e, no seu conjunto, a área de transferência de calor é o somatório da área total de superfícies frias de cada módulo.

Neste estudo, é considerado que os conjuntos de módulos são constituídos por um só modelo. Encarando um módulo como uma resistência num circuito em série, a intensidade de corrente que o percorre é constante em qualquer ponto deste, enquanto a tensão fornecida pela fonte de corrente é dividida entre as resistências, como ilustrado na Figura 13.

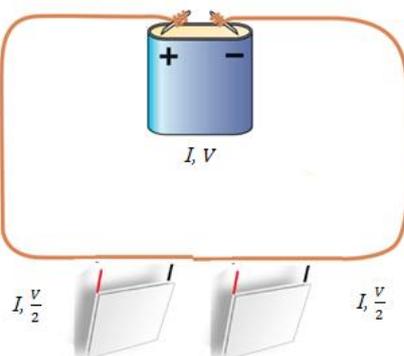


Figura 13. Ilustração dos módulos termoeletrónicos conectados em série; Adaptado de: “Circuitos en serie y en paralelo”

2.3.3. Apresentação e discussão de resultados

Para os diversos fabricantes foi feito um levantamento da informação disponível de cada módulo, pelo que na Tabela 4 é apresentado um resumo dos resultados obtidos. Este quadro foi elaborado tendo em conta o levantamento feito entre todos os modelos estudados, para os valores mais baixos de potência eléctrica necessária, intensidade (de entre as máximas de cada módulo estudado), tensão total no circuito, número de módulos e preço de aquisição do conjunto destes, para os fabricantes anteriormente descritos.

Tabela 4. Resumo dos resultados obtidos num circuito de módulos em electricamente em série

| | POTÊNCIA [W] | INTENSIDADE [A] | TENSÃO [V] | EFICÁCIA TÉRMICA (%) | Nº | PREÇO [Euros] |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------|--------------------------------|
| MENOR POTÊNCIA | 1407 | 8,1 | 173,8 | 25,4 | 11 | 259,9 |
| MENOR INTENSIDADE | 1485 | 1,8 | 825,0 | 23,6 | 50 | 814,6 |
| MENOR TENSÃO | 2324 | 40,0 | 58,1 | 16,0 | 14 | - |
| MENOR NÚMERO DE MÓDULOS | 1440 | 12,0 | 120,0 | 24,3 | 4 | 205,3 |

Como se constata, a alimentação mínima de um conjunto de módulos requer uma elevada potência, acima de 1,4kW, pelo que rapidamente inviabiliza esta técnica à função que se pretende. A refrigeração evaporativa é caracterizada por um baixo intervalo de tempo para refrigerar determinado produto, mas também por um menor consumo energético comparativamente a refrigeradores convencionais. Posto isto, esta técnica contraria esta capacidade, pelo que neste parâmetro se verifica a sua não viabilidade técnico-económica.

Verifica-se ainda que, para um menor custo de aquisição, ainda que o número de módulos não seja significativo (4), a intensidade de corrente é demasiado elevada (12A). Há que ter em conta que o diâmetro da cablagem de alimentação de um equipamento eléctrico é proporcional à intensidade que o percorre. A intensidade máxima sugerida pelos orientadores foi de cerca de 4A, pelo que, na Tabela 4, intuitivamente se optaria pela mais baixa intensidade que, no entanto, consiste na vertente mais cara (€814,6). Para o conjunto com a menor tensão necessária não é apresentado o preço uma vez que este não foi disponibilizado.

Tal como anteriormente referido, um aumento na temperatura do lado quente, para uma mesma intensidade (a máxima neste caso), reduz a capacidade do módulo em absorver a quantidade de calor requerida, pelo que um maior número de módulos é necessário ao conjunto. A título de exemplo, foi feita uma comparação num modelo da *Tellurex Corporation*, para as diferentes curvas de performance disponibilizadas, considerando a temperatura do lado frio em 2°C (Tabela 5). Constata-se que mais dispendiosa se torna esta técnica com o aumento da temperatura da superfície quente.

Para o mesmo modelo, é representada a evolução da eficácia térmica com a temperatura T_h (Figura 14).

Tabela 5. Comparação do calor absorvido mediante variação na temperatura do lado quente do módulo TE-127-2.0-1.15 (*standard*) da Tellurex.

| <i>Modelo</i> | <i>Preço/unidade [€]</i> | $T_h [^{\circ}C]$ | $T_c [^{\circ}C]$ | $\Delta T [^{\circ}C]$ | $I [A]$ | $V [V]$ | $Q_c [W]$ |
|-----------------|--------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|---------|---------|-----------|
| TE-127-2.0-1.15 | 26,7 | 30 | 2 | 28 | 15,2 | 15,5 | 73 |
| TE-127-2.0-1.15 | 26,7 | 50 | 2 | 48 | 15,2 | 17,0 | 48 |
| TE-127-2.0-1.15 | 26,7 | 70 | 2 | 68 | 15,2 | 18,4 | 24 |

A eficácia térmica consiste na razão entre o calor absorvido pela superfície fria e o calor gerado por efeito de Joule ($\eta = Q_c / (V \times I)$). Como se verifica na Figura 14, este

parâmetro vai diminuindo com o aumento da temperatura do lado quente, devido ao facto de ocorrer uma diminuição no calor absorvido, juntamente com o aumento da potência eléctrica (uma vez que a tensão aumenta com a temperatura T_h para uma mesma intensidade).

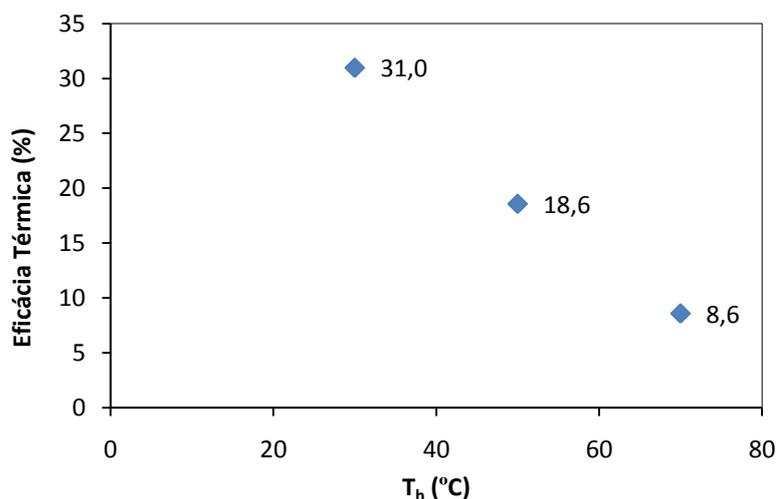


Figura 14. Evolução da eficácia térmica com T_h para o módulo 127-2.0-1.15 (*standard*) da Tellurex

No anexo B, Tabela 8 a 13, são apresentados os parâmetros estudados nesta avaliação de diferentes tipos de módulos, pelo que se verifica a máxima eficácia térmica de 26% para o caso de conjuntos com modelos *standards* da *Tellurex Corporation*. Pode ainda ser constatado o elevado consumo energético dos modelos estudados, particularmente para o caso do conjunto dos modelos de alta potência da *Ferrotec Corporation*, que além de consumistas são pouco eficazes, bem como os da *Tetechnology Inc*. O aumento da potência eléctrica implica o aumento do calor total a ser dissipado do lado quente. Na Figura 15 é ilustrada a quantidade total de calor a ser dissipado para cada um dos casos apresentados na Tabela 5.

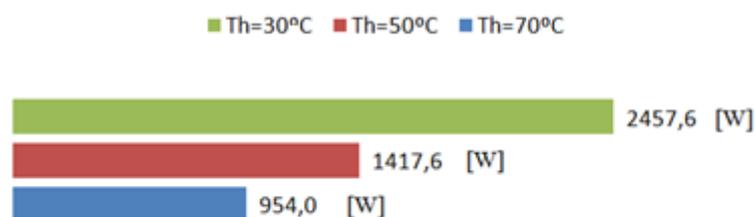


Figura 15. Quantidade de calor a dissipar para cada T_h no módulo 127-2.0-1.15 (*standard*) da Tellurex; A verde para 70°C, a vermelho para 50°C e a azul para 30°C.

2.3.4. Notas conclusivas

Perante a avaliação desta técnica de captação do vapor, constata-se a não viabilidade da mesma. Um módulo termoelétrico, por si só, não é capaz de absorver todo o calor requerido, pelo que o conjunto de módulos conectados em série perspectivava-se uma boa solução para a condensação de vapor. No entanto, trata-se de uma alternativa que consumirá demasiada energia para a aplicação pretendida, e dispendiosa. A limitação energética contrasta com uma das vantagens da refrigeração evaporativa a vácuo, uma vez que esta é caracterizada pelos seus baixos consumos relativamente aos sistemas de refrigeração comuns.

A eficácia térmica da técnica ficou aquém do que se pretendia, pelo que o baixo valor desta remete a esta mesma conclusão. Este parâmetro obteve valores na ordem dos 15 a 26%, o que reflecte a elevada geração de calor por efeito Joule ($V \times I$) face ao calor total absorvido (Q_c). O conjunto dos modelos de alta potência da *Ferrotec Corporation* mostraram-se pouco eficazes, e com elevadíssimas potências DC (acima dos 2kW). No entanto, com estes modelos seria necessário um menor número de módulos. Os modelos de alta performance da *Tetechology Inc.* demonstraram capacidade para se conseguir relativamente elevado Q_c (por módulo), recorrendo a baixas intensidades de corrente e moderadas tensões. No entanto, em termos de eficácia térmica não são mais vantajosos que os modelos *standards* que, para o fabricante *Tellurex Corporation*, demonstraram ser os modelos mais eficazes, com recurso a menores intensidades. Logo, menor potência DC e menor calor a ser dissipado na totalidade do conjunto. No entanto, ainda assim, não se adequam à tarefa especificada. Quanto a módulos multi-estágios, são adequados para quando se necessita de um maior diferencial de temperaturas entre lado frio e lado quente, por exemplo, superior aos 68°C normalmente verificados, pelo que não oferecem vantagens no presente caso.

3. ADSORÇÃO DE VAPOR EM SÍLICA-GEL

Neste capítulo é avaliada a capacidade de adsorção do vapor de água em sílica-gel, de acordo com as condições requeridas. É elaborada uma breve introdução de fundamentos inerentes ao processo de adsorção, bem como um levantamento dos parâmetros que influenciam a sua performance. Perspectiva-se que sirva de base a um estudo experimental associado às condições de geração de vapor na refrigeração evaporativa. Trata-se de uma revisão baseada em artigos de carácter científico, que estudam o comportamento de diversos tipos de sílica-gel na adsorção de vapor de água, em condições diferentes das que têm vindo a ser estudadas em capítulos anteriores. Deste modo, é recomendada a via experimental para comprovar ou suprimir as conclusões constatadas neste capítulo.

3.1. Fundamentos do processo de adsorção

A possibilidade de recorrer a sólidos porosos para adsorver grandes volumes de vapor foi descoberta no século XVIII, quando se constatou que determinada espécie de carvão retinha nos seus poros grandes quantidades de vapor de água. Verificou-se que este vapor de água era libertado quando submetido a um aquecimento (processo denominado de regeneração, dessorção ou reactivação). Assim, rapidamente se efectuaram experiências para testar esta técnica. Contudo, a nível industrial, o desenvolvimento desta é relativamente recente. De acordo com Ruthven (1984), a aplicação mais comum a nível industrial consiste em utilizar uma coluna adsorvedora (adsorvedor), empacotada com um adsorvente hidrofílico adequado (superfície sólida porosa que permite a adsorção do fluxo), para se proceder à remoção de vestígios de fluxos de gás ou líquidos, como uma espécie de secador. De facto, o processo de adsorção é visto como um meio de separar misturas de dois ou mais fluxos. A adsorção é então caracterizada por uma mudança de concentração na substância a adsorver (adsortivo), quando submetida ao contacto com uma superfície adsorvente (o material já adsorvido é denominado de adsorvato). Está associada ao processo no qual as moléculas se acumulam na camada interfacial e, de um modo genérico, pode ser descrita pela reversível retenção superficial mediante forças de Van der

Waals (Dabrowski, 2001). Na Figura 16 é ilustrada a adsorção de moléculas de água sobre uma superfície adsorvente.



Figura 16. Retenção das moléculas de água numa superfície adsorvente.

Existem dois tipos de mecanismo de adsorção: física e química. Segundo Sing et al. (1985), considera-se que a adsorção física ocorre sempre que um gás adsorvável é colocado em contacto com a superfície do sólido adsorvente. A ordem de grandeza do calor envolvido é semelhante à da condensação de vapores. Pode-se então dizer que este tipo de adsorção é comparável ao processo de condensação e, como regra geral, consiste num processo reversível que ocorre a uma temperatura abaixo, ou próxima, da temperatura limite da substância adsorvida. Este mecanismo de adsorção é caracterizado por um decréscimo da energia livre e aumento da entropia do sistema de adsorção, pelo que se trata de um processo exotérmico, isto é, liberta calor (Dabrowski, 2001). A adsorção química ocorre normalmente a temperaturas superiores às da adsorção física, e é causada pela reacção entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Neste tipo de adsorção, ocorre transferência de electrões, rearranjo dos átomos e a fractura ou formação de ligação química. Desta forma, o adsorvato e as moléculas do adsorvente nunca mantêm o seu estado original.

