

SIMULAÇÃO DE CICLOS DE REFRIGERAÇÃO POR ADSORÇÃO SÓLIDA COM ENERGIA SOLAR.

I. TEORIA E CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA SIMULAÇÃO

João Francisco ESCOBEDO*
Evandro Ferreira PASSOS**
Marco Antonio de REZENDE*

■ **RESUMO:** Este trabalho descreve uma análise teórica do ciclo de refrigeração a adsorção, para obter condições de simulação numa máquina frigorífica solar. Inicialmente é feita a descrição da máquina térmica onde são detalhados o princípio de funcionamento, diagrama do ciclo e os coeficientes de Performance de CARNOT, TÉRMICO e EXERGÉTICO. A seguir são analisados os conceitos termodinâmicos da adsorção em microporosos e os modelos matemáticos de Polanyi, Dubinin-Raduskevich e Dubinin-Astakhov. No final são especificadas condições necessárias para realização da simulação do ciclo em função das temperaturas de operação.

■ **UNITERMOS:** Adsorção; adsorção em microporos; refrigeração solar.

Introdução

A produção de frio a partir da energia solar, Figura 1, pode ser feita por duas vias principais: fotovoltaica e térmica. A máquina frigorífica fotovoltaica é composta de painéis fotovoltaicos que convertem a energia da radiação solar diretamente em eletricidade, que é utilizada para fazer funcionar um refrigerador comum a compressão. As geladeiras solares, atualmente recomendadas pela Organização Mundial de Saúde para a conservação de vacinas, utilizam este princípio, porém seu preço continua elevado, o que representa um obstáculo econômico¹.

A conversão por via térmica pode ser feita através de ciclos de Rankine ou de sorção/dessorção. O sistema Rankine até hoje desenvolvido não passou da fase de protótipo². Os ciclos a sorção-dessorção podem ser divididos em ciclos a absorção e

* Departamento de Física e Biofísica - IB/UNESP - Botucatu - SP - 18610.

** Departamento de Física - UFV - Viçosa - MG - 36570.

ciclos a adsorção. Seu funcionamento baseia-se nas propriedades de equilíbrio de sistemas heterogêneos com dois componentes: adsorventes ou adsorventes e refrigerante. Nos ciclos a absorção, os pares refrigerante-adsorvente mais utilizados são amônia-água e brometo de lítio-água^{1, 3, 13}. Nos ciclos a adsorção, os pares adsorvente-refrigerante mais utilizados são Zeólita 13x/água, sílica/gel/água e carvão ativo/metanol^{16, 19, 20}. Estes ciclos, com desenvolvimento recente, representam uma via promissora na refrigeração solar devido à simplicidade da máquina, fiabilidade potencial e baixo custo¹⁴.

