



SUMÁRIO

12650 - AVALIAÇÃO DE ZEÓLITA COMO MATRIZ NO ARMAZENAMENTO DE CALOR LATENTE

Kananda de Matos Degues, Mateus Gonçalves Cypriano, Ketlin Barros Coelho, André Luíz Luza, Oscar Rubens Klegues Montedo, Elídio Angioletto.....



Trabalho Completo de Pesquisa

12650 - AVALIAÇÃO DE ZEÓLITA COMO MATRIZ NO ARMAZENAMENTO DE CALOR LATENTE

Kananda de Matos Degues, Mateus Gonçalves Cypriano, Ketlin Barros Coelho, André Luíz Luza, Oscar Rubens Klegues Montedo, Elídio Angioletto

Resumo: No contexto de economia de energia e conforto térmico está o uso dos materiais com mudança de fase. Dentro deste universo se testou como matriz para impregnação, zeólitas do tipo A. Amostra deste material foi analisada por difração de raios x e fluorescência de raios x. A porosidade da zeólita foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Na sequência montou-se um aparato para impregnação a vácuo, para incorporar cloreto de cálcio hexaidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nos poros das zeólitas. A impregnação e a permanência do material de mudança de fase nesse material foram avaliadas utilizando-se DSC/TG, FTIR, MEV, EDS e teste de ciclos térmicos para determinar-se o comportamento térmico do composto. Os resultados das análises de DRX e FTIR mostram que o $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ permanece na estrutura da zeólita após a impregnação e as ciclagens térmicas realizadas no material comprovam que ocorre uma efetiva influência no comportamento térmico do material impregnado. Variando-se a quantidade desse material entre zero e 30% placas de argamassa foram confeccionadas e o comportamento frente a ciclagem térmica mostrou uma efetiva diferença de temperatura que pode significar expressiva economia de energia.

Palavras-Chave: Material de Mudança de Fase, Calor Latente, Conforto Térmico, Impregnação a Vácuo.

INTRODUÇÃO

A energia é fundamental para muitas atividades humanas, e em especial as que buscam uma vida com maior conforto. Contudo, há uma grande preocupação com uma possível escassez de energia num futuro próximo, juntamente com a dificuldade crescente no sentido de aumentar a disponibilidade imprimindo uma forte pressão econômica e ainda aumentando a poluição ambiental causada na sua geração.

Para [1] o armazenamento de energia não só reduz o descompasso entre oferta e demanda, mas também melhora o desempenho e a confiabilidade de sistemas de energia e também desempenha um papel importante na conservação de energia. [2] afirmam que sistemas de armazenamento de energia térmica tem o potencial para auxiliar na conservação de energia, que em troca pode ser capaz de reduzir o impacto ambiental e o aquecimento global.



O armazenamento de energia térmica latente por meio de MMF (Materiais de Mudança de Fase) torna-se o processo preferido para o conforto humano por possuir alta densidade de armazenamento de energia e estreita faixa de temperatura operacional em comparação com o armazenamento de energia térmica sensível [3]. [4] comprovou que as vantagens dos sistemas de armazenamento de calor latente são o pequeno volume e menor perda de calor.

Para fins de armazenamento de energia térmica direta em edifícios, o método que se mostra mais eficaz, aumentando a capacidade de armazenagem de energia térmica de componentes da construção, são combinações entre MMF e materiais de construção. Um os métodos de combinação envolve incorporar MMF em materiais de construção porosos, que são materiais de matriz adequados para MMF [5].

O experimento visa avaliar a possibilidade de utilizar a zeólita como matriz para MMF, determinando propriedades térmicas para que em estudos futuros se incorpore na composição da argamassa para revestimento em edifícios.

A zeólita com e sem MMF foi estudada para determinar a eficiência de armazenamento de calor latente e isolamento térmico sob aquecimento em períodos que simulam picos de energia térmica e variação de temperaturas do interior e o exterior de uma edificação, demonstrando ser viável o processo de impregnação a vácuo na incorporação de MMF. Assim sendo, foi estudada uma nova tecnologia capaz de aumentar a eficiência energética em edifícios e reduzir o consumo elétrico na climatização através da aplicação de materiais de armazenamento térmico.