Sem que se alterem significativamente as propriedades físico-químicas do adsorvente, o ciclo de adsorção/dessorção pode, de um modo geral, ser repetido muitas vezes, e pode ser dividido em dois estágios. O primeiro consiste na adsorção do fluido no material adsorvente e o segundo na dessorção do mesmo (a libertação do adsorvato da superfície deste). Este processo de dessorção ocorre alternando o estado de equilíbrio, ou seja, fazendo variar a pressão, reduzindo-a, ou aumentando a temperatura.

Como ferramenta importante na descrição do fenómeno que ocorre em vários tipos de interfaces, a isoterma de adsorção consiste na relação entre a quantidade adsorvida

e a pressão de equilíbrio do gás, concentração, ou outro parâmetro que influencie esta capacidade. Dabrowski (2001), caracteriza este conceito como “fundamental na ciência da adsorção”, constituindo fonte primária de informação num processo de adsorção. Existem diversos tipos de isotermas, como ilustrado e descrito no anexo C, Figura 29.

Uma explicação clássica para a ocorrência da histerese de adsorção tem a ver com a modificação da estrutura dos poros durante a adsorção/dessorção. Esta histerese surge quando as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem, normalmente na gama das isotermas de adsorção física multicamada, e está geralmente associada à condensação por capilaridade em estruturas mesoporosas. Tal como as isotermas, também os denominados *loops* de histerese exibem diversas formas, mediante classificação da IUPAC (Figura 30 no anexo C).

A procura de um adsorvente adequado à aplicação pretendida constitui, de um modo geral, o primeiro passo no desenvolvimento de processos de separação por adsorção. Uma vez que a capacidade de adsorção varia geralmente com a temperatura e com a composição, as condições de processo são essenciais a ter em conta para se obter a maior adsorção possível (Dabrowski, 2001). No entanto, no presente caso já se considera conhecida a temperatura e a pressão a que se encontra o vapor de água (5°C, e à sua pressão de saturação), pelo que é a partir destas condições que se inicia o estudo.

De acordo com Ruthven (1984), a sílica-gel é um dos principais adsorventes microporosos utilizados em aplicações industriais. Outros dos adsorventes considerados práticos são a alumina e o carbono activados, bem como a zeolite. A sílica-gel e a alumina têm altas afinidades a água a elevadas humidades. As zeolites são indicadas para mais baixas humidades, uma vez que nessas condições se mostram mais eficazes. O carbono activado demonstra pouca afinidade à humidade. Este último, sendo uma substância hidrofóbica, tem baixas capacidades de secagem de gás, particularmente a baixas humidades e é, por isso, considerado um não dessecante.

A sílica gel consiste numa forma parcialmente desidratada de um ácido silícico coloidal polimérico, de fórmula química $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Segundo Yang (2003), é considerado o dessecante mais utilizado devido à sua grande capacidade de adsorver água. A sua facilidade de regeneração, comparativamente às zeolites, torna-a bastante atractiva.

A química de superfície da sílica-gel rege-se pela presença dos denominados grupos hidroxilos, ou grupos silanóis (Si-OH). São estes grupos que conferem à sílica-gel

as suas características polares, permitindo assim a hidratação desta através da adsorção de moléculas de água. Estes grupos podem ser classificados sob três formas distintas: silanóis livres (ou isolados), em ligações de hidrogénio, ou geminais, como mostra a Figura 17 (Yang, 2003). A presença destes grupos concede um determinado grau de polaridade à superfície e, por isso, moléculas como água, álcoois, fenóis, aminas e hidrocarbonetos não saturados, são preferencialmente adsorvidas comparativamente a moléculas não polares, tais como hidrocarbonetos saturados (Ruthven, 1984).

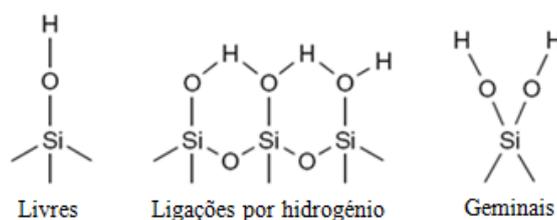


Figura 17. Três tipos básicos de grupos silanóis em sílicas; Fonte: Adaptado de Yang (2003)

No entanto, na superfície da sílica-gel podem existir, para além dos grupos silanóis, moléculas de água que foram adsorvidas fisicamente e unidas por ligações de hidrogénio como ilustrado na Figura 18 (Wang et al., 2009). A presença destas moléculas prejudica a reactividade da superfície da sílica-gel, uma vez que cobre os grupos silanóis. Na adsorção em sílica-gel, a molécula de água é ligada ao grupo de álcool de sílica (Si-OH), enquanto o grau da cobertura de superfície é baixo. À medida que esta cobertura aumenta, as ligações de hidrogénio tornam-se cada vez mais nas forças principais de ligação.

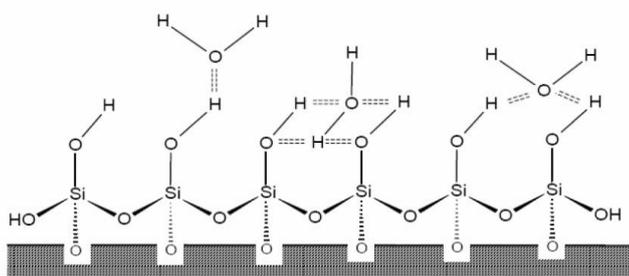


Figura 18. Esquema dos grupos silanóis e moléculas de água adsorvidas fisicamente, por ligações de hidrogénio. Fonte: Oliveira V. V. (2008)

Segundo Afonso et al. (2005), a sílica-gel é segura, não corrosiva, barata, abundante, e muito utilizada devido à sua grande capacidade de adsorção e estabilidade química.

3.2. Efeito das condições de operação na capacidade de adsorção

A quantidade de vapor adsorvido por uma amostra de sólido poroso é proporcional à massa/volume deste, e depende da temperatura e pressão do leito, bem como da natureza do adsorvente e do vapor. Deste modo, a selecção do adsorvente depende do gás a ser adsorvido e da capacidade de retenção deste nas condições requeridas (Afonso et al., 2005). De facto, prevê-se que um sólido poroso capte uma maior quantidade de água aquando de se constatar um elevado volume poroso e uma elevada área de superfície.

De forma a avaliar a viabilidade desta técnica, nas condições de temperatura e pressão que o processo de refrigeração impõe, foi efectuada uma análise da isoterma de adsorção para alguns dos estudos sondados. Tal como nas técnicas anteriormente estudadas, consideram-se as condições extremas de temperatura e pressão inerentes ao processo de refrigeração evaporativa (5°C e 0,87kPa, respectivamente), para avaliar a capacidade de retenção do vapor em sílica-gel. Na Figura 19 são apresentados os resultados experimentais obtidos em equilíbrio de adsorção, de acordo com o trabalho efectuado por Xia et al. (2008). A pressão de equilíbrio corresponde à pressão do gás a ser adsorvido, enquanto a temperatura é obtida mediante influência da temperatura do gás e das partículas de sílica-gel. Como se pode constatar, para uma mesma pressão de gás, quanto mais baixa a temperatura, maior a capacidade de adsorção da sílica-gel. Com base nos resultados apresentados na Figura 19, pretende-se determinar as condições que permitam a máxima capacidade de adsorção da sílica-gel ($x = 0,3\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sílica-gel}}$), nas condições em estudo. Sendo assim, recorreu-se ao modelo de Dubinin-Astakhov, que é dado por:

$$x = x_0 \times \exp \left[-k \times \left(\ln \frac{P(T_s)}{P(T_v)} \right)^n \right], \quad (13)$$

Na equação 13, x é a capacidade de adsorção ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sílica-gel}}$), $P(T_s)$ a pressão de saturação do vapor à temperatura da sílica-gel (Pa), e $P(T_v)$ a pressão de saturação do

vapor à temperatura de 5°C (Pa). x_0 , k e n , são constantes determinadas por um processo de ajuste fazendo variar a pressão e temperatura, que tomam respectivamente os seguintes valores de 0,348;0,449; e 1,609.

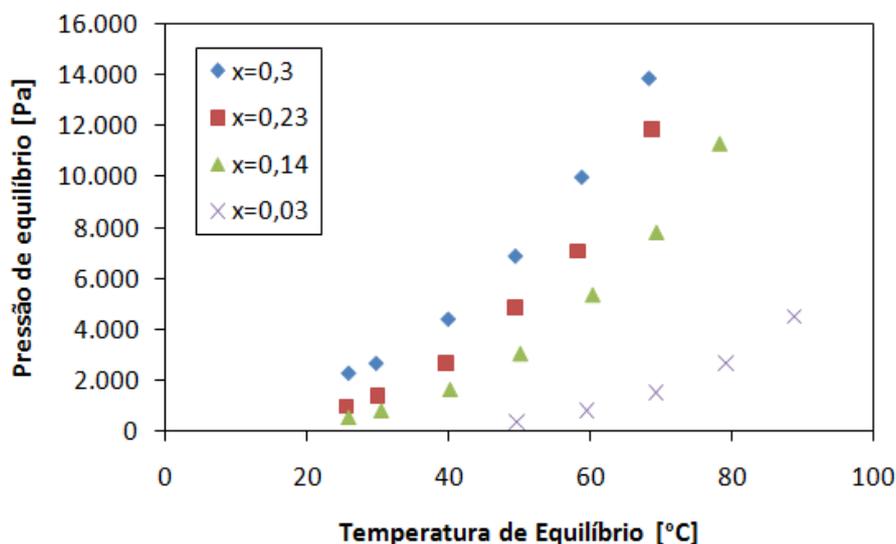


Figura 19. Evolução da temperatura e pressão de equilíbrio para diferentes capacidades de adsorção da sílica gel; Fonte: Xia, et al., 2008

Assim, e recorrendo à equação 13, é possível, mediante o valor determinado de $P(T_s)$, calcular a temperatura da sílica-gel em equilíbrio para que se consiga a capacidade máxima de adsorção referida. Nesse sentido, o valor obtido foi de 7,9°C. Como se constata, a temperatura da sílica é superior à temperatura do vapor. Isto poderá ter a ver com o facto de o processo de adsorção ocorrer num leito até que se atinja o referido equilíbrio, entre o estado do vapor e o estado do adsorvente e, uma vez que é exotérmico, requer uma temperatura de equilíbrio da sílica-gel superior à do vapor. Há que ter em conta que toda a libertação do calor não é momentânea, ou seja, ocorre gradualmente. Neste estudo não foi revelado o tempo necessário para estabelecer o equilíbrio, mas este depende essencialmente da transferência de calor e de massa no adsorvente como descrito em secções posteriores.

Assim, pode-se concluir que para uma mesma pressão de vapor, quanto mais baixa for a temperatura das partículas de sílica-gel, maior será a capacidade de retenção, até que esta fique saturada. De facto, estes resultados são coerentes com outros estudos analisados, de acordo com os respectivos modelos de ajuste. Xia et al. (2008) não

especificam a sílica-gel utilizada mas os valores típicos de retenção máxima das sílica-gel usualmente rondam os 0,25 a 0,45kg_{água}/kg_{sílica-gel}, dependendo das condições de operação (Xia et al. (2008); Chua et al. (2002); Ng et al. (2001); Afonso e Silveira Jr. (2005), etc.).

Se for considerada uma capacidade máxima de adsorção da sílica-gel de 0,45 kg_{água}/kg_{sílica-gel}, uma vez que o caudal mássico é admitido como sendo de 0,14g/s, o tempo a que se prevê atingir a saturação máxima (450g) é de 53,6 minutos. Considerando o tempo máximo de operação do equipamento de refrigeração em 300 segundos, a utilização da mesma sílica-gel pode ser efectuada durante 11 ciclos. No entanto, isto não é linear. Trata-se de uma aproximação grosseira, uma vez que depende de outros conceitos, analisados em secções seguintes.

3.3. Influência da porosidade no processo de adsorção

3.3.1. Efeito nas condições de operação

A maioria dos adsorventes sólidos utilizados em aplicações industriais possui uma complexa estrutura porosa, consistindo em poros de diferentes dimensões e formas (Dabrowski, 2001). Se os poros têm a forma de uma fenda, pode-se falar em termos de “largura de poro”. Caso se tratem de poros de forma cilíndrica, recorre-se frequentemente ao conceito de “diâmetro de poro”. A significância dos poros nos processos de adsorção depende fortemente da sua dimensão. A porosidade total é classificada em 3 grupos distintos, de acordo com a classificação IUPAC (1nm=10Å)

- Microporos: largura inferior a 2nm (< 20Å);
- Mesoporos: largura entre 2 e 50nm (20 - 500Å);
- Macroporos: largura superior a 50nm (> 500Å);

Estes limites são, de certa forma, arbitrados, uma vez que o mecanismo de preenchimento dos poros é dependente da forma do poro, mas também das propriedades do adsorvivo, e das interacções adsorvente-adsorvato (Sing et al., 1985).

A Figura 20 ilustra a curva de diâmetro do poro em função do volume dos poros, para três tipos de sílica-gel: A, B e C (Li et al., 2007). A zona na curva onde ocorre

o pico indica a dominância do tipo de poro. Constata-se que a sílica-gel do tipo A é predominantemente microporosa, enquanto as do tipo B e C são essencialmente mesoporosas.