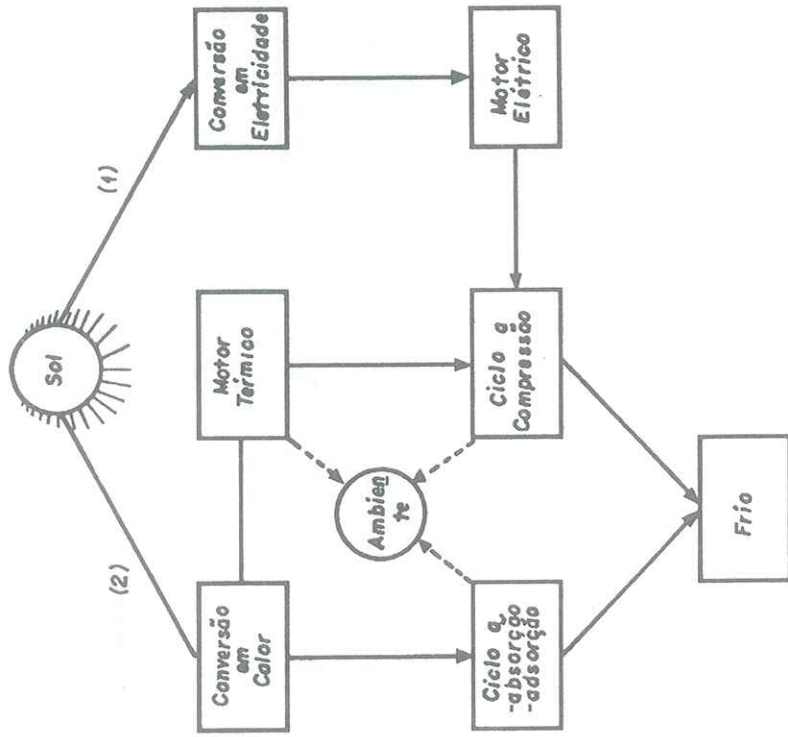


FIGURA 1 - Vias frigoríficas solares.

O objetivo deste trabalho foi compilar da literatura os princípios da máquina frigorífica solar a adsorção e teoria da adsorção em sólidos microporosos, para obter condições necessárias de simulação do ciclo, visto que este desenvolvimento é recente, podendo ser de grande interesse no Brasil⁷.

Funcionamento da máquina

A máquina de refrigeração a adsorção possui um funcionamento descontínuo e completa-se em duas fases: regeneração ou aquecimento e adsorção ou produção de frio, conforme mostra a Figura 2. Durante a fase de aquecimento do sólido poroso, a pressão do sistema vai aumentando e, a partir do instante em que esta pressão atinge o valor da pressão de saturação correspondente à temperatura do condensador, inicia o processo de desorção-condensação. O condensado vai gradativamente se acumulando dentro do evaporador. Na fase de produção de frio, o sólido poroso, deixando de ser aquecido, vê sua temperatura diminuir e, a partir do instante em que a pressão atinge o valor da pressão de saturação correspondente à temperatura do evaporador, atinge o início do processo de evaporação-adsorção. O sólido vai aumentando sua concentração de fluido frigorífico e o frio vai sendo produzido no evaporador. A dinâmica dos dois processos é suficientemente lenta, de forma que o ciclo é considerado reversível.

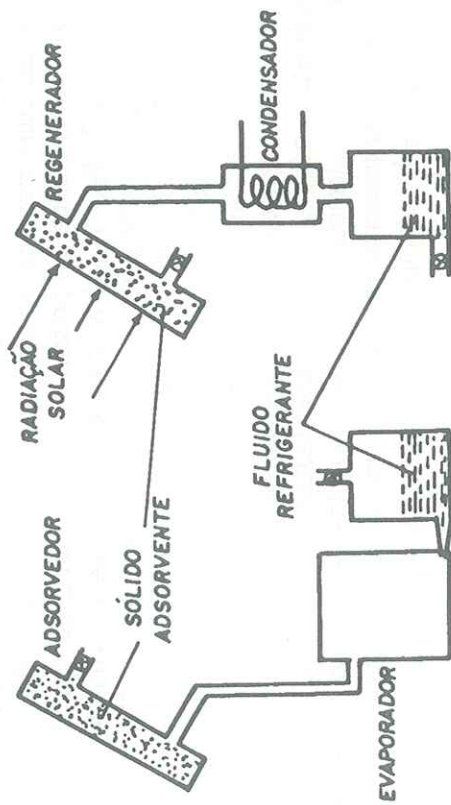


FIGURA 2 - Máquina frigorífica intermitente por adsorção.

O ciclo pode ser representado num diagrama isotérico, Figura 3. O sistema representado neste diagrama é composto unicamente pelo sólido poroso e pelo fluido nele adsorvido, onde as linhas oblíquas representam as isosteras (igual concentração).

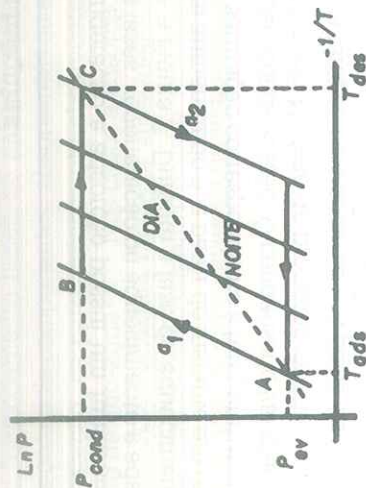


FIGURA 3 - Ciclo por adsorção no diagrama isostérico.