Materiais e métodos

A zeólita previamente sintetizada [6] foi mantida em estufa laboratorial em temperatura de 60°C, para manter o pó sem umidade durante o processo de impregnação. Para incorporar os materiais de mudança de fase na argamassa de revestimento, é necessário que o mesmo esteja impregnado em matriz, para que no momento da mudança de fase, o MMF no estado líquido, não infiltre no revestimento, pois assim deixaria de cumprir sua funcionalidade e geraria possíveis defeitos na estrutura. Assim, os poros da zeólita atuam como reservatório para o cloreto de cálcio hexahidratado (MMF), mantendo-o confinado no estado líquido no seu interior por força capilar. Com a zeólita seca iniciou-se o processo de impregnação, adicionando 30g de

zeólita em um kitassato, trabalhando com uma bomba à vácuo (600 mmHg), a uma temperatura de 60°C por 10 minutos, após esse tempo foi adicionado 25g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mantendo a mesma temperatura. Depois de 10 minutos a bomba a vácuo foi desligada, foi retirado do kitassato e esperou-se o resfriamento até a temperatura ambiente. Ainda foi retirado o excesso de PCM, que não impregnou na zeólita, em estufa a temperatura de 60°C deixando o material por 24 horas a essa temperatura. O processo de impregnação foi repetido inúmeras vezes até obter-se uma quantidade razoável do material.

As zeólitas com e sem impregnação foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, por DRX, FTIR e DSC/TG. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em equipamento Zeiss MA10, com as amostras adquiridas a partir da zeólita com e sem impregnação, sem aplicação de ouro. As análises de DRX foram realizadas em um equipamento modelo Shimadzu XDR-6000 utilizando tubo de cobre com 30mA de corrente e 30 kVolts de ddp, identificou-se as fases por comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). A FTIR foi realizada com um equipamento modelo IR Prestige-21 da marca Shimadzu. As pastilhas para análise foram preparadas com 1% em massa de Brometo de Potássio (KBr); os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas composições de rebocos usuais da construção civil, sendo o material de mudança de fase colocado entre duas camadas de reboco, conforme mostrado esquematicamente na figura 1.

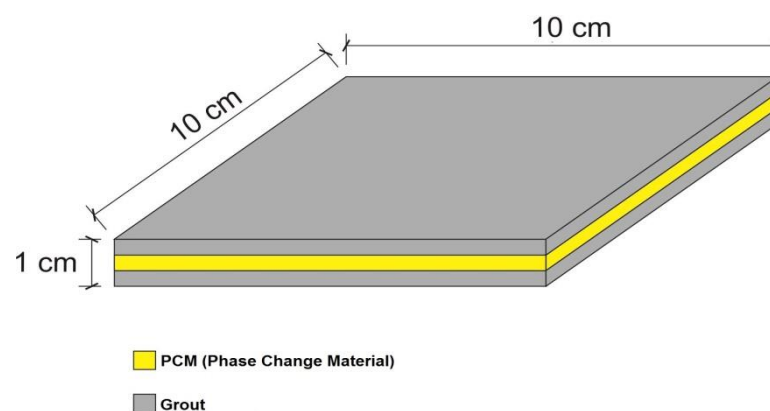


Fig 1 – Desenho esquemático dos corpos de prova



Foram confeccionados corpos de prova nas dimensões de 10 cm x 10 cm x 1 cm, com cinco composições diferentes em triplicada utilizando-se moldes em madeira. A quantidade de material de mudança de fase em cada corpo de prova foi de (0, 5, 10, 15, 30) gramas, o traço usado representa a camada do reboco, 1:5:1 (cimento, areia, água), a qual é feita antes do acabamento final da parede. As placas de argamassa foram produzidas.

Para análise do desempenho das placas impregnadas com MMFs, foram simulados ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento e foi utilizado um software (PicoLog) para coleta dos dados por meio de um Data Logger de oito canais. O ensaio seguiu ciclos térmicos aquecendo o material com material de mudança de fase até que a temperatura ultrapassasse os 30°C (ponto de fusão do $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilizando lâmpadas incandescentes de 150 W com controle de temperatura, onde a máxima temperatura na superfície foi 50°C. Ao término do ciclo de aquecimento seguia-se um ciclo de resfriamento por 1,5h. Esses testes foram repetidos sempre em 10 ciclos de aquecimento e resfriamento.