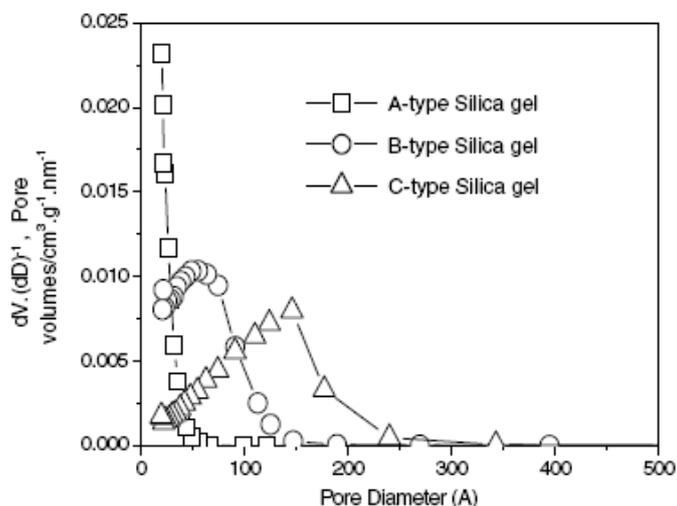


Figura 20. Diâmetro do poro em função do volume dos poros de diferentes tipos de sílica-gel; Fonte: Li et al. (2007)

Devido ao facto da dimensão dos microporos poderem ser comparados à das moléculas dos adsorvatos, todos os átomos e moléculas dos adsorventes microporosos podem interagir com as espécies de adsorvatos. Consequentemente, a adsorção em microporos é essencialmente um processo de preenchimento dos poros no qual o volume destes é o principal factor controlador. Todo o volume acessível presente nos microporos pode ser visto como o “espaço de adsorção”. Este preenchimento de microporo contrasta com a cobertura de superfície que ocorre nos mesoporos e macroporos. Assim, este fenómeno é entendido como o primeiro processo da adsorção física, seguido do preenchimento dos mesoporos e macroporos, respectivamente. Nos macroporos, a área de superfície do sólido é muito pequena e, por isso, a adsorção à superfície é muitas vezes negligenciada. Neste tipo de poro não ocorre o fenómeno da condensação por capilaridade do adsorvato (Dabrowski, 2001).

Nos mesoporos, o seu preenchimento ocorre mediante duas etapas distintas: adsorção monocamada e multicamada, e condensação por capilaridade. Na adsorção monocamada, todas as moléculas adsorvidas estão em contacto com a camada superficial de adsorvente. Em adsorção multicamada, o espaço de adsorção acomoda mais do que uma camada, pelo que nem todas as moléculas adsorvidas estão em contacto directo com a camada superficial do adsorvente. Quanto à condensação por capilaridade, o espaço de

poro residual, o qual permanece após a adsorção multicamada ter ocorrido, é preenchido com condensado separado da fase de gás pelo menisco. Este fenómeno é muitas vezes acompanhado pela histerese de adsorção, como anteriormente referido.

Os principais parâmetros que caracterizam a mesoporosidade são a área de superfície específica, o volume e dimensão do poro, e a distribuição do volume deste. Segundo Monge et al. (2009), a caracterização destes três é importantíssima para avaliar a aplicabilidade do líquido ou gás ao processo. De facto, Monge et al. (2009) possibilitam concluir que apenas as sílica-gel com mesoporosidade permitem adsorver água na gama das altas pressões. Isto indica que a adsorção de água a baixas pressões relativas ocorre principalmente na microporosidade, enquanto a adsorção a elevadas pressões relativas ocorre na presença de mesoporosidade. Uma vez operando a uma mais baixa pressão de vapor de água, o recurso a sílica-gel microporosa torna-se no processo de adsorção mais rápido comparativamente a qualquer outro tipo (mesoporosa ou macroporosa), dado que à medida que a porosidade alarga, a água adsorve a mais altas pressões relativas.

No mesmo estudo, foi constatada a não existência de uma relação entre a quantidade total de grupos OH e a quantidade de água adsorvida a baixas pressões relativas, mostrando assim o pequeno efeito da química de superfície nas sílica-gel parcialmente desidroxiladas neste caso. Deste modo, a forma da isoterma é constatada como somente dependente da distribuição de tamanho do poro. O facto de normalmente se verificar uma adsorção similar no início do processo de adsorção, em diversos tipos de sílica-gel, é devido à interacção entre a água e os grupos silanóis, até que estes sejam cobertos. Quanto ao estado físico da fase adsorvida, verifica-se que a água adsorvida tem diferentes estruturas dependendo da dimensão dos poros nos quais são adsorvidos.

Li et al. (2007) estudam a influência da humidade relativa na quantidade de água adsorvida nos três tipos de sílica-gel, com diferente dimensão média dos poros. De entre os três tipos de sílica-gel, o tipo C possui o maior volume total de poros, o maior diâmetro de poros e a menor área de superfície específica. A Figura 21 representa a isoterma de adsorção de moléculas de água dos três tipos de sílica-gel. Pela Figura 21, é possível constatar que a uma baixa humidade relativa, o equilíbrio das quantidades de água adsorvidas no tipo A foram as maiores, enquanto no tipo C eram as menores.

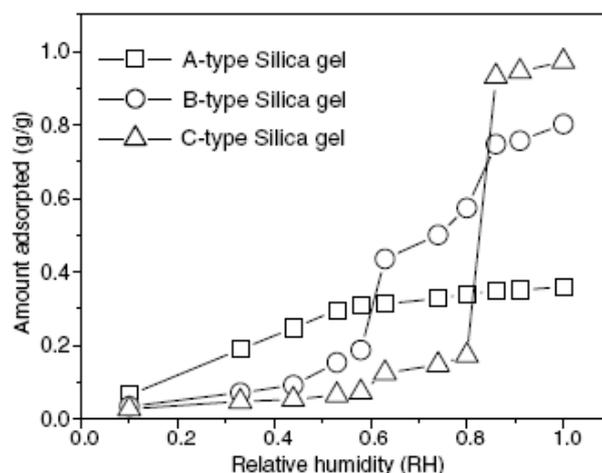


Figura 21. Quantidade adsorvida função da umidade relativa do vapor de água a 303K; Fonte: Li et al. (2007)

Isto tem a ver com o facto de, a baixas humidades relativas, a adsorção de camada monomolecular ser dominante, pelo que a presença dos grupos hidroxilos têm real importância na adsorção (comportamento hidrofílico). No tipo B, a captação aumentou rapidamente na gama dos 60 a 85% de humidade relativa, e voltou a aumentar de forma mais lenta para humidades relativas superiores (isoterma tipo V). Isto deve-se ao preenchimento dos microporos, o qual ocorre em primeiro lugar, seguido da condensação capilar nos mesoporos. Por sua vez, devido à sua elevada média de tamanho de poro, e volume, o tipo C adsorveu maior quantidade às mais altas humidades relativas.

Deste modo, às mais baixas humidades relativas, foi a sílica-gel microporosa (tipo A) que obteve a maior taxa de adsorção do vapor. No entanto, a elevadas humidades relativas, a condensação por capilaridade ocorre, motivo pelo qual a capacidade de adsorção acaba por decrescer. Daqui se conclui que a microporosidade é vantajosa a reduzidas humidades relativas, uma vez que apresenta a maior quantidade de adsorção. No entanto, na situação que se pretende avaliar, verifica-se uma elevada humidade relativa, pelo que a mesoporosidade constitui opção a ser tomada em consideração. Este facto implica o ensaio experimental, com o intuito de desmistificar qual a melhor opção de porosidade a optar, uma vez que a microporosidade se mostra vantajosa quando utilizada a baixas pressões relativas, enquanto a elevadas humidades relativas, é a mesoporosidade que se apresenta mais atractiva.

3.3.2. Efeito na transferência de massa e de calor

A principal desvantagem do uso de adsorventes sólidos consiste na sua baixa condutividade térmica. Os vazios entre os grânulos levam a uma descontinuidade no leito e, por isso, a condutividade térmica destes diminui consideravelmente. O decréscimo do tamanho dos grânulos aumenta a área de contacto entre eles e, conseqüentemente, a taxa de transferência de calor intra-granular. No entanto, aumenta a resistência à transferência de massa (Demir et al., 2009).

Existem dois tipos de mecanismos de transferência de massa que ocorrem num leito granular de adsorvente poroso: transferência intra-partícula (entre os grânulos de adsorvente) e inter-partícula (através dos vazios entre eles). No entanto, o mecanismo de transferência de calor e de massa num leito de adsorvente é complexo.

Demir et al. (2009) estudaram um adsorvedor de forma cilíndrica, contendo um leito de sílica-gel também ele cilíndrico, para adsorver vapor de água a 300K e à pressão de 1,917kPa, onde foram analisados três tipos de porosidades diferentes (0,1; 0,2 e 0,3). Demonstrou-se que para cada porosidade a temperatura do leito aumenta com o tempo. A baixa condutividade térmica reduz a capacidade de transferência do calor gerado através do leito, fazendo com que a superfície de adsorvente mais afastada do ponto de início da adsorção, praticamente se mantenha constante. Mediante o pormenor apresentado na Figura 22, constatou-se também que, a superfície que inicialmente contacta com o vapor, aumenta a sua temperatura de forma mais significativa (até aproximadamente 380K) para o caso de uma maior porosidade, uma vez que com um maior volume de poros tem uma menor condutividade térmica, e assim menor transferência de calor se verifica no leito. Pela análise da Figura 22, é evidente que depois de atingida uma temperatura máxima no leito, esta vai diminuindo ao longo do tempo. Isto deve-se ao facto de ocorrer também um decréscimo da taxa de adsorção, uma vez que o leito vai saturando com o tempo. Assim, pode-se concluir que a taxa de adsorção e, conseqüentemente, a geração de calor no leito, decresce com o tempo até que, finalmente, a temperatura deste se uniformiza.

Uma vez iniciado o processo de adsorção, a concentração do adsorvato no leito vai aumentando. Segundo Demir et al. (2009), para a menor das porosidades, a concentração de adsorvato na superfície que interagiu primeiro com o vapor foi a maior,

pelo que se conclui que a redução da porosidade aumenta a resistência à transferência de massa através do leito, levando a maior tempo exigido para remover o calor gerado neste.

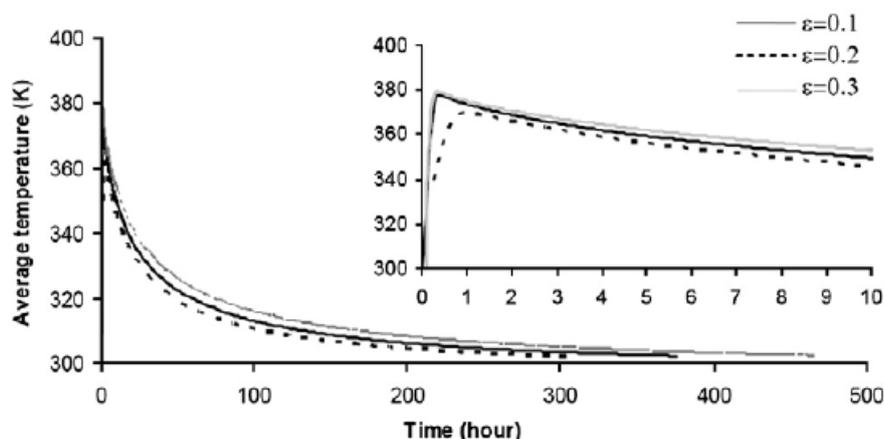


Figura 22. Evolução temporal da temperatura média do leito; Fonte: Demir et al. (2009)

Recorrendo, portanto, a uma sílica-gel com uma maior porosidade, é permitida uma melhor homogeneização da concentração de adsorvato ao longo do leito. Contudo, quanto maior a porosidade, menor a transferência de calor no leito, e portanto maior a temperatura máxima média deste.

Foi possível verificar ainda que, tanto a média da densidade do adsorvato como a da sua pressão, rapidamente se aproximou do estado estacionário. No entanto, as variações de temperatura e concentração do adsorvato são lentas. Assim, ambos revelam que a resistência térmica do leito controla a transferência de calor e de massa através do mesmo.

Finalmente, constatou-se que o aumento da porosidade reduz a condutividade térmica do leito, a taxa de transferência de calor e o período de processo de adsorção requerida no mesmo. Assim sendo, o aumento da condutividade térmica, com a não diminuição da difusividade de massa no leito de sílica-gel, melhora as taxas de transferência de massa e calor neste.

De acordo com Chang et al. (2004), num leito tradicional de adsorção, a taxa de adsorção numa superfície é geralmente elevada e, portanto, num adsorvente poroso, a taxa global de adsorção é essencialmente controlada pela resistência à transferência de massa e de calor. No trabalho referido, foi analisada a resistência à transferência de massa em dois tipos de sílica-gel, uma comercial e uma modificada (otimizada em termos de

transporte de calor e massa). De facto, um controlo adequado do processo de fabricação da sílica-gel, constitui meio simples e directo para se obter um material poroso melhorado. A sílica-gel modificada apresenta menor volume poroso e diâmetro médio dos poros, mas similar área de superfície, quando comparada à sílica-gel comercial. Por sua vez, há que ter em conta que a sílica-gel modificada é predominantemente microporosa, enquanto a comercial é mesoporosa. Um adsorvente microporoso é considerado adequado para a adsorção do vapor de água, e a possibilidade de ocorrer condensação por capilaridade é menor que nos mesoporos. Nestes últimos, a condensação por capilaridade pode ser acompanhada por um fenómeno de histerese, o que poderá provocar uma maior resistência de transferência de massa e um aumento da zona de transferência de massa na curva de avanço. A denominada curva de avanço (concentração relativa do leito em função do tempo) é obtida por um equipamento de adsorção dinâmica, mediante o fluxo de um fluido que contém um adsorvivo com uma concentração inicial (C_0) através de um leito de adsorvente limpo ou regenerado. Esta curva é, então, dependente da geometria do adsorvedor, e é a partir desta que se discute a capacidade de adsorção e a resistência à transferência de massa. A Figura 23 representa a típica curva de avanço para o caso de ambas as sílicas referidas. As setas representadas junto do eixo horizontal da curva, representam a zona de transferência de massa, ou seja, período de tempo até à saturação do leito. Uma menor zona corresponde a uma menor resistência de transferência de massa, portanto, uma superior taxa de transferência de massa no leito. Verifica-se, então, que a sílica-gel modificada ficou saturada num menor intervalo de tempo, comparativamente à sílica-gel comercial, como se previa.