Partindo do ponto A, temos:

A-B AQUECIMENTO ISOSTÉRICO. O calor sensível Q_{SENS} corresponde ao aquecimento da estrutura metálica, do sólido poroso propriamente dito e do líquido nele absorvido. A temperatura e a pressão do sistema aumentam gradativamente até o instante em que $P = P_{SAT}(T_{COND})$. Neste instante, a temperatura do leite poroso (média) pode ser vista como a temperatura limite inferior de desadsorção TL1. B-A DESSORÇÃO-CONDENSAÇÃO. O calor fornecido ao sistema pode ser dividido em latente e sensível. O calor latente q_{ST} corresponde ao calor isostérico de desadsorção. O calor sensível pode ser calculado como o somatório das partes metálicas, do sólido poroso e do líquido nele contido em quantidade decrescente. No ponto C o sistema atinge sua temperatura máxima T_{DES} . C-D RESFRIAMENTO ISOSTÉRICO. Retirada a fonte de calor, o sólido microporoso começa a se resfriar. A pressão e a temperatura do sistema diminuem gradativamente segundo uma isostera, até atingir o ponto D. Neste ponto, $P = P_{SAT}(T_{EV})$ e a temperatura do sistema pode ser vista como a temperatura limite superior de adsorção TL2. D-E EVAPORAÇÃO ADSORÇÃO. O fluido vai se evaporando e sendo absorvido. A temperatura do sistema vai diminuindo. O calor de adsorção corresponde ao calor isostérico de adsorção e o calor sensível é análogo ao da fase A-B. Quando o sistema atingir novamente a temperatura T_{ADS} , todo o fluido estará adsorvido e o sistema pronto para iniciar um novo ciclo.

Rendimentos: Carnot, térmico e exerético

A eficiência da máquina frigorífica é caracterizada por três rendimentos: CARNOT (COP_{CARNOT}), coeficiente de performance térmico (COP_{TERM}) e rendimento exerético (η_{EXERG})

O COP de CARNOT é o rendimento ideal da máquina de refrigeração, e é definido como:

$$COP_{CARNOT} = (1 - T_{COND}/T_{DES}) / (T_{ADS}/T_{EV} - 1) \quad (1)$$

O COP térmico é o rendimento real da máquina, e é definido por:

$$COP_{TERM} = \frac{Q_{EV}}{Q_{REG}} = \frac{mL}{Q_{SENS} + Q_{DES}} \quad (2)$$

onde o efeito frigorífico Q_{EV} é tomado como o produto da massa de líquido evaporada m pelo calor latente de vaporização L . O calor de regeneração Q_{REG} é a soma do calor sensível necessário para aquecer o sistema (inclusive suas partes metálicas) e do calor latente de desadsorção (que é calculado como sendo o produto do calor isostérico de adsorção pela massa do líquido m condensada).

O rendimento exerético η_{EXERG} é a relação entre os dois COP's, e define para a máquina frigorífica o desvio entre o real e o ideal.

$$\eta_{EXERG} = \frac{COP_{TERM}}{COP_{CARNOT}} \quad (3)$$

Termodinâmica de adsorção

A aplicação da termodinâmica ao fenômeno da adsorção esteve durante muito tempo confusa, em parte devido a grande variedade de definições possíveis do sistema termodinâmico. No princípio da década de 1950, com os trabalhos de Hill^{9,11} e Everett⁸, aparece um tratamento termodinâmico exato. Do ponto de vista conceitual, a escolha do sistema mais simples consiste em considerar a fase adsorvida como sistema de componente único em equilíbrio com o gás (ou vapor) não adsorvido. Esta aproximação é um caso especial da termodinâmica de soluções, onde o adsorvente é inerte, como mostra Hill⁹.

