

CALCULO DA EXERGIA DA SOLUÇÃO BROMETO DE LÍTIO – AGUA (LiBr-H₂O)

Reynaldo Palacios Bereche

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, P. O. Box 6122, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.
rpalacios@fem.unicamp.br

Raúl Gonzales Palomino

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, P. O. Box 6122, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.
raul.gonzales@petrobras.com

Silvia A. Nebra

Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético, Universidade Estadual de Campinas, Rua Dr. Shigeo Mori, 2013 - Cidade Universitária - 13083-770 Campinas, SP, Brasil.
silvia.nebra@pesquisador.cnpq.br

Resumo. O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia para o cálculo da exergia da solução de brometo de lítio-água (LiBr/H₂O) a qual é utilizada em sistemas de refrigeração por absorção. As propriedades utilizadas, tais como entalpia e, entropia foram adotadas de trabalhos recentemente publicados. Dado que a solução LiBr/H₂O é não ideal, é necessário levar em conta as atividades dos constituintes no cálculo da exergia química. A atividade da água na solução, foi obtida da literatura, a atividade do brometo de lítio na solução foi obtida neste trabalho mediante a equação de Gibbs-Duhem. Adotando o ambiente de referência proposto por Szargut et al., foi obtida a exergia química do brometo de lítio puro, assim como a física e química da solução de brometo de lítio e água. Resultados são reportados para uma faixa de temperaturas de 5 a 180°C. Observou-se que a atividade do LiBr na solução, quase nula para baixas concentrações, cresce abruptamente perto do limite de solubilidade. Também foi observado que a exergia química e a destruição de exergia pelo efeito de dissolução apresentam valores importantes. Em razão do alto valor da exergia química de referência do LiBr, a exergia química da solução resulta de maior valor que a física, para temperaturas de até 80 °C e a determinados intervalos de concentração de LiB, e a destruição de exergia devida à dissolução dos componentes é também maior, em módulo, que a exergia física, na faixa de concentrações de trabalho dos sistemas de refrigeração, para a faixa de temperaturas estudada.

Palavras chave: brometo de lítio-água, exergia, refrigeração por absorção.

NOMENCLATURA

a	Atividade
C_p	Calor específico a pressão constante; kJ/kg-K
ex	Exergia específica; kJ/kg
h	Entalpia; kJ/kg
m	Molalidade; kmol/kg de solvente

\bar{M}	Massa molecular; kg/kmol
P	Pressão; kPa
\bar{R}	Constante universal dos gases ideais; kJ/kmol-K

\bar{s}	Entropia molar; kJ/kmol-K
T	Temperatura; K
V	Volumem; m ³ /kg
ν	Número de dissociação do soluto
X	Concentração de soluto em massa porcentagem; %
x	Concentração de soluto em massa
y	Fração molar

Letras gregas

ϕ	Coefficiente osmótico
--------	-----------------------

$\tilde{\epsilon}^0$	Exergia química padrão
$\Delta\tilde{g}_f^0$	Energia de Gibbs de formação

Sub índices

0	Estado de referencia
Br_2	Bromo molecular
ch	Química
H_2O	Água
Li	Lítio
$LiBr$	Brometo de lítio
$mist$	Mistura
ph	Física
sat	Saturação
sol	Solução

Super índices

*	Estado de saturação do solvente puro
∞	Fluido ideal do soluto
E	Excesso
l	Líquido

1. Introdução

A solução brometo de lítio-água (LiBr/H₂O) é amplamente usada como fluido de trabalho em sistemas de refrigeração por absorção. Este tipo de sistemas esta atraindo um crescente interesse, devido que eles podem ser acionados por uma fonte de calor a baixa temperatura, isto provê de um excelente médio para converter energia solar ou calor de rejeito em um efeito útil de refrigeração.

A solução LiBr/H₂O é não volátil e sua utilização é não tóxica, além disso, é ambientalmente amigável visto que este fluido não causa depleção da camada de ozônio. Assim, utilizando esta solução, o emprego de refrigerantes CFC's e o conseqüente dano ao meio ambiente pode ser evitado.