Resultados e discussão

Análise Química

A tabela 1 mostra que a composição química da zeólita antes de impregnar é característica de zeólita 4A com relação entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.325$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.417.

Tabela 1 – Composição química da zeólita 4A.

Composição (%)	A1 – zeólita 4A
SiO_2	36.7
Al_2O_3	27.7
Na_2O	15.3
K_2O	0.3
Fe_2O_3	0.1
P_2O_5	<0.1
SO_3	<0.1
CaO	<0.1
PbO	<0.1
SrO	<0.1
Y_2O_3	<0.1
Rb_2O	<0.1
ZrO_2	<0.1

P.F.	19.78
------	-------

P.F. : Perda ao fogo

Difração de raios-X

Na figura 2(A) apresenta-se o difratograma da zeólita antes da impregnação onde pode ser constatado que a estrutura cristalina é de uma zeólita 4A típica, identificada pelo cartão JCPDS 39-0222. Já na figura 2(B) tem-se o difratograma da zeólita após impregnação, onde pode ser visto que ainda temos picos característicos da zeólita 4A, identificada pelo cartão JCPDS 39-0222 e que se pode ver picos referentes ao cloreto de cálcio dihidratado, identificado pelo cartão JCPDS I-0989.

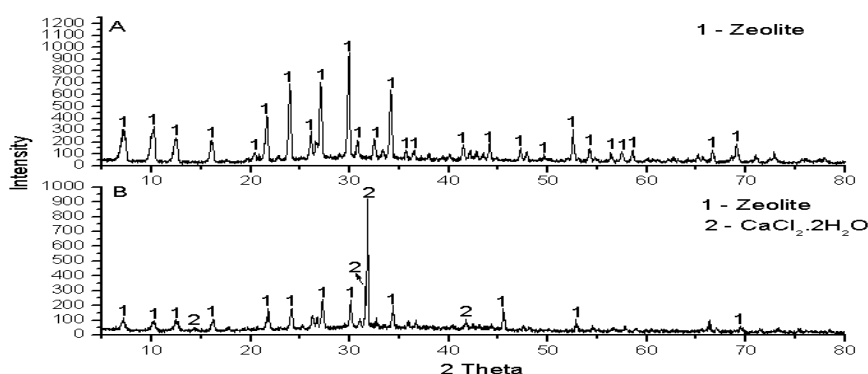


Fig 2. DRX da (A) zeólita do tipo A e (B) zeólita do tipo A impregnada.

Infa-vermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Na figura 3 apresenta-se os espectros de FTIR da zeólita pura (A) e da zeólita impregnada (B). Pode-se observar na Figura 2(A) que de 1200 a 400 cm^{-1} corresponde à faixa que caracteriza os cristais cúbicos típicos de zeólita 4A [7]. A banda a aproximadamente 552 cm^{-1} está associada com a vibração do anel duplo de quatro tetraedros (D4R), que é dominante na unidade de construção secundária da estrutura da zeólita 4A [8]. As bandas em 3415 cm^{-1} e 1656 cm^{-1} correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades das zeólitas [9]. E na figura 3(B) podemos observar as bandas de 391,55 cm^{-1} e 339,47 cm^{-1} são características do cloreto de cálcio hexahidratado. As bandas em 3414 cm^{-1} e 1624,06 cm^{-1} correspondem às moléculas de água presentes tanto na zeólita 4A quanto no cloreto de cálcio hexahidratado.