Vamos considerar a fase adsorvida (índice s) como um sistema de componentes único em equilíbrio com o gás não adsorvido (índice g). O estado desse sistema pode ser definido por meio das variáveis T, P, a, onde T é a temperatura, P é a pressão de vapor do adsorvato e $a = n_s/n_0$ é a relação do número de moles adsorvido pelo número de moles do adsorvente.

Sejam μ_s e μ_g os potenciais químicos respectivamente da fase adsorvida e do gás. O equilíbrio entre estas duas fases exige que:

$$\mu_s = \mu_g \quad \text{onde: } \mu_s = \mu_s(T, P, n_s) \quad (4)$$

Se o equilíbrio está deslocando, fazendo variar as variáveis T, P, n, então temos:

$$d\mu_s = d\mu_g \quad (5)$$

$$d\mu_s = \bar{s}_s dT + \bar{v}_s dP + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s} \right)_{T,P} dn_s \quad (6)$$

\bar{s}_s e \bar{v}_s são as quantidades molares parciais obtidas por diferenciação da equação de Gibbs. Para o gás, a equação de Gibbs/Duhem fornece a relação:

$$n_g d\mu_g = S_g dT + V_g dP \text{ ou } d\mu_g = s_g dT + v_g dP \quad (7)$$

A quantidade $d\mu_g = \mu_s$ nos permite escrever:

$$(v_g - \bar{v}_s) dP = (s_g - \bar{s}_s) dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s} \right)_{T,P} dn_s \quad (8)$$

Para uma transformação isostérica (n_s constante) e supondo que o gás se comporta como gás perfeito, onde o volume de um mol adsorvido é desprezível comparado ao volume de um mol na fase gasosa, temos:

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s} \right)_{TP} dn_s = 0 \text{ com } Pv_g = RT \text{ e } v_s = 0$$

Então, a equação (8) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial LNP}{\partial T} \right)_{n_s} = \left(\frac{s_g - \bar{s}_s}{RT} \right) = \frac{h_g - h_s}{RT^2} = \frac{Q_{st}}{RT^2}$$

ou

$$\left(\frac{\partial LNP}{\partial 1/T} \right) = - \frac{Q_{st}}{R} \quad (9)$$

Esta equação dá o calor isotérico de adsorção Q_{st} , correspondente a um processo isotérmico e isobárico. Ele corresponde à variação de entalpia por mol, quando uma quantidade infinitesimal do fluido passa da fase vapor para a fase adsorvida. A

determinação de Q_{st} pode ser feita diretamente calculando a inclinação da curva $\ln P$ contra a função $1/T$.

Teoria da adsorção em sólidos microporosos

A quantidade (a) de gás, retida por uma amostra de sólido, depende da temperatura, pressão e da natureza do gás e do sólido: $a = f(T, P, \text{gás, sólido})$. Para um par adsorvente/adsorvato (sólido/gás) particular, a quantidade adsorvida pode ser expressa por meio de equações de estado descrevendo um equilíbrio bivariente: $a = f(T, P, \text{gás, sólido})$. Fixando o valor de cada uma das amostras variáveis, temos os casos particulares: $a = f(P)T$, gás, sólido (isoterma de adsorção $a = f(T, P, \text{gás, sólido})$); $a = f(T)$, gás, sólido (isostera de adsorção).

A maior parte das isotermas resultantes da adsorção física (interações predominantes do tipo dispersivo) podem ser grupadas em cinco classes inicialmente propostas por Brunauer et al.⁴. Essas curvas são representadas na Figura 4.

