# SIMULAÇÃO DO CICLO DE ADSORÇÃO EM UM REFRIGERADOR SOLAR

#### André Luiz De Souza Araújo Antonio Pralon Ferreira Leite Francisco Marcondes

# Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 58.109-970, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: pralon@lctf.ufpb.br

## Resumo

É realizada uma simulação numérica dos processos referentes ao ciclo de refrigeração solar, baseado na adsorção de metanol em carvão ativado. Trata-se de um sistema que opera de forma intermitente e foi dimensionado para produzir gelo. Os processos de adsorção e de dessorção do ciclo, caracterizados por funções a massa adsorvida constante (isósteras), são analisados a partir de condições meteorológicas locais, que determinam a temperatura da superfície metálica do componente que contém o adsorvente. As variações de pressão que ocorrem durante a condensação e a evaporação também são calculadas instantaneamente, em função dos mesmos parâmetros ambientais. As equações que descrevem o comportamento térmico e mássico no interior do leito adsorvente são estabelecidas na forma conservativa e resolvidas empregando-se o método dos volumes finitos. É considerada a difusão de calor e de massa unidimensional em um sistema de coordenadas cilíndricas. Os resultados obtidos são apresentados em um Diagrama de Clapeyron e comparados àqueles obtidos através de outras técnicas de resolução numérica.

Palavras-chave: Adsorção, Ciclo de Refrigeração, Regeneração Solar

# 1. INTRODUÇÃO

Processos de adsorção sólida tem sido considerados em aplicações de bombas de calor e refrigeradores, como alternativa aos sistemas convencionais a compressão de vapor, pois a tecnologia utilizada é relativamente simples. Sistemas adsortivos podem operar sem partes móveis e com energia térmica de baixa intensidade, como o calor residual ou a energia solar. Eles permitem a circulação de grandes quantidades de fluido refrigerante por ciclo, o que proporciona elevados rendimentos, em relação a outros sistemas de sorção, como aqueles baseados na absorção líquida. Este trabalho consiste na análise teórica dos processos de sorção em um ciclo de refrigeração, utilizando como par adsortivo Carvão Ativado-Metanol, destinado à produção de gelo. As equações são discretizadas empregando-se o método dos volumes finitos.

## 2. O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção sólida, ou simplesmente adsorção, é processo de interação entre um fluido e um meio poroso, no qual as forças de ligação entre as moléculas de fluido e o sólido são de origem eletrostática ou de dispersão-repulsão (forças de Van der Waals). É um processo exotérmico, devido à condensação e à formação de uma "fase adsorvida". A energia liberada na adsorção é denominada "calor isostérico", cuja intensidade depende da natureza do par adsorvente-adsorvato.

O equilíbrio termodinâmico de um sistema adsortivo pode ser descrito por diversas funções correlacionando temperatura T, pressão P e concentração da fase adsorvida *a*. Tais funções se caracterizam como equações de estado e são denominadas "isotermas de adsorção".

#### 2.1 Equação de Dubinin-Astakhov

Dubinin e Astakhov (1971) propuseram a seguinte função característica, para processos de adsorção em materiais microporosos com distribuição de dimensões de poro do tipo polimodal, como o carvão ativado:

$$a = W_o \rho_1(T) \exp\left\{-D\left[T \ln\left(P_s / P\right)\right]^n\right\}$$
(1)

onde *a* é a massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente,  $W_0$  é a capacidade máxima de adsorção (volume de adsorvato/massa de adsorvente),  $\rho_l$  é a massa específica do adsorvato líquido, *D* é o "coeficiente de afinidade" e *n* um parâmetro característico do par adsorvente-adsorvato.

#### 2.2 Calor Isostérico de Adsorção

Uma função denominada *isóstera* (a = constante) pode ser obtida a partir da derivação parcial da isoterma de Gibbs na forma integrada, em relação à temperatura:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_a = -\frac{q_{st}}{R T^2} \tag{2}$$

conhecida como a *fórmula de Clausius-Clapeyron*, onde  $q_{st}$  é o calor isostérico liberado no processo de adsorção.