Baixo custo e fácil manipulação são as vantagens da água empregada como refrigerante (apesar de seu alto ponto de congelamento). Por outro lado a baixa temperatura de cristalização, alta capacidade de absorção e baixa viscosidade são as vantagens da solução LiBr/H₂O como absorvente, Koehler *et al.* (1988).

Na bibliografia existem artigos aplicando a análise exergética e termoeconômica para sistemas de refrigeração por absorção que utilizam como fluido de trabalho a solução LiBr/H₂O. Neste tipo de estudos é necessário fazer o cálculo da exergia do fluido de trabalho em diferentes pontos do sistema. Infelizmente, nos trabalhos até hoje encontrados (Talbi e Agnew, 2000; Misra *et al.*, 2002, 2005; Sencan *et al.*, 2005), a exergia da solução é calculada apenas considerando a sua componente térmica (exergia física), a exergia química não é considerada. O presente trabalho pretende demonstrar que a exergia química é uma parcela importante no cálculo da exergia total da solução, e deve ser levada em conta nos balanços e no cálculo das irreversibilidades, apresentando uma proposta metodológica para o cálculo da exergia da solução LiBr/H₂O. Não foram encontradas na literatura propostas específicas para o cálculo da atividade do brometo de lítio na solução nem para a exergia química da mesma.

2. Propriedades da solução de brometo de lítio - água

Para o cálculo da exergia da solução LiBr/H₂O, as propriedades termodinâmicas são muito importantes. A entalpia específica e a entropia específica são importantes para o cálculo da exergia física, entanto que a consideração da atividade dos componentes da solução é importante para o cálculo da exergia de mistura (Kotas, 1995 e Szargut *et al.*, 1998)

Vários estudos termodinâmicos foram feitos no passado, tentando descrever as propriedades da solução de brometo de lítio, o mais conhecido destes estudos foi provavelmente o trabalho de MacNelly publicado em 1979. McNelly desenvolveu correlações numéricas para o cálculo da entalpia da solução para uma ampla faixa de concentrações e temperaturas (Kim e Infante Ferreira, 2006).

Koehler *et al.* (1988) apresentou correlações numéricas para o cálculo da entropia da solução LiBr/H₂O. O estado de referencia no seu artigo foi $s=0$ kJ/kg para água líquida a 0°C e $s=0$ kJ/kg para LiBr cristalino a 25°C. As correlações fornecidas foram feitas para a faixa de 0°C < T < 100°C e 0% < X < 70%.

Patterson e Pérez Blanco (1988) apresentaram correlações para as propriedades termodinâmicas e de transporte da solução LiBr/H₂O. Neste trabalho não são apresentadas correlações numéricas para a entropia, mas é apresentada uma extensão do trabalho de MacNelly para o cálculo da entalpia. Estas correlações foram fornecidas para a faixa de 0 °C < T < 180°C e 0% < X < 70% (Kim e Infante Ferreira, 2006).

Aphornratana S. e Eames W. (1995) apresentaram um método para o cálculo da entropia da solução LiBr/H₂O que obtida a partir de uma modificação dos métodos de Koehler *et al.* e Anan e Kumar. Neste trabalho é apresentado um gráfico com valores de entropia em função da temperatura e concentração para a faixa de 10°C < T < 200°C e 20% < X < 70% .

Chua *et al.* (2000) realizaram um interessante trabalho ao obter correlações para a entropia e a entalpia da solução LiBr/H₂O. Neste artigo é apresentada uma tabela com dados de entalpia e entropia para diferentes temperaturas e concentrações (0°C < T < 190°C e 0% < X < 75%) .

Kaita (2001) apresentou correlações numéricas para o cálculo da entalpia e a entropia da solução LiBr/H₂O para altas temperaturas. Este trabalho foi desenvolvido para ser usado depois na modelagem de um sistema de refrigeração por absorção de tripla efeito. Estas correlações fornecem valores de entalpia e entropia para uma faixa de 40°C < T < 210°C e 40% < X < 65%.