Segundo Wang et al. (2010), a optimização da transferência de massa e de calor num leito de sílica-gel, para acelerar o processo de adsorção/dessorção, tem sido o principal obstáculo a ser estudado nos últimos tempos. Existe, portanto, uma forma muito comum para melhorar ambas as transferências: a optimização do adsorvente.

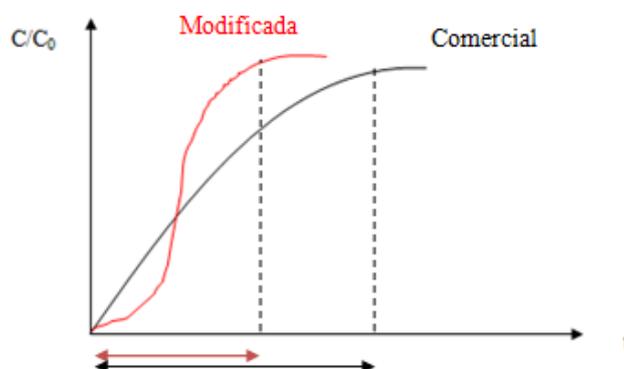


Figura 23. Representação típica da curva de avanço obtida para sílica-gel comercial (a preto) e modificada (a vermelho); Adaptado de: Chang et al. (2004)

Como anteriormente referido, a condutividade térmica de sólidos porosos é considerada muito pobre. Assim sendo, acaba por estar próxima de isolar o material. Portanto, uma vez que a condução constitui a principal forma de transferência de calor no adsorvente, melhorar a condutividade térmica deste constitui uma via eficiente para aperfeiçoar a transferência de calor em processos de adsorção. A adição de materiais com boa condutividade térmica no adsorvente é uma das medidas mais utilizadas e, normalmente, os materiais a adicionar são o pó de cobre e o pó de grafite. Existem, porém, outros métodos, tais como solidificar o adsorvente, adicionar espuma metálica, ou mesmo juntar no mesmo leito diversos tamanhos de grão.

No entanto, existe sempre uma contradição entre a transferência de calor e de massa, como anteriormente constatado. O aperfeiçoamento da transferência de calor diminui sempre a performance de transferência de massa do adsorvente. Deste modo, para além de ser necessário melhorar a transferência de calor, a optimização da transferência de massa pode ser obtida mediante a redução da espessura da camada de adsorvente (é modo mais simples, no entanto reduz a capacidade efectiva do adsorvedor e a quantidade de preenchimento do adsorvente), ou mediante consolidação de uma mistura de grafite expandida. Sendo assim, a adição de pó de grafite, com posterior expansão no leito de sílica-gel, constitui uma possibilidade atractiva.

Eun et al. (2000), estudaram a viabilidade da introdução de pó de grafite, uma vez que esta tem boa condutividade térmica e propriedade de transferência de calor anisotrópico (a variar com a direcção) quando comprimido. Além disso, a porosidade de um bloco compósito de sílica-gel com grafite expandida, é controlável de 32 a 99% quando fabricado pela compressão do pó. A expansão é feita mediante tratamento térmico e o

molde da grafite resultante é feito por compressão. Os blocos compósitos formados por sílica-gel e grafite expandida são considerados bem moldados se mantiverem a sua forma após três ciclos de adsorção/dessorção. O uso de sílica-gel com menor tamanho de partículas mostrou-se favorável (uma vez que aumenta o contacto entre partículas, melhor é a transferência de calor). Deste modo, foram comparados leitos compósitos com diferentes fracções de grafite, com um leito de sílica-gel comum. Verificou-se que as quantidades de adsorção a diferentes temperaturas e à pressão de vapor de água de 4,3kPa (superior ao que se pretende) foi idêntica (Figura 24). Como tal, verifica-se que a introdução de grafite expandida não impede o acesso de água à superfície da sílica-gel. No entanto, a taxa de adsorção melhorou ligeiramente com a adição da grafite expandida. Isto não foi devido à melhoria da transferência de massa, mas sim da transferência de calor, uma vez que o leito compósito é mais denso que o de sílica-gel comum. Quanto maior a quantidade, mais rápida a adsorção.

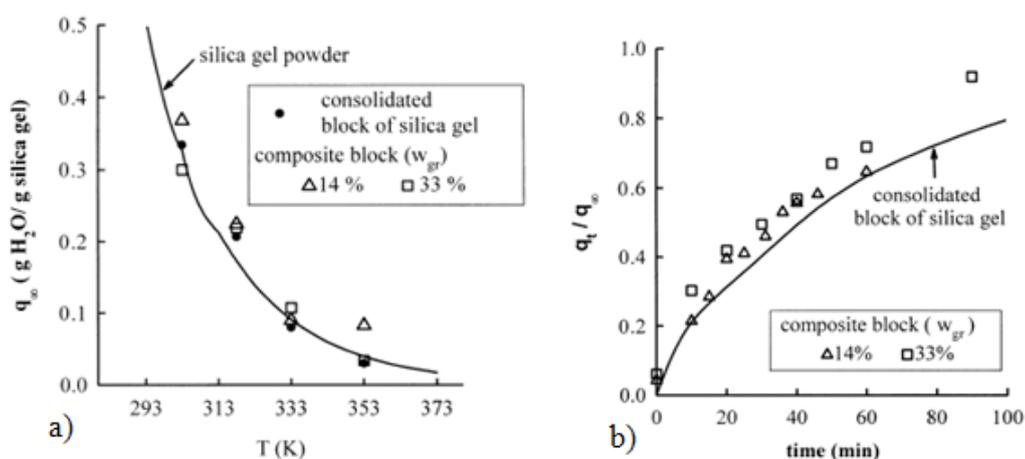


Figura 24. a) Curva isobárica (4,3kPa) de adsorção de leito de sílica gel, e leitos compósitos com fracções de grafite de 14 e 33%; **b)** evolução da taxa de adsorção, a 4,3kPa e 30°C, para os mesmos leitos; Fonte: Eun et al. (2000)

A permeabilidade no adsorvente, que se traduz na menor ou maior transferência de massa, depende da fracção de grafite adicionada e da pressão de moldagem do leito. De facto, uma menor pressão exercida aquando do molde do leito, fornece uma menor resistência à transferência de massa. Constatou-se que a grafite expandida pode ajudar a um aumento da transferência de massa em blocos compósitos até determinada pressão de moldagem, desde que se controle a porosidade do leito, uma vez que com o aumento da pressão o volume de porosidade é cada vez menor. No entanto, à

medida que a pressão de moldagem aumenta, a função da grafite expandida vai diminuindo. Constatou-se que a condutividade do leito compósito depende da fracção de grafite expandida e da densidade desta. Para uma mesma densidade do leito, um aumento na fracção de grafite gera uma maior condutividade térmica, justificando o verificado na Figura 24b).

Conclui-se, então, que a adição de grafite expandida resulta numa maior condutividade térmica e que, até determinada pressão de moldagem, satisfaz a permeabilidade do leito. Este componente não impede a adsorção de água nas partículas de sílica-gel e, tanto a fracção de grafite como a pressão de molde, facilmente controlam as propriedades de transferência de calor e de massa do leito. Deste modo, a porosidade influencia a transferência de massa e, juntamente com a fracção de grafite, é responsável pela menor ou maior transferência de calor. Se for considerado que a transferência de calor é função dos contactos entre as partículas de grafite, os contactos são considerados como função da porosidade e fracção de grafite. Assim, uma elevada pressão de molde implica uma fraca transferência de massa e, uma baixa pressão de molde, uma fraca transferência de calor. Deverão, portanto, ser estudadas experimentalmente as condições que optimizam ambos os processos.

Demir et al. (2010) estudaram a possibilidade da adição de peças metálicas de alumínio, cobre, latão e aço inoxidável num leito de sílica-gel (Figura 25).

A adição de chicanas no interior de um leito é um método muito comum para aumentar a taxa de transferência de calor no mesmo. No entanto, não reduz a descontinuidade e a resistência térmica entre os grânulos de adsorvente. O aumento da percentagem de peças metálicas melhora a transferência de calor mas reduz a transferência de massa no leito. O aço inoxidável, seguido do latão, demonstrou a menor influência na optimização do leito, pelo que se obteve uma baixa transferência de calor. O cobre e o alumínio obtiveram a maior taxa de transferência de calor, sendo que a mistura sílica-gel/alumínio constituiu a melhor opção.



Figura 25. Ilustração das peças metálicas estudadas para melhorar a condutividade térmica; a)cobre; b)alumínio, c) aço inoxidável; d)latão; Fonte: Demir et al. (2010)

No entanto, a taxa de arrefecimento foi melhorada pela adição de menores dimensões de peças metálicas, uma vez que se faz aumentar a área de contacto entre os grânulos de sílica-gel.

3.4. Nível de regeneração

A quantidade de energia consumida no processo de regeneração é considerada como a responsável pelo custo da desumidificação de um gás (Li et al., 2007).

No estudo elaborado por Ng et al. (2001), foram estudadas as condições que influenciam a capacidade de regeneração para três tipos de sílica-gel. A Tabela 6 especifica as principais propriedades termofísicas de cada uma.

Tabela 6. Propriedades físicas dos três tipos de sílica-gel estudados; Adaptado de: (Ng et al., 2001)

| Tipo de sílica-gel | A | 3A | RD |
|--|-------|-------|-------|
| Área de superfície específica (m ² /kg) | 650 | 606 | 650 |
| Volume poroso (ml/g) | 0,360 | 0,450 | 0,350 |
| Média do diâmetro do poro (Å) | 22 | 30 | 21 |
| Conteúdo em água (%) | < 2 | 0,870 | - |
| Condutividade térmica (W/mK) | 0,174 | 0,174 | 0,198 |

A Performance de adsorção dos adsorventes é influenciada pelos parâmetros de operação (temperatura e pressão de equilíbrio), mas também pela natureza do adsorvente, ou seja, pelas suas propriedades termofísicas, como anteriormente referido. A sílica-gel do tipo A apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 0,4kg_{água}/kg_{sílica-gel}, e a sílica do

tipo RD de $0,45\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sílica-gel}}$. Para esta última, a temperatura estimada de adsorção, mediante a equação de melhor ajuste aos dados experimentais, foi de $14,6^{\circ}\text{C}$. Constatase que o tipo A e o tipo RD têm propriedades físicas similares, o que leva a características semelhantes na regeneração a diferentes temperaturas, uma vez que a capacidade de adsorção constituiu a essencial diferença entre ambas.

Verificou-se que uma temperatura de 90°C foi suficiente para se atingir 95% da regeneração, em todos os três tipos de sílica-gel estudadas. No entanto, constata-se também que, até certo ponto, quanto maior a temperatura da fonte de calor, maior a percentagem de água dessorvida, ou seja, maior será a capacidade de adsorção num próximo ciclo. Conclui-se que a taxa de dessorção da água é dependente do tempo e das temperaturas de regeneração. Esta temperatura de regeneração mostra-se reduzida quando comparada a, por exemplo, zeolites (por volta dos 350°C). Com uma temperatura mais elevada, obviamente se atingem mais rapidamente os 95% de regeneração. Contudo, a curva de dessorção estabiliza aquando de se atingir determinada temperatura no adsorvente, uma vez que este aparenta dessorver a água na sua totalidade.

A sílica-gel do tipo 3A obteve um menor tempo de resposta (2 minutos e 30 segundos), pelo que se estima que seja devido ao maior volume poroso. No entanto, para temperaturas de regeneração inferiores, entre 70 a 90°C , foi atingida 75% da regeneração.

Como conclusão, constata-se que quanto maior a temperatura fornecida pela fonte de calor, até determinado instante (temperatura de pico), maior é a capacidade de regeneração da água e quanto maior for o volume poroso, menor o intervalo de tempo necessário para se atingir determinada percentagem de água dessorvida.

De facto, tal como referido anteriormente, à medida que a temperatura aumenta, o adsorvato vai sendo gradualmente dessorvido. Um aumento gradual na taxa de aquecimento (β_H na Figura 26) leva a um aumento na temperatura de pico. A partir desta, o aumento da temperatura para a regeneração não influencia a taxa de dessorção, pelo que esta temperatura máxima deve ser experimentalmente determinada. Assim, mediante o conhecimento destas temperaturas, torna-se possível saber qual a energia de activação necessária à dessorção, sabendo, no entanto, que quanto menor a dimensão do poro, maior será esta, com base nos estudos efectuados em secções anteriores.