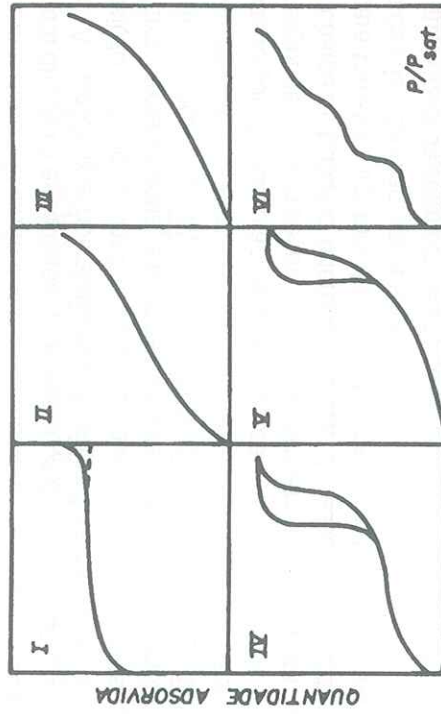


FIGURA 4 - Os diferentes tipos de isotermas.

A isoterma do tipo I é caracterizada de um adsorvente microporoso e fornece uma boa estimativa do volume total dos microporos. A isoterma do tipo II é característica de um sólido não-poroso, enquanto o tipo IV é característico do sólido mesoporoso. As isotermas de tipo III e V indicam um sistema onde as interações adsorventes / adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato / adsorvato. A isoterma em escada designada pelo tipo VI é relativamente rara e apresenta interesse teórico, sendo por isso frequentemente acrescentada na classificação original.

De acordo com o enfoque adotado, a teoria de adsorção física pode ser dividida em dois grandes grupos: o primeiro tem origem nos trabalhos clássicos de Langmuir e fundamentava-se em modelos moleculares. As condições de equilíbrio são formuladas do ponto de vista da teoria cinética dos gases e/ou de uma perspectiva mecânico-estatística. Estas teorias levam em conta a característica móvel ou imóvel do filme adsorvido, seu estado bidimensional e as interações laterais. Os modelos de Lagmuir, Volmer, Fowler, Hill-de Boer, Temkin, Bet etc.²⁴ adotam este enfoque e chegam a explicar bem numerosos casos de adsorção em superfícies abertas ou em poros relativamente grandes.

O segundo modelo provém dos trabalhos de Polanyi¹⁵ e fundamenta-se em conceitos puramente termodinâmicos. Esta teoria é muito bem adaptada aos casos em que a adsorção segue um mecanismo de preenchimento em volume dos microporos.

Modelo termodinâmico de POLANYI

O sólido com o filme adsorvido pode ser comparado à Terra com sua atmosfera²⁴. Se subirmos em direção à estratosfera atravessamos superfícies de mesmo potencial gravitacional. A medida que nos afastamos da superfície da Terra, o volume de ar abaixo da posição onde nos encontramos aumenta e o valor do potencial gravitacional diminui. De uma forma análoga, à medida que o valor adsorvido aumenta e tende ao volume máximo de adsorção (W_0), o potencial de adsorção diminui e tende a zero.

Polanyi¹⁵ definiu um potencial de adsorção termodinâmico A como sendo o trabalho efetuado pelas forças de adsorção para fazer passar uma molécula da fase vapor até o estado correspondente de molécula adsorvida, na mesma temperatura. A quantidade A , também chamada trabalho diferencial molar de adsorção, é assim o trabalho necessário para transferir um mol do adsorvato, desde o líquido normal (distante do campo de forças de adsorção) até a superfície do sólido.

Supondo que o valor se comporta como gás ideal e que o adsorvato, quando dentro dos poros, possui as mesmas propriedades do líquido normal, tem-se:

$$A = RT \ln \frac{P}{P_s} \quad (10)$$

onde P_s é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.