Em um estudo mais recente Kim e Infante Ferreira (2006) apresentam correlações para o cálculo da entalpia, entropia, coeficiente osmótico e a energia livre de Gibbs da solução LiBr/H₂O para uma faixa de 0°C < T < 210°C e 0% < X < 70%.

2.1. Solubilidade do LiBr puro em água

Na Fig. 1 é apresentado o gráfico da solubilidade em função da temperatura do LiBr puro em água. Os dados são de Boryta, 1970. (Herold *et al.* 1996)

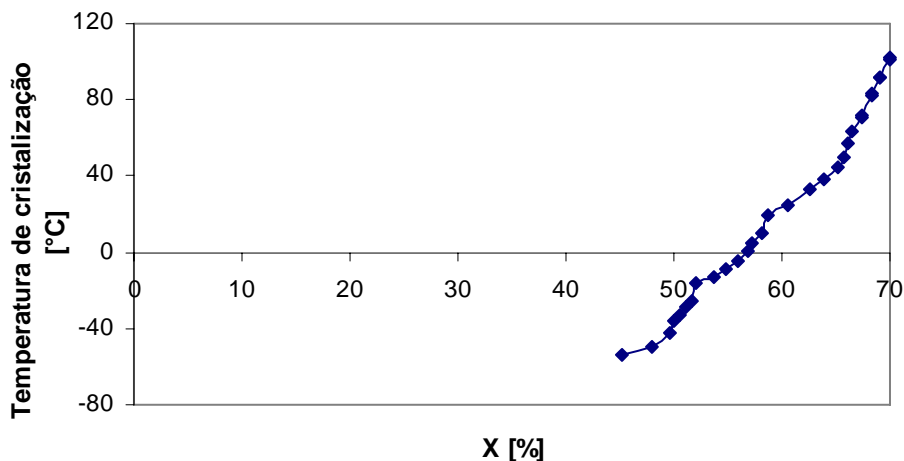


Figura 1. Solubilidade do LiBr puro em água.

2.2. Entalpia

A entalpia da solução LiBr/H₂O foi calculada segundo o procedimento descrito no trabalho de Kim e Infante Ferreira (2006)

$$\bar{h} = y_{LiBr} \cdot \bar{h}_{LiBr(T,P)}^{\infty} + (1 - y_{LiBr}) \cdot \bar{h}_{H_2O(T,P)}^l + \bar{h}^E_{(T,P,m)} \quad (1)$$

Onde o termo $\bar{h}_{LiBr(T,P)}^{\infty}$ é a entalpia molar do fluido ideal de LiBr, $\bar{h}_{H_2O(T,P)}^l$ é a entalpia molar da água pura e $\bar{h}^E_{(T,P,m)}$ é o excesso de entalpia. Estes termos podem ser calculados com as Eqs. (2), (3) e (4). Os valores das constantes empregadas nas equações são apresentados na Tab. 1.

$$\bar{h}_{LiBr}^{\infty} = \bar{h}_{LiBr,0}^{\infty} + \int_{T_0}^T C_{pLiBr}^{\infty} dT - \left[V_{LiBr}^{\infty} - T \left(\frac{\partial V_{LiBr}^{\infty}}{\partial T} \right) \right] (p - p_0^*) \quad (2)$$

$$\bar{h}_{H_2O}^l = \bar{h}_{H_2O,0}^l + \int_{T_0}^T C_{pH_2O}^l dT - \int_{p_0^*}^p \left[V_{H_2O}^l - T \left(\frac{\partial V_{H_2O}^l}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3)$$

$$\bar{h}^E = -y_{LiBr} \cdot v \cdot \bar{R} \cdot T^2 \sum_{j=1}^6 \frac{2}{i} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} + \frac{i}{2 \cdot v} \frac{\partial b_i}{\partial T} p \right) m^{i/2} \quad (4)$$

Onde:

v: Numero de dissociação do soluto (para o caso do LiBr v=2).