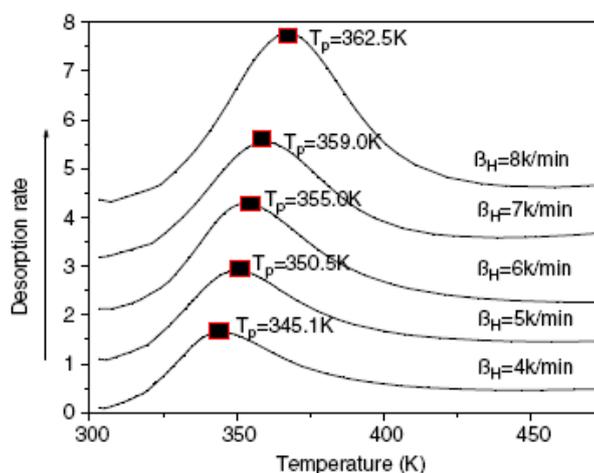


Figura 26. Taxa de dessorção em função da temperatura de regeneração (sílica microporosa); Fonte: Li et al. (2007)

3.5. Aplicação à refrigeração evaporativa a vácuo

A técnica de captação de vapor apresentada neste estudo consistiu no processo de adsorção do vapor de água em sílica-gel. Esta análise foi baseada numa revisão de estudos científicos que pretendem comprovar a capacidade deste adsorvente na adsorção do vapor de água, e a possibilidade da sua aplicação nas condições de operação especificadas. A sílica-gel constitui um dessecante bastante utilizado, uma vez que a presença de grupos silanóis reflecte a elevada capacidade de adsorção de moléculas de água. Constatou-se que, para uma mesma pressão de vapor de água, quanto menor a temperatura maior é a capacidade de adsorção de água nos poros de sílica-gel. Do mesmo modo, as baixas temperaturas necessárias à regeneração da sílica-gel constituem forte atracção para o seu uso na presente aplicação. Verificou-se que para uma mesma pressão, quanto maior a temperatura atingida, maior a quantidade de água dessorvida e quanto mais porosa a sílica-gel, menos tempo é necessário para dessorver determinada quantidade.

A capacidade máxima de adsorção de sílica-gel comercial é de aproximadamente 0,4 a 0,45kg_{água}/kg_{sílica-gel}. No entanto, estes valores são também dependentes das propriedades termofísicas do adsorvente. Uma maior área de superfície específica e volume poroso leva a uma maior quantidade adsorvida de água. Na gama das baixas pressões relativas, a microporosidade constitui a melhor opção. Assim, uma vez que

se opera a baixas temperaturas e pressões, a utilização de sílica-gel microporosa torna-se atractiva para utilização no equipamento de refrigeração evaporativa a vácuo. No entanto, o uso deste tipo de porosidade não dispensa a necessidade de ser experimentalmente ensaiada, dado que para as mais altas humidades relativas constatou-se que a mesoporosidade apresentava a melhor taxa de adsorção, bem como uma maior facilidade de regeneração do adsorvente. Com uma temperatura de regeneração superior, consegue-se uma maior quantidade de água dessorvida da superfície da sílica-gel. No entanto, para cada taxa de aquecimento, é estabelecida uma temperatura máxima que permite a também máxima taxa de dessorção. Assim, mediante o conhecimento destas temperaturas é possível determinar a energia de activação que rege o custo do processo de adsorção de vapores. Uma vez que se pretende contribuir ao projecto de um refrigerador vácuo doméstico, a utilização de sílica-gel torna-se ainda mais aliciante se tivermos em conta que a regeneração poderá, eventualmente, ser feita no próprio equipamento. Para tal, perspectiva-se que se tenha de recorrer a uma fonte de calor do mesmo e, que dessa forma, se consiga aproveitar um mesmo leito de sílica-gel num estabelecido número de utilizações.

O aumento da porosidade reduz a condutividade térmica do leito, a taxa de transferência de calor e o período de processo de adsorção requerida, de acordo com as condições de operação. Para optimização da transferência de massa e de calor na sílica-gel, uma vez que estas influenciam a taxa de adsorção, verificou-se a possibilidade da adição de materiais de elevada condutividade térmica. No entanto, sempre que se melhora a transferência de calor num adsorvente, diminui-se a transferência de massa no mesmo. De facto, uma maior pressão de moldagem aplicada a um leito compósito, de sílica-gel com grafite expandida, gera uma menor porosidade neste. Assim, consegue-se uma melhor condutividade térmica entre as partículas de adsorvente dado que a área de contacto entre estas aumenta. No entanto, menor é a permeabilidade no adsorvente e, assim, menor a transferência de massa. Portanto, a adição de materiais necessita de ser ensaiada experimentalmente nas condições do processo, até que se consiga definir a relação óptima entre estes dois mecanismos de transferência.

4. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

No presente trabalho, foram estudadas diferentes alternativas para a captação do vapor de água proveniente do processo de refrigeração evaporativa a vácuo. É essencial reter o vapor de água gerado durante o processo, uma vez que este o retarda ou interrompe. O objectivo consistiu em avaliar a capacidade de retenção do vapor com vista à conservação das características essenciais da refrigeração evaporativa a vácuo, nomeadamente o baixo consumo energético. Neste sentido, foram contemplados o dimensionamento de um condensador de vapor por refrigeração a etanol, a implementação de módulos termoeléctricos, de efeito Peltier, e a viabilidade de adsorção do vapor em sílica-gel, quando em condições de baixa pressão.

O condensador de vapor por refrigeração a etanol constituiu a primeira técnica a avaliar, uma vez que as temperaturas disponíveis deste permitiam a condensação do vapor nas condições especificadas. No entanto, à mais baixa temperatura admissível, o comprimento necessário do tubo foi considerado demasiado elevado, sendo de cerca de 2,5m. Ainda assim, esta alternativa não foi totalmente descartada, uma vez que pode ser utilizada em testes laboratoriais.

Deste modo, foram estudadas outras duas alternativas. Inicialmente foi analisada a viabilidade da utilização de módulos termoeléctricos. Estes módulos funcionam por efeito Peltier, pelo que se consegue uma diferença de temperaturas significativa entre cada extremidade do dispositivo. Teve-se como propósito prever as condições necessárias à condensação do vapor na superfície fria do módulo termoeléctrico. Uma vez que a potência necessária para a condensação do vapor nas condições referidas era demasiado elevada, comparativamente à finalidade que estes dispositivos normalmente se destinam, ter-se-ia de recorrer a um conjunto de módulos conectados em série. Como tal, a potência eléctrica necessária ao funcionamento destes mostrou-se demasiado elevada, bem como o custo de aquisição do conjunto de módulos. Um componente indispensável neste tipo de equipamento é o dissipador de calor, uma vez que o calor a dissipar é superior ao calor absorvido pelo módulo. A eficácia térmica destes equipamentos mostrou-se bastante reduzida (com um valor máximo na ordem de 26%) uma vez que o calor gerado por efeito de Joule era superior ao calor absorvido na superfície fria.

A técnica que até ao momento se mostrou mais aprazível foi a adsorção do vapor em sílica-gel. Os resultados verificados apontam para uma forte viabilidade do uso desta técnica como meio de captar o vapor em sistemas de vácuo. Trata-se de um adsorvente barato, abundante, seguro e não corrosivo, que permite uma elevada capacidade de adsorção de vapor de água. De facto, consiste numa vertente atractiva uma vez que pode ser reutilizado uma série de vezes, sem que sejam alteradas as suas propriedades no decorrer dos ciclos de adsorção/dessorção. Os estudos efectuados prevêm que para as condições de vapor estabelecidas, se consiga eficazmente captar o vapor de água, pelo que não dispensa a análise experimental às diversas conclusões constatadas. As condições operativas, juntamente com os diversos tipos de porosidade, o nível de regeneração e a adição de materiais (com vista à optimização das propriedades de transporte do leito de sílica-gel), deverão constituir a base essencial dos experimentos a efectuar.

O processo evaporativo apresenta um problema não negligenciável na prática desta tecnologia, pelo que, de entre as alternativas estudadas à captação de vapor de água, a adsorção deste em sílica-gel vem-se demonstrando a mais atraente.

A via experimental constituirá o trabalho futuro a ser desenvolvido neste âmbito. Portanto, recomenda-se proceder à avaliação da influência da dimensão das partículas de sílica-gel a utilizar, bem como a espessura do leito, com vista a garantir a optimização dos fenómenos de transferência de calor e de massa que foram referidos no capítulo 3. As condições de regeneração da sílica-gel, em concordância com os restantes parâmetros, deverão constituir a base sólida do trabalho futuro, dado que são estas que fomentam a viabilidade técnico-económica da adsorção de sílica-gel em equipamentos domésticos de refrigeração evaporativa a vácuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afonso, M. R. A. e Silveira, Jr. V.** "*Characterization of equilibrium conditions of adsorbed silica-gel/water bed according to Dubinin-astakhov and Freundlich*" - Campinas, SP Brasil; Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2005; - *Jornal de Engenharia Térmica (Thermal Engineering)*, Volume 4.
- Berman, A.** "*Water vapor in vacuum systems*"; *Vacuum*, 47 - 1996. - pág. 327-332.
- Cadoff, Irving B e Miller, Edward** "*Thermoelectric materials and devices*" - New York; *Reinhold publishing corporation*, 1960.
- Çengel, Yunus A. e Boles, Michael A.** "Termodinâmica, Quinta edição" (Tradução: Roque, Cátia Aparecida) - São Paulo, Brasil; *The McGraw-Hill Companies*, 2006.
- Chang, Kuei-Sen; Chen, Mai-Tzu; e Chung, Tsair-Wang** "*Effects of the thickness and particle size of silica gel on the heat and mass transfer performance of a silica gel-coated bed for air-conditioning adsorption systems*", Tailândia; *Applied Thermal Engineering Journal*, 2005. - Vol. 25.
- Chang, Kuei-Sen; Wang, Hui-Chun; e Chung, Tsair-Wang** "*Effect of regeneration conditions on the adsorption dehumidification process in packed silica gel beds*", Taiwan; *Applied Thermal Engineering*, 2004. - Vol. 24.
- Cheng H.-P e Lin C. -T** "*The morphological visualization of the water in vacuum cooling and freezing process*", *Journal of food engineering*, 2007, Vol. 78 - pág 569-576.
- Chua, Hui T.; Ng, Kim C.; Chakraborty, Anutosh; Oo, Nay M.; Othman, Mohamed A.** "*Adsorption Characteristics of Silica Gel + Water Systems*", Singapura ; *J. Chem. Eng. Data*, 2002. - Vol. 47.
- "Ciclo de refrigeração Padrão"** - Referência online
Acedido a última vez em 21 de Junho de 2010:
http://wiki.sj.cefetsc.edu.br/wiki/images/thumb/7/7c/Novo_do_ciclo_de_refrigera%C3%A7%C3%A3o.jpg/500px-Novo_do_ciclo_de_refrigera%C3%A7%C3%A3o.jpg
- "Circuitos em serie y en paralelo"** - Referência online
Acedido a última vez em 22 de Junho de 2010:
http://bo.kalipedia.com/fisica-quimica/tema/ondas/circuitos-serie-paralelo.html?x=20070924klpcnafyq_314.Kes&ap=2.
- Coulson, J.M. e Richardson, J.F.** "Tecnologia Química", Lisboa - Fundação Calouste Gulbenkian (Tradução de C. Ramalho Carlos), 1989; Vol. VI - Uma Introdução ao Projecto em Tecnologia Química.
- Dabrowski A.** "*Adsorption - from theory to practice*" *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 93, 2001. - pág. 135-224.
- Danielson, Phil** "*Sources of watervapor in vacuum systems*" - *A journal of practical and useful vacuum technology* (Pequena versão saiu na *R&D Magazine*, Setembro de 2000).

- Demir, Hasan; Mobedi, Moghtada; e Ülkü, Semra** "Effects of porosity on heat and mass transfer in a granular adsorbent bed" - Izmir, Turquia; *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2009. - Vol. 36.
- Demir, Hasan; Mobedi, Moghtada; e Ülkü, Semra** "The use of metal piece additives to enhance heat transfer rate through an unconsolidated adsorbent bed" - Izmir, Turquia; *International Journal of Refrigeration*, 2010. - Vol. 33.
- Donohue, M. D. e Aranovich, G. L.** "Adsorption Hysteresis in Porous Solids" Department of Chemical Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218; *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. - Vol. 205.
- Dostal, M. e Petera, K.** "Vacuum cooling of liquids: mathematical model" - *Journal of Food Engineering*, 61. - 2004. - pág. 533-539.
- Edwards APG100 Active Pirani Vacuum Gauge - Edwards Vacuum Online**
Acedido a última vez em 15 de Junho de 2010:
<http://www.edwardsvacuum.com/Products/View.aspx?sku=D02601000>.
- Edwards® IBV Series Vacuum Ball Valves - Absolute Vacuum Online**
Acedido a última vez em 16 de Junho de 2010: <http://www.absolute-vacuum.com/edwards-valves-IBV-vacuum-ball.php>
- Electrotherm - Product Catalogue Online**
Acedido a última vez em 15 de Junho de 2010:
<http://www.electrotherm.de/content/view/14/28/lang,en/>.
- Engenharia do Vácuo** - "Tecnologia e Projecto de Equipamento de Vácuo" - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa - Referência Online.
Acedido a última vez em 16 de Junho de 2010:
<http://www.metrovac.eu/tmef/page50/page69/page69.html>.
- Eun, Tai-Hee; Song, Hyun-Kon; Han, Jong Hun; Lee, Kun-Hong; Kim, Jong-Nam** - "Enhancement of heat and mass transfer in silica-expanded graphite composite blocks for adsorption heat pumps: Part I e II". Characterization of the composite blocks - Coreia do Sul: *International Journal of Refrigeration*, 2000 - Vol. 23.
- Ferrotec Corporation - Online Thermoelectric Modules**
Acedido a última vez em 22 de Junho de 2010:
<http://www.ferrotec.com/products/thermal/modules/>.
- Fraas, Arthur P.** "Heat Exchanger Design" - Second Edition - [s.l.] : John Wiley & Sons, 1989.
- Gil P. Egea** "Obtención y aplicaciones industriales del vacío", 1973 - Barcelona; Editorial Gustavo Gili, S.A.
- Gonçalves Luis Miguel Valente** "Microsistema termoeléctrico baseado em teluretos de bismuto e antimónio" - Tese de Doutoramento em Electrónica Industrial - Área de Conhecimento de Electrónica e Instrumentação. - Universidade do Minho - Escola de Engenharia; 22 de Julho de 2008.
- He, Su-Yan e Li, Yun-Fei** "Theoretical simulation of vacuum cooling of spherical foods" - *Applied Thermal Engineering*, 23. - 2003. - pág. 1489-1501.