Durante o processo de formação do filme adsorvido, o volume adsorvido W vai de zero até seu valor máximo W_0 , enquanto o "potencial de adsorção" parte de seu valor máximo para diminuir a zero na saturação. Este processo pode ser representado por uma função distribuição:

$$A = f(W) \quad (11)$$

Polanyi postulou que o potencial de adsorção A é independente da temperatura para um dado volume adsorvido, conseqüentemente $A = f(W)$ é a mesma para qualquer temperatura. Esta curva é chamada então de curva característica, que matematicamente pode ser traduzida por:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_W = 0 \quad (12)$$

Esse postulado, conhecido como o postulado da invariança da curva característica com a temperatura, foi largamente verificado pelos experimentos de Dubinin et al.² para diferentes pares adsorvente-adsorvato. Apesar de existirem limitações puramente termodinâmicas que restringem o domínio de validade deste postulado¹², o modelo de Polanyi serviu de base para os trabalhos de Dubinin et al.² As equações de estado propostas por Dubinin et al.², embora possuam uma natureza semi-empírica, são largamente utilizadas para adsorção em sólidos microporosos^{6, 18}.

Equações de Dubinin-Radushkevich e Dubinin-Astakhov

De acordo com as idéias de Dubinin^{5, 6}, o processo de adsorção em microporos não seria a formação de camada sobre camada nas paredes dos poros, mas o preenchimento em volume dos microporos. O grau de preenchimento dos microporos é definido como:

$$\theta = \frac{W}{W_0} \quad (13)$$

Dubinin et al.² acrescentam um segundo postulado aos de Polanyi: para dois adsorvatos diferentes (1 e 2, por exemplo) a relação entre os valores do trabalho diferencial molar de adsorção é constante para volumes adsorvidos iguais:

$$\left(\frac{A_1}{A_2} \right)_W = \beta \quad (14)$$

onde β , chamado de coeficiente de afinidade, é independente da temperatura e de θ , sendo assim uma constante característica do adsorvato. Este coeficiente serve para prever a curva característica de um adsorvato qualquer a partir da curva característica de um adsorvato de referência. Dubinin^{5, 6} escolheu o benzeno como referência.

Partindo da hipótese de uma distribuição gaussiana das dimensões dos poros², Dubinin e Radushkevich chegam à expressão (conhecida como equação D-R):

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[\left(-\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (15)$$

onde $E = \beta E_0$ é a energia característica de adsorção (E_0 é a energia do vapor de referência) e W , o volume adsorvido, é dado por:

$$W = \frac{a}{\rho(T)} \quad (16)$$

onde a é a concentração em g/kg ou moles/kg de adsorvente e $\rho(T)$, a densidade da fase adsorvida, é suposta igual à densidade do líquido para temperaturas inferiores à temperatura crítica. Substituindo os valores de A e E na equação (15) e aplicando logaritmo em ambos os lados temos:

$$\ln W = \ln W_0 - D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad (17)$$

onde $D = R^2/E^2\beta^2$, só depende do par adsorvente-adsorvato utilizado. No entanto, frequentemente os gráficos do tipo D-R, $\ln W$ versus $(T \ln P_s/P)^2$ desviam da linearidade. Rand¹⁷ classifica estes desvios na Figura 5. Os desvios do tipo A são negativos à baixa pressão. Os do tipo B mostram uma curva convexa, e os do tipo C são positivos à alta pressão.

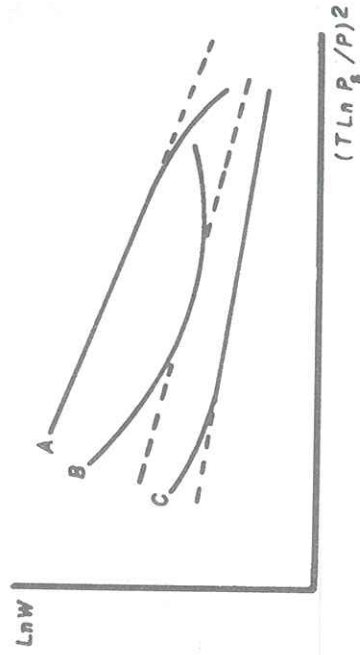


FIGURA 5 - Desvios de representação de DR apresentadas na classificação de Rand.

A utilização por Dubinin & Astakhov⁵ de uma distribuição de Weibull²³ das dimensões dos poros conduz à equação:

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[\left(-\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (18)$$

onde n é um terceiro parâmetro, número real, além dos outros dois (W , E), já presentes na equação de Dubinin e Radushkevich.