$$C_{pLiBr}^{\infty} = \bar{R} \cdot T^{-2} \sum_{j=0}^2 \frac{c_j}{T^j} \quad (5)$$

$$V_{LiBr}^{\infty} = \bar{R} \cdot T \cdot b_0 \quad (6)$$

$$C_{p_{H_2O}}^l = \bar{R} \cdot \sum_{j=0}^2 d_j \cdot T^j \quad (7)$$

$$V_{H_2O}^l = R \cdot \sum_{j=0}^2 e_j \cdot T^j \quad (8)$$

$$a_i = \sum_{j=0}^2 a_{ij} \cdot T^{-j} \quad (9)$$

$$b_i = \sum_{j=0}^2 b_{ij} \cdot T^{-j} \quad (10)$$

Os valores de referência adotados para a entalpia são os da água pura e o da solução a uma diluição de 50%, a 0°C.

Finalmente, a entalpia da solução pode ser expressa em kJ/kg:

$$h = \frac{\bar{h}}{\bar{M}_{sol}} \quad [\text{kJ/kg}] \quad (11)$$

Na Fig. 2 são apresentados os resultados de entalpia calculados com as equações anteriores:

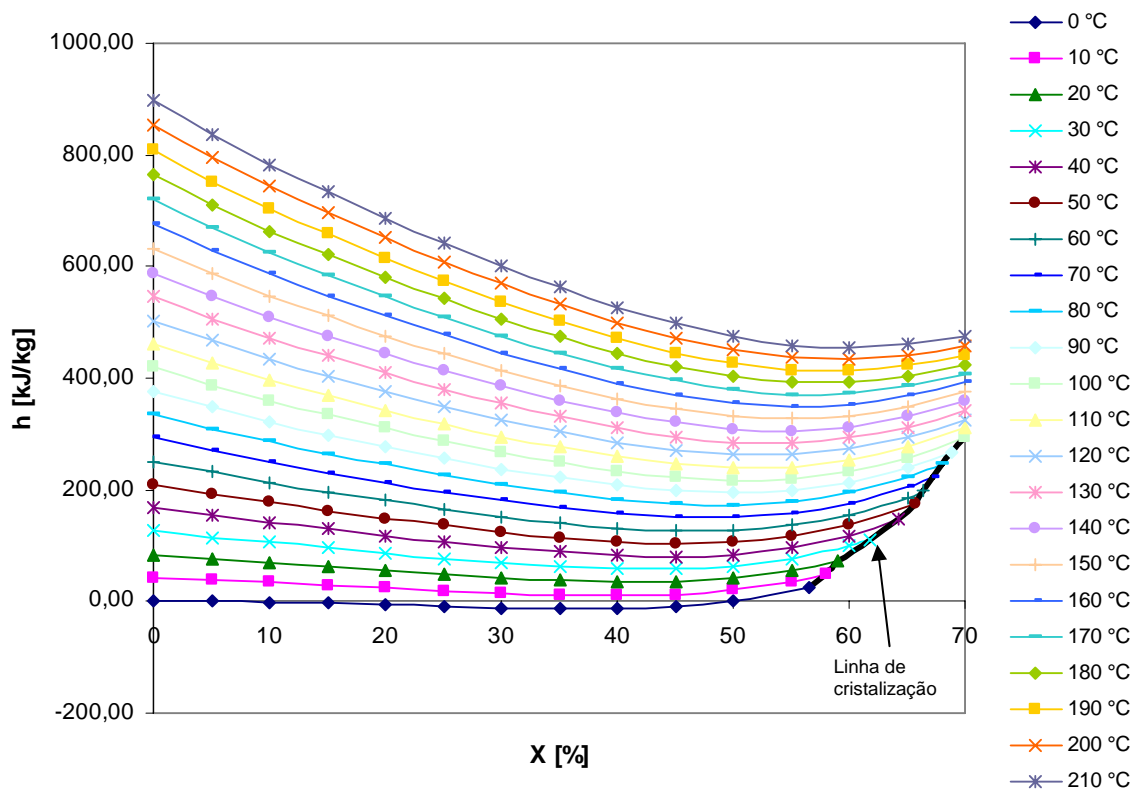


Figura 2. Entalpia das soluções de brometo de lítio e água em função da concentração, para diferentes temperaturas.