- Hoffman, Dorothy M.; Singh, Bawa; e Thomas III, John H.** "*Handbook of Vacuum Science and Technology*" - Academic Press, 1998.
- Hub Technologies** - *Online Vacuum Chambers, pressure vessels, fabrications and metal forming*
a última vez em 15 de junho de 2010:
<http://www.hubtechnologies.com/vacuum/photo-gallery.php>.
- Incropera, Frank P. e De Witt, David P.** "*Fundamentals of Heat and Mass Transfer - Second Edition*" - John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- Leybold Vacuum** - *Vacuum Fittings and feedthroughs. - Excerpt from the Leybold Vacuum Full Line Catalog*, 2005.
- Li, Xin; Li, Zhong; Xia, Qibin; Xi, Hongxia.** "*Effects of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour*" - Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; *Applied Thermal Engineering*, 2007. - Vol. 27.
- Lienhard IV, John H. e Lienhard V, John H.** "*A Heat Transfer Textbook*" - Cambridge, Massachusetts, EUA; Phlogiston Press, 2003.
- McDonald K., e Sun, D.-W.** "*Effect of evacuation rate on the vacuum cooling process of a cooked beef product*" - *Journal of Food Engineering*, 48. - 2001b - pág. 195-202.
- McDonald, Karl e Sun, Da-Wen** *Vacuum cooling technology for the food processing industry: a review* - *Journal of Food Engineering*, 45, 2000 pág. 55-65.
- Menezes, Cristian Amaral Santos** "Gestão de projetos: recomendações de procedimentos para o desenvolvimento, projeto, simulação, construção, montagem e caracterização de sistemas pré-vácuo" - Dissertação para obtenção de título de mestre em Tecnologia - São Paulo, Brasil; Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Agosto de 2009.
- Monge, J. Alcañiz; Cadenas, M. Pérez; e Castelló, D. Lozano** "*Influence of pore size distribution on water adsorption on silica gels*" - *Journal of Porous Materials, Springer Science+Business Media, LLC, Alicante, Spain*, 2009 - *Chemistry and Materials Science*
- Ng, K. C.; Chua, H. T.; Chung, C. Y.; Loke, C. H.; Kashiwagi, T.; Akisawa, A.; e Saha, B.B.** "*Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics*" - *Applied Thermal Engineering*, pág. 1631-1642, 2001 - Vol. 21.
- NIST** - Livro de Química na Web - Propriedades termofísicas de sistemas fluidos - Acedido pela última vez em 16 de Junho de 2010:
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- O'Hanlon, John F.** "*A User's Guide to Vacuum Technology, Third Edition*" - Wiley-Interscience, 2003.
- Oliveira, Luis Adriano e Lopes, António Gameiro** "*Mecânica dos Fluidos - 2ª Edição*"; ETEP – Edições Técnicas e Profissionais, 2006.

- Oliveira, Vaudo Vladimiro de** - "Novos adsorventes dedivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído" - Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, P.B, Brasil, Julho de 2008.
- RS Delivers** - Referência Online - "ITT Flojet | Control de Procesos Industriales | Control de Caudal de Líquidos e Indicadores de Nivel | Bombas y Control de Bombas | Positive Displacement |D3131H5011AR.
Acedido pela última vez em 17 de Junho de 2010:
<http://pt.rsonline.com/web/search/searchBrowseAction.html?method=searchProducts&searchTerm=D3131H5011AR+&x=59&y=14>.
- Ruthven, Douglas M.** "*Principles of adsorption and adsorption processes*" - John Wiley & Sons, 1984.
- RV rotary vane pump** - Referência Online - Edwards Vacuum
Acedido pela última vez em 15 de Junho de 2010:
<http://www.edwardsvacuum.com/Products/List.aspx?r=2>.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; e Siemieniewska, T.** - "*Reporting physisorption data for gas/solid systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*" - *Pure & Appl. Chem.*, 57, IUPAC,- 1985. - pág. 603-619.
- Sun, Da-Wen e Zheng, Liyun** "*Vacuum cooling technology for the agri-food industry: Past, present and future*" - *Journal of Food Engineering*, 77 - 2006. - pág. 203-214.
- Tellurex Corporation** Cooling and Heating Single Stage Modules - Referência Online - C2-55-2812 Specifications.
Acedido pela última vez em 29 de Junho de 2010:
<http://www.tellurex.com/pdf/C2-55-2812-Specifications.pdf>.
- Tellurex®** - www.tellurex.com, Peltier FAQ; Referência Online - Introduction to thermoelectrics.
Acedido pela última vez em 21 de Junho de 2010:
<http://www.tellurex.com/pdf/introduction-to-thermoelectrics.pdf>.
- Tetech Inc.** Referência Online - FAQ & Technical info - Graph instructions.
Acedido pela última vez em 22 de Junho de 2010:
<http://www.tetech.com/temodules/graphs/instructions.pdf>.
- Umrath, Walter** "*Fundamentals of vacuum technology*" - Colónia, 1998.
- Volpe, Pedro L.O.** "O que são termopilhas, como funcionam e como os químicos podem utilizar estes componentes" - Química Nova online - Órgão de divulgação da Sociedade Brasileira de Química, 16 - 1993 - pág. 49.
- Wang, L.W.; Wang, R.Z.; e Oliveira, R.G.** "*A review on adsorption refrigeration technology and adsorption deterioration in physical adsorption systems*" - *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 - 2010 - pág 344–353.
- Wang, L.W.; Wang, R.Z.; e Oliveira, R.G.** "*A review on adsorption working pairs for refrigeration*" - *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 - 2009. - pág. 518-534.

Wang, Lijun e Sun, Da-Wen "*Modelling vacuum cooling process of cooked meat—part 1: analysis of vacuum cooling system*" - *International Journal of Refrigeration*, 25 - 2002 - pág. 854-861.

Xia, Zai Z.; Chen, Chuan J.; Kiplagat, Jeremiah K.; Wang, Ru Z.; e Hu, Jin Q. "*Adsorption Equilibrium of Water on Silica Gel*" - *Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University*, 800 Dongchuan Road, Shanghai, 200240, China; *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 53, pág. 2462–2465, 2008.

Yang, Ralph T. *Adsorbents - "Fundamentals and Applications"* - New Jersey, *John Wiley & Sons, Inc.*, 2003.

ANEXO A – CONDENSADOR DE VAPOR POR REFRIGERAÇÃO A ETANOL

A Figura 29 apresenta um excerto da ficha técnica da bomba de recirculação seleccionada. Trata-se do modelo D3131H5011AR da Flojet®. A bomba opera para pressões abaixo da curva média de funcionamento da sua série, testada em laboratório.



OUTPUT:

Up to 5.3 litres/minute (1.2 gallons/minute).

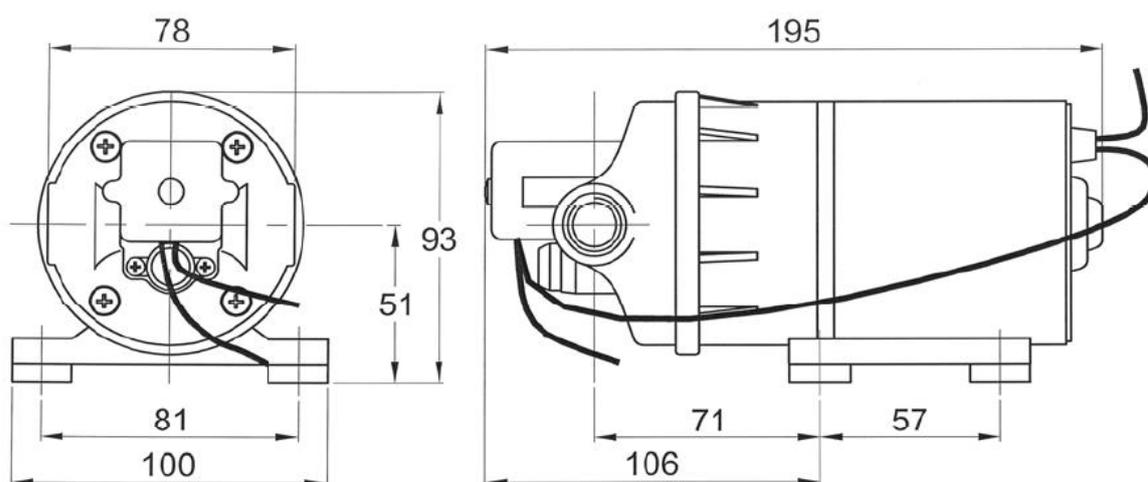
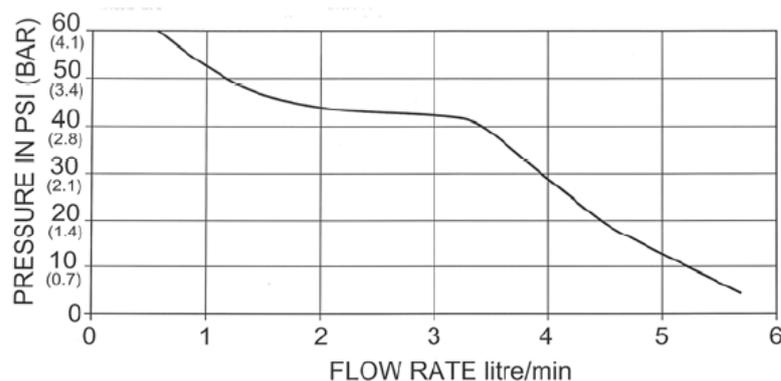


Figura 27. Excerto da ficha técnica da bomba de recirculação seleccionada; Fonte: RS Delivers

A tabela 7 visa apresentar as propriedades termofísicas do etanol a operar como fluido refrigerante no condensador de vapor.

Tabela 7. Propriedades termofísicas do etanol nas diversas situações

| <i>Situação</i> | <i>1</i> (-30°C) | <i>2</i> (-20°C) | <i>3</i> (-10°C) |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Pressão (kPa) | 280 | 280 | 280 |
| Temperatura média (°C) | 0,90 | 2,17 | 3,37 |
| ρ_L (kg/m ³) | 805,60 | 804,60 | 803,60 |
| k_l [W/m°C] | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| μ_l (kg(m.s) | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| C_{pL} (J/kg.K) | 2222 | 2237 | 2251 |

ANEXO B – MÓDULOS TERMOELÉTRICOS

A Figura 28 apresenta as curvas de performance para o modelo C2-55-2812, a 50°C de temperatura na superfície quente do respectivo módulo.

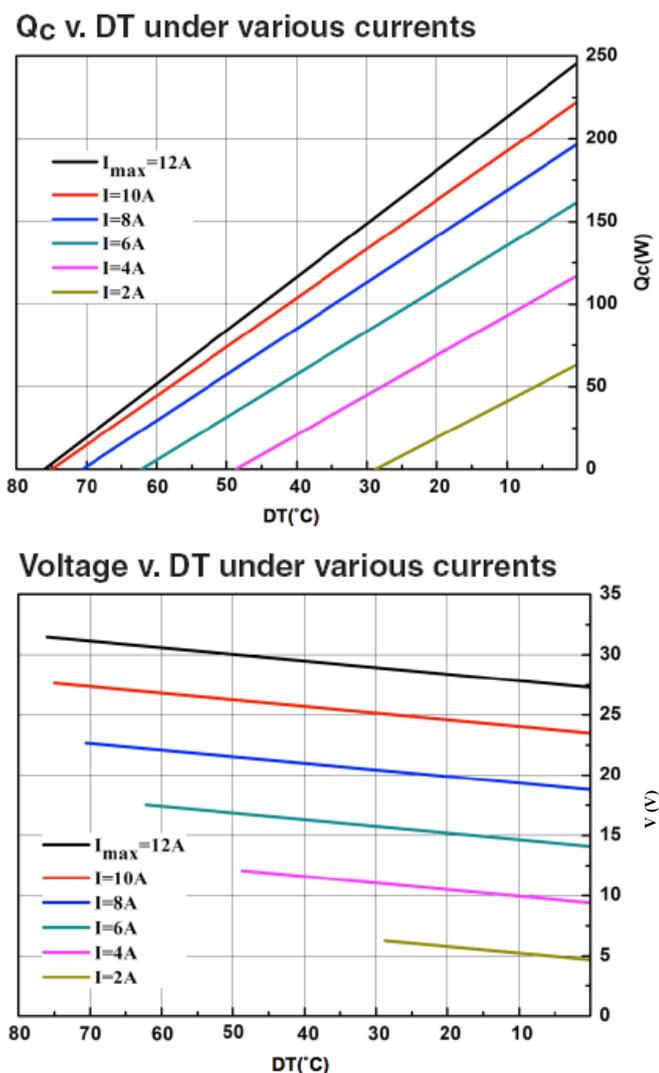


Figura 28. Curvas de Performance a $T_h=50^\circ\text{C}$ para o modelo C2-55-2812; em cima, calor absorvido função do diferencial de temperaturas para as diversas intensidades; em baixo, tensão em função do diferencial de temperaturas para as diversas intensidades; Fonte: Tellurex

As tabelas que se seguem neste anexo (8-13), constituem apresentação dos parâmetros determinados para cada modelo estudado dos diversos fabricantes referidos na secção 2.3.