Aplicando-se esta equação à condição de saturação ( $P = P_s$ ), obtém-se o calor latente de mudança de fase *L*:

$$L = -RT^{2} \left(\frac{\partial \ln P_{s}}{\partial T}\right)_{a}$$
(3)

A derivação da equação de Dubinin-Astakhov resulta,

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} + \ln \left( P_s / P \right) \left\{ T^{-1} + \frac{\alpha}{n D} \left[ T \ln \left( P_s / P \right) \right]^{-n} \right\}$$
(4)

com

$$\alpha = W_o \frac{\partial \ln(\rho_l / a)}{\partial T}$$

onde  $\alpha$  representa o coeficiente de expansão térmica do adsorvato líquido.

Multiplicando cada termo da equação diferencial por  $(RT^2)$ , obtém-se:

$$q_{st} = L + R T \ln \left( P_s / P \right) + \left[ \frac{\alpha R T}{n D} \right] \left[ T \ln \left( P_s / P \right) \right]^{(1-n)}$$
(5)

#### **3. CICLO DE ADSORÇÃO E COMPONENTES DO SISTEMA**

O refrigerador solar considerado baseia-se em um ciclo de adsorção intermitente, composto de duas etapas: uma caracterizada pelo processo de adsorção, quando ocorre a evaporação do fluido de trabalho (o adsorvato); e outra, de regeneração do meio poroso (o adsorvente), mediante a conversão térmica de energia solar, onde o adsorvato é condensado. O ciclo termodinâmico ideal é formado por duas isósteras (AB e CD) e duas isotermas, dispostas intercaladamente, conforme mostrado no diagrama da figura 1. Detalhes sobre o princípio de funcionamento da máquina podem ser encontrados em Leite (1998).



Figura 1. Representação do ciclo teórico de refrigeração por adsorção.

O sistema é constituído basicamente pelos seguintes componentes: um reator acoplado a um coletor solar plano, um condensador, um evaporador e um compartimento isolado onde é depositado o recipiente com a água a congelar.

O reator consiste de uma série de tubos de cobre, posicionados lado a lado, cuja parte superior constitui a superfície absorvedora do coletor solar, o qual é coberto com um material isolante transparente - TIM em forma de colméia. O leito adsorvente ocupa o espaço anular entre esta superfície e a de uma tela metálica tubular concêntrica, por onde escoa o adsorvato (Fig. 2).



Figura 2. Esquema do reator multitubular proposto.

O par considerado é o carvão ativado-metanol, devido às suas características adequadas às condições de operação do refrigerador: temperatura de regeneração fornecida pelo coletor solar, temperatura e calor latente de evaporação e dimensões das moléculas do adsorvato. O tipo de carvão ativado considerado é o AC-35, de fabricação francesa, cujas propriedades foram levantadas por Pons e Grenier (1986).

#### 4. MODELO MATEMÁTICO

#### 4.1 Principais hipóteses

- a) Equilíbrio termodinâmico em todos os pontos do leito adsorvente;
- b) Pressão do reator uniforme;
- c) Condução de calor no leito adsorvente unidimensional radial;
- d) Leito adsortivo homogêneo para efeito da condução térmica;
- e) Convecção no interior do reator desprezível;

#### 4.2 Equação da energia

Os termos de condução de calor no leito adsorvente são descritos na forma conservativa, obtendo-se a seguinte equação:

$$\left[\rho_1(C_1 + aC_2) + \frac{b\rho_1 q_{st}^2}{RT^2}\right] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr \frac{\partial T}{\partial r}\right) + b\rho_1 q_{st} \frac{dlnP}{dt}$$
(6)

onde *C* é o calor específico (os índices 1 e 2 referem-se ao adsorvente e ao adsorvato, respectivamente),  $\rho_1$  é a massa específica do adsorvente e *k* a condutividade térmica do leito adsortivo.

O termo da/dt é obtido a partir da diferenciação total de a em relação ao tempo

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{lnP} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial a}{\partial lnP}\right)_{T} \frac{d\ln P}{dt}$$
(7)

Após algumas operações algébricas e considerando as Eqs. (1) e (5), obtém-se

$$\frac{da}{dt} = b \left[ \frac{dlnP}{dt} - \frac{q_{st}}{RT^2} \frac{dT}{dt} \right]$$
(8)

com

$$b = a \ n \ D \ T^n \left( \ln \frac{P_s}{P} \right)^{n-1}$$

onde *n* e *D* são parâmetros da equação de Dubinin-Astakhov.