2.3. Entropia

Para o cálculo da entropia da solução de brometo de lítio são utilizadas as correlações de Kim e Infante Ferreira (2006):

$$\bar{s} = y_{LiBr} \bar{s}_{LiBr(T,P)}^{\infty} + (1 - y_{LiBr}) \bar{s}_{H2O(T,P)}^l - y_{LiBr} \nu \bar{R} \left[\ln \left(\frac{m}{m_0} \right) - 1 \right] + \bar{s}^E(T,P,m) \quad [\text{kJ/kmol-K}] \quad (12)$$

Onde o termo $\bar{s}_{LiBr(T,P)}^{\infty}$ é a entropia molar do fluido ideal de LiBr, e $\bar{s}_{H2O(T,P)}^l$ é a entropia molar de água pura.

O terceiro termo é a geração de entropia numa mistura ideal (m_0 é a molalidade padrão: $m_0=0,001\text{kmol/kg}$ de solvente) e o último termo $\bar{s}^E(T,P,m)$ é a geração de entropia adicional para um processo de mistura real. Estes termos podem ser calculados com as Eq. (13), (14) e (15). Os valores das constantes empregadas nas equações são apresentados na Tab. 1.

$$\bar{s}_{LiBr}^{\infty} = \bar{s}_{LiBr;0}^{\infty} + \int_{T_0}^T \frac{C_{pLiBr}^{\infty}}{T} dT - \int_{p_0^*}^p \left(\frac{\partial V_{LiBr}^{\infty}}{\partial T} \right)_p dp \quad (13)$$

$$\bar{s}_{H2O}^l = \bar{s}_{H2O;0}^l + \int_{T_0}^T \frac{C_{pH2O}^l}{T} dT - \int_{p_0^*}^p \left(\frac{\partial V_{H2O}^l}{\partial T} \right)_p dp \quad (14)$$

$$\bar{s}^E = y_{LiBr} \cdot \nu \cdot \bar{R} \cdot \sum_{j=1}^6 \left[a_j + \frac{i \cdot b_j}{2 \cdot \nu} p + T \cdot \left(\frac{\partial a_j}{\partial T} + \frac{i}{2 \cdot \nu} \frac{\partial b_j}{\partial T} p \right) \right] \cdot m^{i/2} \quad (15)$$

Os valores de $\bar{s}_{LiBr;0}^{\infty}$ e $\bar{s}_{H2O;0}^l$ são apresentados na tabela 1. O valor zero de entropia (referência) foi adotado para água pura e para a solução a 50% a uma temperatura de 0°C.

Tabela 1. Constantes das equações, Kim e Infante Ferreira, 2006.

	j = 0	j = 1	j = 2
a_{1j}	-2,19631551x10 ¹	+4,9372316x10 ³	-6,5548406x10 ⁵
a_{2j}	-3,8104752x10 ³	+2,6115345x10 ⁶	-3,6699691x10 ⁸
a_{3j}	+1,2280854x10 ⁵	-7,7187923x10 ⁷	+1,0398560x10 ¹⁰
a_{4j}	-1,4716737x10 ⁶	+9,1952848x10 ⁸	-1,1894502x10 ¹¹
a_{5j}	+7,7658213x10 ⁶	-4,9375666x10 ⁹	+6,3175547x10 ¹¹
a_{6j}	-1,5118922x10 ⁷	+9,8399744x10 ⁹	-1,2737898x10 ¹²
b_{0j}	-4,4178654x10 ⁻⁵	+3,1148992x10 ⁻²	-4,36112260
b_{1j}	+3,0793992x10 ⁻⁴	-1,8632098x10 ⁻¹	+2,7387137x10 ¹
b_{2j}	-4,0807943x10 ⁻⁴	+2,1607955x10 ⁻¹	-2,5175971x10 ¹
c_j	-9,4401336x10 ⁵	-5,8423257x10 ⁸	0
d_j	+1,1971933x10 ¹	-1,8305511x10 ⁻²	+2,8709378x10 ⁻⁵
e_j	+2,6629961x10 ⁻³	-3,8651891x10 ⁻⁶	+7,4648411x10 ⁻⁹
$\bar{h}_{LiBr;0}^{\infty}$ [kJ/kmol]	-57,1521	$\bar{h}_{H2O;0}^l$ [kJ/kmol]	0
$\bar{s}_{LiBr;0}^{\infty}$ [kJ/kmol-K]	+47,5562	$\bar{s}_{H2O;0}^l$ [kJ/kmol-K]	0
T_0 [K]	273,15 K	p_0^* [kPa]	0,6108