| Modelo | $I_{\text{máx}}$ [A] | V [V] | Q_c [W] | $R=V/I$ [Ω] | Eficácia Térmica (%) | Nº mód. | $Q_{\text{total absorver}}$ [W] | V_{conjunto} [V] | I_{conjunto} [A] | P_{conjunto} [W] | Preço TOTAL [€] |
|-------------|----------------------|-------|-----------|----------------------|----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| C1-34-1604 | 3,90 | 15,50 | 15,63 | 3,97 | 25,85 | 23,00 | 1054,55 | 356,50 | 3,90 | 1390,35 | 421,98 |
| C1-44-1608 | 8,10 | 15,80 | 32,50 | 1,95 | 25,39 | 11,00 | 1061,39 | 173,80 | 8,10 | 1407,78 | 254,47 |
| C1-54-2808 | 8,10 | 26,80 | 55,00 | 3,31 | 25,34 | 7,00 | 1144,78 | 187,60 | 8,10 | 1519,56 | 362,95 |
| C2-20-0409 | 8,70 | 4,00 | 8,50 | 0,46 | 24,43 | 42,00 | 1087,80 | 168,00 | 8,70 | 1461,60 | 603,06 |
| C2-23-0905 | 4,70 | 9,25 | 10,20 | 1,97 | 23,46 | 35,00 | 1117,81 | 323,75 | 4,70 | 1521,63 | 530,47 |
| C2-25-1606 | 1,80 | 16,50 | 7,00 | 9,17 | 23,57 | 50,00 | 1092,50 | 825,00 | 1,80 | 1485,00 | 797,70 |
| C2-30-0806 | 6,20 | 9,00 | 13,75 | 1,45 | 24,64 | 26,00 | 1082,90 | 234,00 | 6,20 | 1450,80 | 394,07 |
| C2-30-0904 | 4,40 | 9,25 | 9,90 | 2,10 | 24,32 | 36,00 | 1089,00 | 333,00 | 4,40 | 1465,20 | 545,63 |
| C2-30-0905 | 5,20 | 9,10 | 12,00 | 1,75 | 25,36 | 30,00 | 1069,80 | 273,00 | 5,20 | 1419,60 | 454,69 |
| C2-30-0909 | 8,60 | 9,25 | 18,50 | 1,08 | 23,26 | 19,00 | 1107,23 | 175,75 | 8,60 | 1511,45 | 287,97 |
| C2-30-1503 | 3,50 | 16,50 | 13,75 | 4,71 | 23,81 | 26,00 | 1108,25 | 429,00 | 3,50 | 1501,50 | 414,81 |
| C2-30-1505 | 4,70 | 16,50 | 18,00 | 3,51 | 23,21 | 20,00 | 1135,50 | 330,00 | 4,70 | 1551,00 | 319,08 |
| C2-40-1504 | 4,40 | 16,50 | 17,50 | 3,75 | 24,10 | 20,00 | 1076,00 | 330,00 | 4,40 | 1452,00 | 350,99 |
| C2-40-1505 | 5,20 | 16,50 | 20,00 | 3,17 | 23,31 | 18,00 | 1132,20 | 297,00 | 5,20 | 1544,40 | 315,89 |
| C2-40-1507 | 6,40 | 16,00 | 25,00 | 2,50 | 24,41 | 14,00 | 1066,80 | 224,00 | 6,40 | 1433,60 | 245,69 |
| C2-40-1509 | 8,80 | 16,25 | 33,00 | 1,85 | 23,08 | 11,00 | 1149,50 | 178,75 | 8,80 | 1573,00 | 193,04 |
| C2-50-1514 | 14,00 | 15,80 | 52,50 | 1,13 | 23,73 | 7,00 | 1141,70 | 110,60 | 14,00 | 1548,40 | 262,44 |
| C2-55-2708R | 8,50 | 28,00 | 60,00 | 3,29 | 25,21 | 6,00 | 1074,00 | 168,00 | 8,50 | 1428,00 | 263,24 |
| C2-55-2812 | 12,00 | 30,00 | 87,50 | 2,50 | 24,31 | 4,00 | 1070,00 | 120,00 | 12,00 | 1440,00 | 201,02 |
| C2-62-1514 | 14,00 | 15,80 | 55,00 | 1,13 | 24,86 | 7,00 | 1159,20 | 110,60 | 14,00 | 1548,40 | 485,80 |

Tabela 8. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos *standards* da *Tellurex Corporation*

| Modelo | $I_{\text{máx}}$ [A] | V [V] | Q_c [W] | $R=V/I$ [Ω] | Eficácia Térmica (%) | Nº mód. | $Q_{\text{total absorver}}$ [W] | V_{conjunto} [V] | I_{conjunto} [A] | P_{conjunto} [W] | Preço TOTAL [€] |
|----------------|----------------------|-------|-----------|----------------------|----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| TE-127-1.0-0.8 | 5,48 | 17,10 | 17,00 | 3,12 | 18,16 | 21,00 | 1340,04 | 359,10 | 5,48 | 1966,07 | 361,84 |
| TE-127-1.0-1.3 | 3,50 | 17,30 | 11,50 | 4,94 | 18,99 | 31,00 | 1295,03 | 536,30 | 3,50 | 1877,05 | 509,41 |
| TE-127-1.0-1.5 | 3,20 | 17,00 | 11,00 | 5,31 | 20,22 | 32,00 | 1222,40 | 544,00 | 3,20 | 1740,80 | 538,61 |
| TE-127-1.0-2.0 | 2,48 | 17,10 | 8,50 | 6,91 | 20,08 | 42,00 | 1245,77 | 718,20 | 2,48 | 1777,55 | 760,53 |
| TE-127-1.4-1.5 | 6,20 | 16,90 | 21,00 | 2,73 | 20,04 | 17,00 | 1247,63 | 287,30 | 6,20 | 1781,26 | 332,24 |
| TE-127-1.4-2.5 | 3,95 | 17,10 | 13,50 | 4,33 | 19,99 | 26,00 | 1229,09 | 444,60 | 3,95 | 1756,17 | 655,39 |
| TE-127-2.0-1.5 | 12,00 | 17,20 | 40,00 | 1,43 | 19,38 | 9,00 | 1288,80 | 154,80 | 12,00 | 1857,60 | 264,92 |
| TE-127-2.0-2.5 | 7,40 | 17,30 | 26,00 | 2,34 | 20,31 | 14,00 | 1260,14 | 242,20 | 7,40 | 1792,28 | 531,59 |
| TE-195-1.0-0.8 | 5,40 | 26,20 | 26,00 | 4,85 | 18,38 | 14,00 | 1354,36 | 366,80 | 5,40 | 1980,72 | 352,90 |
| TE-32-2.8-1.5 | 23,00 | 4,30 | 17,00 | 0,19 | 17,19 | 21,00 | 1395,45 | 90,30 | 23,00 | 2076,90 | 428,85 |
| TE-63-1.4-1.15 | 7,60 | 8,50 | 12,00 | 1,12 | 18,58 | 30,00 | 1329,00 | 255,00 | 7,60 | 1938,00 | 437,94 |
| TE-63-1.4-1.5 | 5,95 | 8,50 | 9,50 | 1,43 | 18,78 | 37,00 | 1287,14 | 314,50 | 5,95 | 1871,28 | 540,12 |
| TE-71-1.4-1.15 | 7,80 | 9,50 | 13,50 | 1,22 | 18,22 | 26,00 | 1314,30 | 247,00 | 7,80 | 1926,60 | 396,14 |
| TE-71-1.4-1.5 | 6,10 | 9,60 | 11,00 | 1,57 | 18,78 | 32,00 | 1288,96 | 307,20 | 6,10 | 1873,92 | 487,56 |
| TE-71-1.4-1.8 | 5,20 | 9,60 | 9,50 | 1,85 | 19,03 | 37,00 | 1275,02 | 355,20 | 5,20 | 1847,04 | 608,01 |
| TE-71-1.4-2.5 | 3,70 | 9,80 | 7,00 | 2,65 | 19,31 | 50,00 | 1256,50 | 490,00 | 3,70 | 1813,00 | 925,34 |
| TE-71-2.0-1.15 | 15,20 | 9,50 | 26,00 | 0,63 | 18,01 | 14,00 | 1374,80 | 133,00 | 15,20 | 2021,60 | 285,90 |
| TE-71-2.0-1.5 | 12,00 | 9,50 | 22,00 | 0,79 | 19,30 | 16,00 | 1264,00 | 152,00 | 12,00 | 1824,00 | 347,16 |
| TE-71-2.0-2.5 | 7,40 | 9,80 | 14,50 | 1,32 | 19,99 | 25,00 | 1269,00 | 245,00 | 7,40 | 1813,00 | 664,09 |
| TE-83-1.0-1.3 | 3,50 | 11,20 | 7,80 | 3,20 | 19,90 | 45,00 | 1233,00 | 504,00 | 3,50 | 1764,00 | 717,93 |

Tabela 9. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos *standards* da *TE technology Inc.*

| Modelo | $I_{\text{máx}}$ [A] | V [V] | Q_c [W] | $R=V/I$ [Ω] | Eficácia Térmica (%) | Nº mód. | $Q_{\text{total absorver}}$ [W] | V_{conjunto} [V] | I_{conjunto} [A] | P_{conjunto} [W] | Preço TOTAL [€] |
|--------------------|----------------------|-------|-----------|----------------------|----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| HP-127-1.4-1.15-71 | 8,00 | 16,70 | 26,00 | 2,09 | 19,46 | 14,00 | 1299,20 | 233,80 | 8,00 | 1870,40 | 268,03 |
| HP-127-1.0-1.3-71 | 3,50 | 17,30 | 11,70 | 4,94 | 19,32 | 30,00 | 1259,25 | 519,00 | 3,50 | 1816,50 | 492,98 |
| HP-127-1.4-2.5-72 | 3,90 | 17,10 | 13,50 | 4,38 | 20,24 | 26,00 | 1217,97 | 444,60 | 3,90 | 1733,94 | 655,39 |
| HP-127-1.4-1.5-72 | 6,00 | 17,40 | 21,00 | 2,90 | 20,11 | 17,00 | 1244,40 | 295,80 | 6,00 | 1774,80 | 332,24 |
| HP-127-1.4-1.5-74 | 6,00 | 17,60 | 22,00 | 2,93 | 20,83 | 16,00 | 1196,80 | 281,60 | 6,00 | 1689,60 | 316,53 |
| HP-127-1.0-0.8 | 5,60 | 17,10 | 17,00 | 3,05 | 17,75 | 21,00 | 1362,48 | 359,10 | 5,60 | 2010,96 | 361,84 |
| HP-199-1.4-0.8 | 10,40 | 26,30 | 50,00 | 2,53 | 18,28 | 7,00 | 1307,32 | 184,10 | 10,40 | 1914,64 | 188,74 |
| HP-199-1.4-1.15 | 7,40 | 26,70 | 40,00 | 3,61 | 20,24 | 9,00 | 1249,11 | 240,30 | 7,40 | 1778,22 | 246,97 |
| HP-199-1.4-1.5 | 6,20 | 26,40 | 32,00 | 4,26 | 19,55 | 11,00 | 1252,24 | 290,40 | 6,20 | 1800,48 | 329,05 |

Tabela 10. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos de alta performance da *TE technology Inc.*

| Modelo | $I_{\text{máx}}$ [A] | V [V] | Q_c [W] | $R=V/I$ [Ω] | Eficácia Térmica (%) | Nº mód. | $Q_{\text{total absorver}}$ [W] | V_{conjunto} [V] | I_{conjunto} [A] | P_{conjunto} [W] | Preço TOTAL [€] |
|----------------|----------------------|-------|-----------|----------------------|----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| 9500/017/040 B | 4,00 | 2,27 | 1,45 | 0,57 | 15,97 | 242,00 | 1449,58 | 549,34 | 4,00 | 2197,36 | - |
| 9500/017/060 B | 6,00 | 2,28 | 2,20 | 0,38 | 16,08 | 160,00 | 1446,40 | 364,80 | 6,00 | 2188,80 | - |
| 9500/031/040 B | 4,00 | 4,15 | 2,60 | 1,04 | 15,66 | 135,00 | 1471,50 | 560,25 | 4,00 | 2241,00 | - |
| 9500/097/090 B | 9,00 | 13,00 | 17,50 | 1,44 | 14,96 | 20,00 | 1520,00 | 260,00 | 9,00 | 2340,00 | - |
| 9500/127/060 B | 6,00 | 17,00 | 16,00 | 2,83 | 15,69 | 22,00 | 1474,00 | 374,00 | 6,00 | 2244,00 | - |
| 9500/127/085 B | 8,50 | 17,00 | 22,50 | 2,00 | 15,57 | 16,00 | 1516,00 | 272,00 | 8,50 | 2312,00 | - |
| 9500/127/100 B | 10,00 | 17,00 | 27,00 | 1,70 | 15,88 | 13,00 | 1456,00 | 221,00 | 10,00 | 2210,00 | - |
| 9500/128/060 B | 6,00 | 17,00 | 16,00 | 2,83 | 15,69 | 22,00 | 1474,00 | 374,00 | 6,00 | 2244,00 | - |
| 9500/128/085 B | 8,50 | 17,00 | 22,50 | 2,00 | 15,57 | 16,00 | 1516,00 | 272,00 | 8,50 | 2312,00 | - |
| 9501/017/040 B | 4,00 | 2,30 | 1,40 | 0,58 | 15,22 | 250,00 | 1500,00 | 575,00 | 4,00 | 2300,00 | - |
| 9501/023/030 B | 3,00 | 3,10 | 1,40 | 1,03 | 15,05 | 250,00 | 1512,50 | 775,00 | 3,00 | 2325,00 | - |
| 9501/031/030 B | 3,00 | 4,15 | 1,90 | 1,38 | 15,26 | 185,00 | 1503,13 | 767,75 | 3,00 | 2303,25 | - |
| 9501/031/040 B | 4,00 | 4,15 | 2,60 | 1,04 | 15,66 | 135,00 | 1471,50 | 560,25 | 4,00 | 2241,00 | - |
| 9501/063/100 B | 10,00 | 8,40 | 13,00 | 0,84 | 15,48 | 27,00 | 1485,00 | 226,80 | 10,00 | 2268,00 | - |
| 9501/127/060 B | 6,00 | 17,00 | 16,00 | 2,83 | 15,69 | 22,00 | 1474,00 | 374,00 | 6,00 | 2244,00 | - |
| 9504/031/240 B | 24,00 | 4,15 | 15,50 | 0,17 | 15,56 | 23,00 | 1501,90 | 95,45 | 24,00 | 2290,80 | - |
| 9504/071/120 B | 12,00 | 9,50 | 17,50 | 0,79 | 15,35 | 20,00 | 1490,00 | 190,00 | 12,00 | 2280,00 | - |
| 9506/031/400 B | 40,00 | 4,15 | 26,50 | 0,10 | 15,96 | 14,00 | 1533,00 | 58,10 | 40,00 | 2324,00 | - |