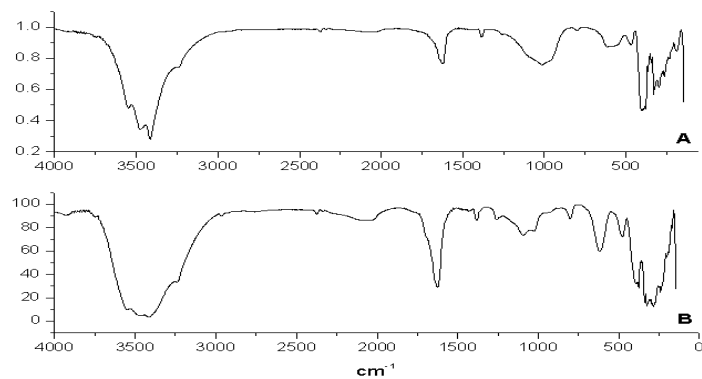


Fig 3. FTIR da (A) zeólita do tipo A e (B) zeólita do tipo A impregnada.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A figura 4 mostra a micrografia de zeólita pura (A) e zeólita após impregnação (B). Na figura 4A mostra que o tamanho das partículas varia de submicrons para alguns microns de zeólita pura. Para zeólita impregnada de PCM, por outro lado, as partículas variam de mais de 50 um (Fig . 4B) .

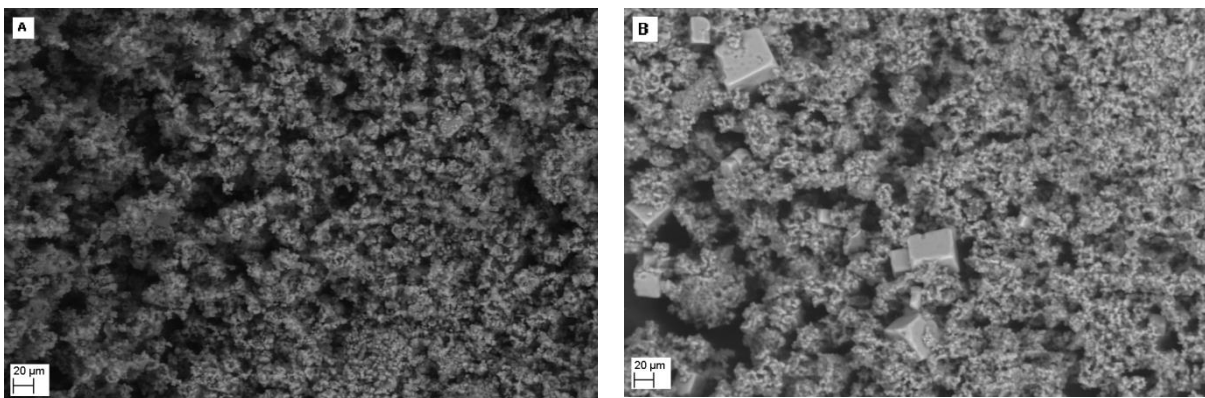
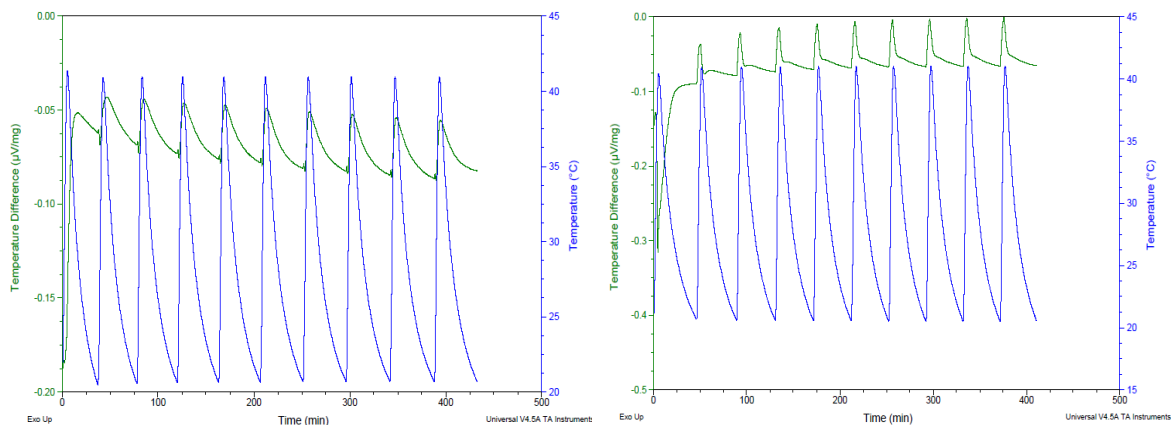


Fig 4: Microscopia Eletrônica de Varredura da (A) zeólita do tipo A e (B) zeólita do tipo A impregnada

A análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 5 mostra os resultados de ATD realizados na zeólita do tipo A com e sem impregnação, submetidos a vários ciclos de aquecimento e resfriamento. Na figura 5B, fica demonstrado a transformação de fase ocorrida na zeólita impregnada, devido à presença de cloreto de cálcio hexaidratado.