A equação (18) pode ser escrita como:

$$\ln W = \ln W_0 - D \left[T \ln \frac{P_s}{P} \right]^n \quad (19)$$

onde $D = (R/E \cdot \beta)^n$.

Esta equação com três parâmetros, W , D , e n , possui um domínio de validade maior que a equação (15), de dois parâmetros (na qual $n = 2$).

Calor isotérico de adsorção a partir da equação D.R.

A equação (18) ou (19) pode ser escrita na forma:

$$a(P, T) = \rho(T) W_0 \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right] \quad (20)$$

onde (P, T) é a massa de fluido adsorvido por unidades de massa do adsorvente, temperatura T e pressão P . Aplicando a equação de Clapeyron ao equilíbrio fase adsorvida-vapor e líquido-vapor temos:

$$\alpha_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\alpha} \quad \text{e} \quad L = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P_s}{\partial T} \right)_{\alpha} \quad (21)$$

Escrevendo a equação (20) na forma:

$$\ln \frac{a(P, T)}{W_0} = \ln \rho(T) - D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \quad (22)$$

e tomando a (P, T) constante (caso isotérico) e derivando em relação a T chegamos a:

$$-\frac{d}{dt} \ln \rho(T) = -D_n \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^{n-1} \left[\ln \frac{P_s}{P} + T \frac{d \ln P_s}{dT} \right] \frac{d \ln P_s}{dT}$$

Colocando $\alpha = -d \ln p(T)/dT$, onde α é o coeficiente de dilatação térmica da fase adsorvida, tomado igual ao da fase líquida, e substituindo os valores de (21) e (22) temos:

$$\alpha = -D_n \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^{n-1} \left[\ln \frac{P_s}{P} - \frac{Q_{st}}{RT} + \frac{1}{T} \right] \quad (23)$$

$$Q_{st} = L + R T \ln \frac{P_s}{P} + \frac{\alpha R T}{D_n} \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^{1-n} \quad (24)$$

Para $n = 2$, aproximação da equação D-R, temos:

$$Q_{st} = L + R T \ln \frac{P_s}{P} + \frac{\alpha R}{D_n} \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^{-1} \quad (25)$$

As duas últimas equações calculam o calor isotérmico de adsorção a partir das equações de estado.

Conclusões

Com base no ciclo termodinâmico isotérmico simplificado da Figura 3 e nas equações (20) e (25) de Dubinin & Astakhov⁵, é possível calcular os coeficientes de performance térmico de máquina (COP_{TRM}) e o rendimento exergetico (η_{EXERG}), conforme as equações (1), (2) e (3) em função das temperaturas de operação.

Assim, de acordo com as equações, para a simulação do ciclo são necessários os seguintes dados:

- Temperatura do evaporador (T_{EV}).
- Temperatura do condensador (T_{COND}).
- Temperatura máxima de desorção (T_{DES}).
- Temperatura mínima de adsorção (T_{ADS}).

- W_0 , D e n : parâmetros do par adsorvente-refrigerante na equação de Dubinin & Astakhov⁵ - Características da máquina: massa do adsorvente, massa do refrigerante e das partes metálicas.

- Valores numéricos dos calores específicos do metal, do sólido e do fluido refrigerante.
- Calor latente de vaporização do fluido refrigerante.
- Pressões de saturação de condensação e evaporação do fluido refrigerante.
- Densidade do fluido refrigerante.

Agradecimentos

À FAPESP (91/3838-0), à FUNDUNESP (388/9-DFF) e ao CNPq (302624/88-0), pelo apoio financeiro e aos funcionários A. A. Martins e J. C. Omodei pela colaboração gráfica e datilográfica do trabalho.

ESCOBEDO, J. F., PASSOS, E. F., REZENDE, M. A. de. Refrigeration cycles simulation through solid adsorption using solar energy. I. Theory and necessary conditions for simulation. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 18, p. 55-68, 1993.