Tabela 11. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos *standards* da *Ferrotec Corporation*.

| Modelo | $I_{\text{máx}}$ [A] | V [V] | Q_c [W] | $R=V/I$ [Ω] | Eficácia Térmica (%) | Nº mód. | $Q_{\text{total absorver}}$ [W] | V_{conjunto} [V] | I_{conjunto} [A] | P_{conjunto} [W] | Preço TOTAL [€] |
|----------------|-------------------------|-------|--------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| 9500/127/120 B | 12,00 | 17,00 | 30,00 | 1,42 | 14,71 | 12,00 | 1584,00 | 204,00 | 12,00 | 2448,00 | - |
| 9500/131/150 B | 15,00 | 17,50 | 40,00 | 1,17 | 15,24 | 9,00 | 1541,25 | 157,50 | 15,00 | 2362,50 | - |
| 9500/199/100 B | 10,00 | 26,00 | 40,00 | 2,60 | 15,38 | 9,00 | 1530,00 | 234,00 | 10,00 | 2340,00 | - |
| 9500/241/060 B | 6,00 | 32,00 | 30,00 | 5,33 | 15,63 | 12,00 | 1512,00 | 384,00 | 6,00 | 2304,00 | - |
| 9500/241/085 B | 8,50 | 32,00 | 42,00 | 3,76 | 15,44 | 9,00 | 1602,00 | 288,00 | 8,50 | 2448,00 | - |
| 9500/241/100 B | 10,00 | 32,00 | 50,00 | 3,20 | 15,63 | 7,00 | 1470,00 | 224,00 | 10,00 | 2240,00 | - |
| 9500/337/100 B | 10,00 | 45,00 | 70,00 | 4,50 | 15,56 | 5,00 | 1475,00 | 225,00 | 10,00 | 2250,00 | - |
| 9500/391/085 B | 8,50 | 52,50 | 70,00 | 6,18 | 15,69 | 5,00 | 1465,63 | 262,50 | 8,50 | 2231,25 | - |
| 9501/242/160 B | 16,00 | 32,50 | 80,00 | 2,03 | 15,38 | 5,00 | 1700,00 | 162,50 | 16,00 | 2600,00 | - |
| 9505/127/150 B | 15,00 | 17,00 | 40,00 | 1,13 | 15,69 | 9,00 | 1507,50 | 153,00 | 15,00 | 2295,00 | - |
| 9506/031/600 B | 60,00 | 4,15 | 38,00 | 0,07 | 15,26 | 10,00 | 1625,00 | 41,50 | 60,00 | 2490,00 | - |

Tabela 12. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos de alta potência da *Ferrotec Corporation*

| Modelo | $I_{\text{máx}}$ [A] | V [V] | Q_c [W] | $R=V/I$ [Ω] | Eficácia Térmica (%) | Nº mód. | $Q_{\text{total absorver}}$ [W] | V_{conjunto} [V] | I_{conjunto} [A] | P_{conjunto} [W] | Preço TOTAL [€] |
|-----------------|----------------------|-------|-----------|----------------------|----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| 03101-9L31-14B | 14,00 | 3,90 | 5,65 | 0,28 | 10,35 | 62,00 | 2042,90 | 241,80 | 14,00 | 3385,20 | - |
| 04901-9L31-14B | 14,00 | 6,20 | 9,00 | 0,44 | 10,37 | 39,00 | 2043,60 | 241,80 | 14,00 | 3385,20 | - |
| 12601-9L31-14B | 14,00 | 15,90 | 25,00 | 1,14 | 11,23 | 14,00 | 1908,20 | 222,60 | 14,00 | 3116,40 | - |
| 12701-9L31-14C | 14,00 | 13,20 | 29,00 | 0,94 | 15,69 | 13,00 | 1578,20 | 171,60 | 14,00 | 2402,40 | - |
| 12601-9L31-04B | 4,00 | 15,80 | 7,00 | 3,95 | 11,08 | 50,00 | 1930,00 | 790,00 | 4,00 | 3160,00 | - |
| 12701-9L31-04B | 4,00 | 16,00 | 7,00 | 4,00 | 10,94 | 50,00 | 1950,00 | 800,00 | 4,00 | 3200,00 | - |
| 12701-9L31-04C | 4,00 | 16,00 | 7,00 | 4,00 | 10,94 | 50,00 | 1950,00 | 800,00 | 4,00 | 3200,00 | - |
| 07111-9L31-06B* | 6,00 | 9,00 | 6,00 | 1,50 | 11,11 | 59,00 | 1947,00 | 531,00 | 6,00 | 3186,00 | - |
| 12601-9L31-06B | 6,00 | 16,00 | 11,00 | 2,67 | 11,46 | 32,00 | 1888,00 | 512,00 | 6,00 | 3072,00 | - |
| 12701-9L31-06B | 6,00 | 16,00 | 11,00 | 2,67 | 11,46 | 32,00 | 1888,00 | 512,00 | 6,00 | 3072,00 | - |
| 12701-9L31-06C | 6,00 | 16,00 | 11,00 | 2,67 | 11,46 | 32,00 | 1888,00 | 512,00 | 6,00 | 3072,00 | - |
| 04901-9L31-09B | 9,00 | 6,30 | 6,25 | 0,70 | 11,02 | 56,00 | 1937,60 | 352,80 | 9,00 | 3175,20 | - |
| 07111-9L31-09B* | 9,00 | 8,90 | 8,25 | 0,99 | 10,30 | 43,00 | 2076,90 | 382,70 | 9,00 | 3444,30 | - |
| 12701-9L31-09B | 9,00 | 16,00 | 16,00 | 1,78 | 11,11 | 22,00 | 1936,00 | 352,00 | 9,00 | 3168,00 | - |
| 12701-9L31-09C | 9,00 | 16,00 | 16,00 | 1,78 | 11,11 | 22,00 | 1936,00 | 352,00 | 9,00 | 3168,00 | - |
| 03101-9L31-12B | 12,00 | 3,85 | 5,50 | 0,32 | 11,90 | 64,00 | 1830,40 | 246,40 | 12,00 | 2956,80 | - |
| 04901-9L31-12B | 12,00 | 6,20 | 8,00 | 0,52 | 10,75 | 44,00 | 1988,80 | 272,80 | 12,00 | 3273,60 | - |
| 12701-9L31-12C | 12,00 | 16,00 | 21,00 | 1,33 | 10,94 | 17,00 | 1989,00 | 272,00 | 12,00 | 3264,00 | - |

Tabela 13. Apresentação dos parâmetros avaliados de modelos de *standards* da *Custom Thermoelectric, Inc.*

ANEXO C – ADSORÇÃO DE VAPOR EM SÍLICA-GEL

- ISOTERMA DE ADSORÇÃO

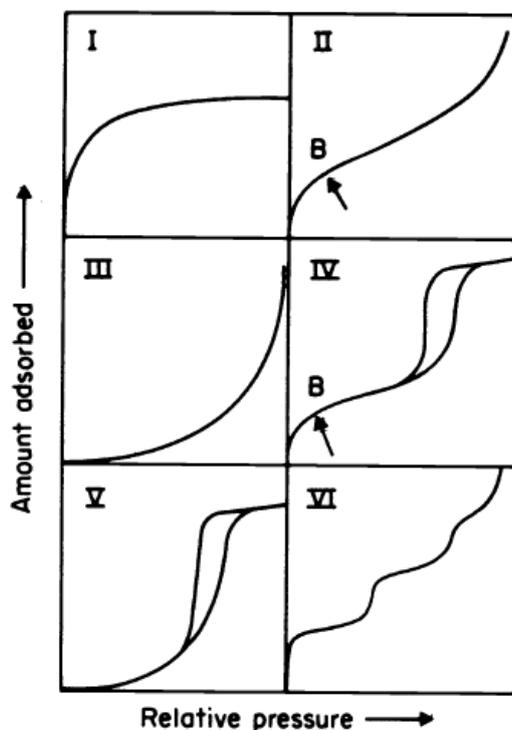


Figura 29. Tipos de Isotermas de adsorção; Fonte: Sing et al. (1985)

A maioria das isotermas da adsorção física podem ser agrupadas em seis tipos distintos, como mostra a Figura 29 (Sing et al., 1985). A isoterma do tipo I é reversível e verificada para sólidos microporosos que tenham relativamente baixas superfícies externas. Esta superfície externa é vista como a envolvente das partículas discretas, ou aglomerados. Neste tipo de isoterma, a capacidade máxima de adsorção é governada pelo volume de microporo acessível. A isoterma do tipo II é a forma normalmente obtida para adsorventes não porosos, ou macroporosos. O ponto B nas curvas refere-se à zona de transição entre adsorção monocamada e multicamada. As isotermas do tipo III não são comuns mas verificam-se para o caso de adsorção de nitrogénio em polietileno, por exemplo. Nas isotermas do tipo IV e V, o *loop* de histerese (não coincidência da curva de adsorção com a da dessorção) está relacionado com o facto da ocorrência de condensação por capilaridade em materiais mesoporosos, e o limite de adsorção é obtido a elevadas pressões relativas. A isoterma do tipo V é muito pouco comum e está relacionada com a isoterma do tipo III, em

que as interacções adsorvato-adsorvente são fracas. Quanto à última isoterma, a do tipo VI, ocorre para materiais não porosos (ex: adsorção de Árgon em carbonos pretos grafitizados, à temperatura de nitrogénio líquido). De um modo geral, verifica-se isoterma do tipo I em sílica-gel microporosa e isoterma do tipo IV em sílica-gel mesoporosa.

- **HISTERESE DE ADSORÇÃO**

Como representado na Figura 30, existem quatro tipos de histerese, sendo que, de acordo com Sing, et al. (1985), na classificação IUPAC, o tipo H1 e H4 constituem os extremos de histerese.

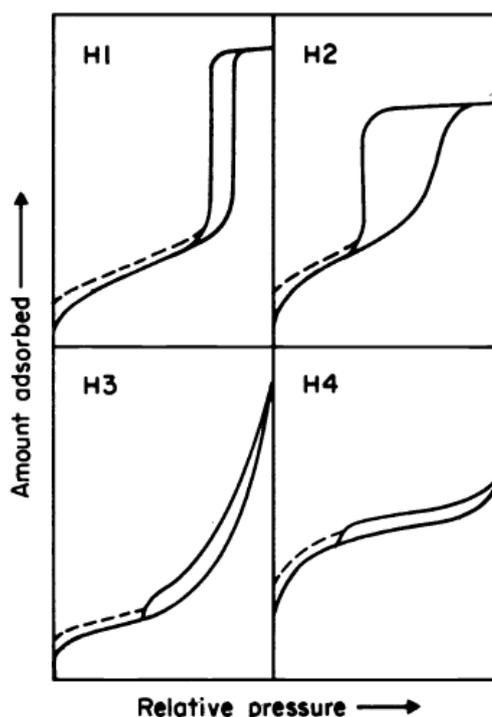


Figura 30. Tipos de histereses de adsorção; Fonte: Sing et al. (1985)

Os tipos H2 e H3 podem ser vistos como “histereses intermédias”. O modelo clássico da histerese na adsorção, é baseado em considerar o poro de forma cilíndrica com raio r . Como é constatado nas isotermas, existe uma adsorção monocamada na parede do poro, para baixas pressões. Com o aumento da pressão, ocorre a adsorção multicamada e, eventualmente, poderá ocorrer a condensação do adsorvato. No processo de dessorção, a geometria da interface sólido-gás é considerada diferente (Figura C1). É esta diferença que

leva à histerese (Donohue e Aranovich, 1998), uma vez que a pressão de evaporação do menisco é diferente da pressão de saturação do vapor.

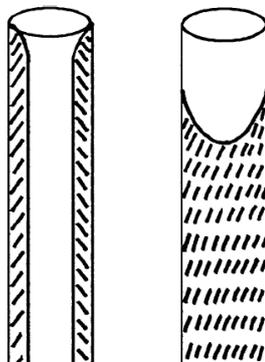


Figura 31 Demonstração clássica da adsorção e dessorção nos poros; Fonte: Donohue & Aranovich (1998)

Assim, de um modo geral, verifica-se a histerese essencialmente numa sílica-gel mesoporosa, não sendo tão comum numa sílica-gel microporosa, uma vez que o fenómeno de condensação por capilaridade nesta não é frequente.