Integrando a Eq. (7) no tempo e no volume de controle, conforme indicado na Fig. 3, obtém-se a seguinte expressão,

$$\int_{t}^{t+} \int_{r_{w}}^{t} \left[ \rho_{1}(C_{1} + aC_{2}) + \frac{b \rho_{1} q_{st}^{2}}{RT^{2}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} dt r dr = \int_{t}^{t+} \int_{r_{w}}^{t} \frac{\partial \sigma}{\partial r} \left( kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) dt r dr +$$

$$\int_{t}^{t+} \int_{r_{w}}^{t} b \rho_{1} q_{st} \frac{dlnP}{dt} dt r dr$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

Figura 3. Volume de controle.

Substituindo por conveniência  $t+\Delta t$  por n+1 e t por n pode-se escrever a seguinte equação para a distribuição de temperatura no leito

$$\begin{bmatrix} \rho_{I}(C_{I}+aC_{2})+\frac{b\rho_{I}q_{st}^{2}}{RT^{2}} \end{bmatrix}_{P}^{n+1} \left(T_{P}^{n+1}-T_{P}^{n}\right)r_{P}\Delta r = kr\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{e}^{n+1}\Delta t - kr\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{w}^{n+1}\Delta t + \begin{bmatrix} b\rho_{I}q_{st}\frac{dlnP}{dt} \end{bmatrix}_{P}^{n+1}\Delta t r_{P}\Delta r$$
(10)

O termo  $d\ln P/dt$  para os processos de adsorção e dessorção (Leite e Daguenet, 1998) pode ser escrito como

$$\frac{d\ln P}{dt} = \frac{\iint b(a,T,P) \frac{q_{st}}{RT^2} \frac{dT}{dt} r dr dz}{\iint b(a,T,P) r dr dz} \approx \frac{\sum_{i=2}^{N+1} \left(b \frac{q_{st}}{RT^2}\right)^{n+1} \left(\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t}\right) r_i}{\sum_{i=2}^{N+1} b^{n+1} r_i}$$
(11)

onde *N* é o número total de volumes.

Usando aproximação em diferenças centrais para avaliar os fluxos difusivos nas faces w e e, e substituindo-se a Eq. (11) na Eq. (10) obtém-se a seguinte equação para o cálculo da temperatura no ponto P

$$A_p T_P^{n+1} = A_e T_E^{n+1} + A_w T_W^{n+1} + b_P$$
(12)

onde

$$A_{w} = \frac{kr_{w}}{\Delta r_{p}}$$

$$A_{e} = \frac{kr_{e}}{\Delta r_{p}}$$

$$A_{p} = A_{w} + A_{e} + \left[\rho_{1}(c_{1} + ac_{2}) + \frac{b\rho_{1}q_{st}^{2}}{RT^{2}}\right]_{p}^{n+1} \frac{r_{p}\Delta r}{\Delta t}$$

$$b_{p} = \left[\rho_{1}(c_{1} + ac_{2}) + \frac{b\rho_{1}q_{st}^{2}}{RT^{2}}\right]_{p}^{n+1} \frac{r_{p}\Delta r}{\Delta t} T_{p}^{n} + \left(\frac{\sum_{i=2}^{N+1} \left(b\frac{q_{st}}{RT^{2}}\right)^{n+1} \left(\frac{T_{i}^{n+1} - T_{i}^{n}}{\Delta t}\right)r_{i}}{\sum_{i=2}^{N+1} b^{n+1}r_{i}}\right)^{n+1} (b\rho_{1}q_{st})^{n+1}$$
(13)

Para uma descrição completa do problema foram consideradas as seguintes condições de contorno:

a) Condução de calor na interface placa absorvedora/leito poroso (r=r<sub>1</sub>):

$$-k\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r1} = h\left(T_p - T_n\right) \tag{14}$$

onde *h* é a condutância térmica da interface,  $T_p$  a temperatura da placa metálica e  $T_n$  a temperatura do leito próxima à parede.