■ **ABSTRACT:** This paper deals with the description of a theoretical analysis of the refrigeration cycle through adsorption looking for to obtain the simulation conditions in a solar freezing equipment. At first, a thermal machine description is presented including their basic principles, the cycle diagram and the performance coefficients: CARNOT, THERMAL, and EXERGETIC. The thermodynamic concepts of adsorption by microporous material and the mathematical models of Polanyi, Dubinin-Raduskevich, and Dubinin-Astakhov are discussed. Finally, the specific and necessary conditions to carry out the cycle simulation considering the operation temperatures are presented.

■ **KEYWORDS:** Adsorption; adsorption in micropores; solar refrigeration.

Referências bibliográficas

1. ALVARES, S. G. A computer aided assessment study on the viability of a solar powered single stage aqua-ammonia absorption refrigeration system for milk cooling at remote Brazilian dairy farms. *Zurique*, 1985. Tese (Doutorado), ETH-Zurique.
2. BERING, B. P., DUBININ, M. M., SERPINSKY, V. V. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 21, p. 378, 1966.
3. BOUGARD, J. Applications de l'énergie solaire dans le froid at le conditionnement d'air. *Rev. Int. Foid.* v. 6, n. 5/6, p. 319, 1983.
4. BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. S., TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723, 1940.
5. DUBININ, M. M., ASTAKHOV, V. A. *Molecular-Sieve zeolithes-II*, Washington: American Chemical Society, 1971.
6. DUBININ, M. M., STOECKLI, H. F. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 75, p. 34, 1980.
7. ESCOBEDO, J. F. *Refrigeração com uso da Energia Solar*. São Carlos, 1987. 185p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
8. EVERETT, D. H. Some developments in the study of physical adsorption. *Proc. Chem. Soc., Lond.*, v. 38, 1957.
9. HILL, T. L. *J. Chem. Phys.*, v. 18, p. 246, 1950.

10. HILL, T. L. Theory of physical adsorption, *Adv. Catal.*, v. 4, p. 211, 1952.
11. HILL, T. L., EMMETT, P. H., JOYNER, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 5 102, 1951.
12. JAKUBOV, T. S., KABANOVA, J. N., SERPINSKY, V. V. Dependence of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 79, p. 170, 1981.
13. MATTAROLO, L. Solar powered air conditioning systems: a general survey, *Int. J. Refrig.*, v. 5, 1982.
14. MEUNIER, F. et al. Solar powered refrigeration using intermittent solid adsorption cycles, *J. Solar Energy Eng. ASME*. (In press)
15. POLANYI, M., WELKE, K., *Z. Phys. Chem.* v. 132, p. 371, 1928.
16. PONS, M., GRENIER, P. Solar ice maker working with an activated carbon-methanol adsorbent-adsorbate pair. In: ISES MONTREAL CONFERENCE, 1985, Montreal. *Proceedings...*, Montreal, Pergamon, 1985.
17. RAND, B. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 56, p. 337, 1976.
18. REUCROFT, P. J., SIMPSON, W. M., JONAS, L. A., *J. Phys. Chem.*, v. 75, p. 3 526, 1971.
19. SAKDOR, A., SUZUKI, M. Fundamental study on solar powered absorption cooling system, *J. Chem. Eng. Japan*, v. 17, n. 1, p. 52-7, 1984.
20. TCHERNEV, D. I. Solar air conditioning and refrigeration systems utilizing zeolithes, I.I.F. Commissions E1-E2, Jerusalem, 1982/1983.
21. The cold chain - Product information sheets, EPI, WHO, 1985.
22. VOKAER, D., BOUGARD, J. Machine frigorifique solaire autonome a cycle de Rankine, I.I.F., Commission E1 - E2, Jerusalem, 1982-1983.
23. WEIBULL, W. *J. Appl. Mach.*, v. 18, p. 293, 1951.
24. YOUNG, D. M., CROWELL, A. D., *Physical adsorption of gases*, London: Butterworths, 1962.

Recebido em 27.10.1992.
Aceito em 19.1.1993.