(A) (B)
Fig 5: Termogramas (ATD) da (A) zeólita do tipo A e (B) zeólita do tipo A impregnada

Ciclos Térmicos

Na figura 6 pode-se ver os resultados do teste térmico das placas, que revelou a existência de uma diferença de temperatura significativa entre as amostras com a zeólita 4A pura e a zeólita impregnada. No material de referência (sem MMF) a uma temperatura externa média atingiu 43,8 ° C, enquanto a temperatura no interior do invólucro de material foi de 38,13 ° C. A zeólita impregnada atingiu a temperatura externa sob as mesmas condições de 46,2 ° C e a parede interna 33,94° C. O ciclo de aquecimento e arrefecimento foi de aproximadamente 1 hora para as amostras

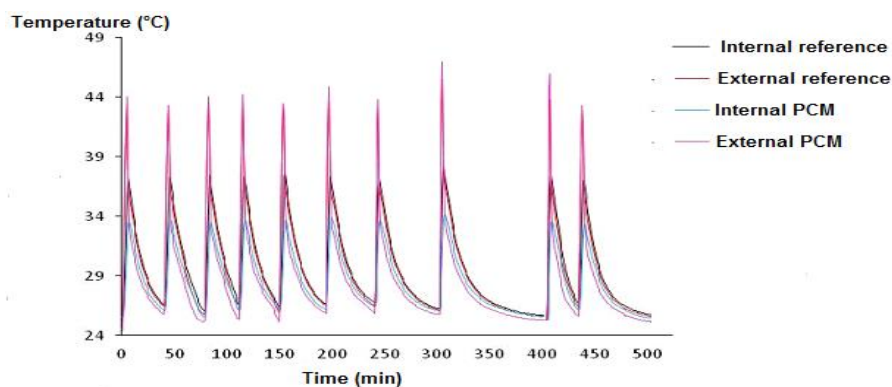


Fig 6 - Ciclos térmicos nas amostras

Conclusão

Pode-se ver através das análises realizadas que a zeólita conseguiu armazenar o cloreto de cálcio hexahidratado, cumprindo o seu papel como matriz para



armazenamento do material de mudança de fase, para que quando utilizado não se perdesse na argamassa, deixando de cumprir seu papel.

A variação de material adicionado teve diferença, sendo que o melhor desempenho ficou com o corpo de prova com a maior quantidade de zeólita impregnada adicionada.

Comparando as amostras com e sem material de mudança de fase é observada uma clara diferença entre os dois, o material com a adição da zeólita impregnada com MMF apresenta temperaturas mais baixas que as obtidas com o material de referência.

REFERÊNCIAS

- [1] KOUSKSOU, T.; JAMIL, A.; EI RHAFIKI, T; ZERAOULI, Y. Paraffin Wax Mixtures as Phase Change Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010. p. 2158-2165.
- [2] TAKAHIRO, N.; NORIYUKI, O.; TOMOHIRO, A. Impregnation of Porous Material with Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. p. 846-850.
- [3] M. SANTAMOURIS, Using cool pavements as a mitigation strategy to fight urban heat island—A review of the actual developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26(2013)224–240.
- [4] ZHANG, D. et al.. Granular Phase Changing Composites for Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, 2005. p. 471-480.
- [5] ZHANG, D.; TIAN, S.; XIAO, D.. Experimental Study on the Phase Change Behavior of Phase Change Material Confined in Pores. *Solar Energy*, 2007. p. 653-660.
- [6] MELOA, Carolina Resmini et al. Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 345–349.
- [7] BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons Inc, New York, 1974.
- [8] MARKOVIC, S.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. *Journal of Molecular Structure*, v. 654, p. 223–234, 2003.
- [9] KULPRATHIPANJA, S., Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Handbook. Wiley-VCH, 2010.