b) Interface leito poroso/duto de difusão do adsorvato ( $r = r_o$ ), adiabática:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=ro} = 0 \tag{15}$$

As condições iniciais foram estabelecidas em função da temperatura do ar ambiente e das propriedades do par adsorvente-adsorvato considerado:  $P(r,t=0) = P_o$ ,  $T(r,t=0) = T_o$  Os valores de  $P_o$  e  $T_o$  são fixados com base nas curvas de equilíbrio (isósteras) do par carvão ativado AC-35/metanol, levantadas experimentalmente por Pons e Grenier (1986). Estes valores correspondem a uma concentração inicial da fase adsorvida de 0,3 kg/kg de adsorvente. Foi elaborado um programa computacional em C++, que calcula diuturnamente a distribuição de temperatura e a pressão no reator.

#### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As simulações foram realizadas para os seis meses mais quentes em João Pessoa (Outubro a Março), em função de dados meteorológicos locais. O erro percentual máximo obtido no levantamento da isóstera correspondente ao aquecimento do reator (A-B) variou, no período considerado, de 0,7 a 1,7 %. No caso da isóstera referente ao resfriamento do adsorvente (C-D), este erro oscilou entre 2,3 e 4,8 %, no semestre considerado. O erro percentual foi calculado de acordo com a Eq. (6.1).

$$E = 100 x \frac{a_m^{A(D)} - a_m^{B(C)}}{a_m^{A(D)}}$$
(16)

A Fig. 4 mostra o ciclo termodinâmico obtido para o mês de Dezembro, onde os erros percentuais na determinação das isósteras foram de 1,7 % (A-B) e de 4,4% (C-D). Esta diferença entre o processo teórico e aquele obtido numericamente pode ser atribuída à avaliação do termo transiente da equação, como também àquela do termo fonte. O termo transiente da equação do leito está escrita na forma não conservativa e, conforme foi discretizado, contribui tanto para o coeficiente  $A_p$  quanto para o  $b_p$ , como pode ser observado na Eq. (13). Quanto ao termo fonte, o erro pode ser atribuído à sua não linearização, que é extremamente complicada, devido aos somatórios envolvendo a temperatura. Deve ser enfatizado que um estudo de refinamento de malha foi realizado, mas os resultados mantiveram-se invariáveis com o aumento do número de nós, como também, independentes do passo de tempo.



Figura 4. Ciclo termodinâmico obtido da simulação (Dezembro).

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos apresentaram ciclos com desvios das isósteras teóricas bastante razoáveis, tanto no processo aquecimento, quanto no processo de resfriamento do reator. A diferença entre o desvio máximo na isóstera da etapa de regeneração e aquele correspondente à isóstera de menor concentração deve-se aos respectivos níveis de temperatura do reator. Enquanto a temperatura máxima correspondente à primeira isóstera foi de 43°C, a temperatura mínima referente à segunda foi de 72°C.

Com base nos fundamentos apresentados neste trabalho, foi implementado programa computacional que simula globalmente o comportamento de uma máquina adsortiva de fazer gelo a partir da conversão térmica de energia solar. Os desempenhos calculados foram compatíveis com aqueles obtidos de outros trabalhos teóricos e experimentais encontrados na literatura.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dubinin , M.N. e Astakhov, V.A., 1971, "Molecular-Sieve Zeolithes-II", American Chemical Society, Washington.
- Leite, A.P.F., 1998, "Thermodynamic Analysis and Modeling of an Adsorption-Cycle System for Refrigeration from Low-Grade Energy Sources", Revista Brasileira de Ciências Mecânicas Vol. 20, Nº 3, pp. 301-324.
- Leite A.P.F, Daguenet, M., 1998, "Simulation of a new adsorptive solar ice maker using activated carbon-methanol pair", International Journal of Ambient Energy, Vol. 19, N° 2, pp. 59-68.
- Pons, M. e Grenier, Ph., 1986, "A phenomenological Adsorption Equilibrium Law Extracted from Experimental and Theoretical Considerations Applied to the Activated Carbon and Methanol Adsorption Pair", *Carbon*, 24, pp. 615-625.