Finalmente, a entropia da solução pode ser expressa em kJ/kg-K:

$$s = \frac{\bar{s}}{\bar{M}_{sol}} \text{ [kJ/kg-K]} \quad (16)$$

Na Fig. 3 são apresentados os resultados de entropia calculados com as equações anteriores. Faixa de validade da equação (12): concentrações mássicas de LiBr, x de 0% até 70% e temperaturas de solução T de 0°C até 210°C.

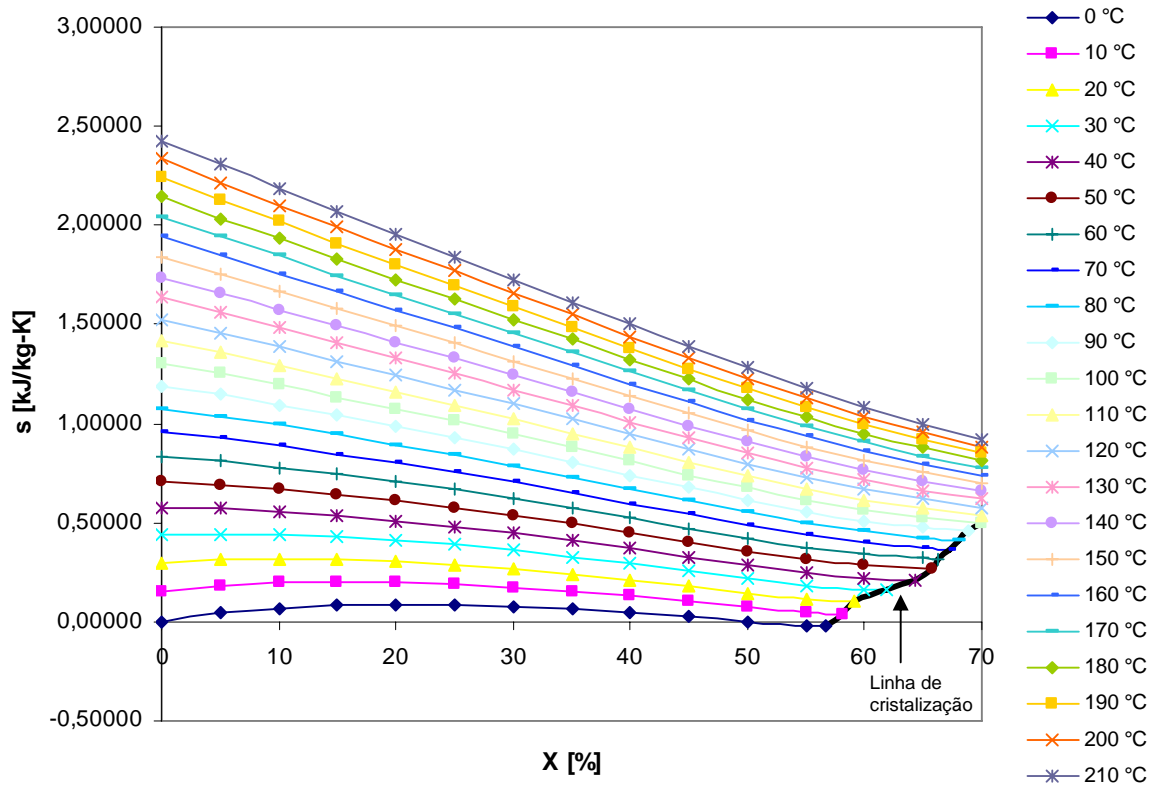


Figura 3. Entropia das soluções de brometo de lítio e água em função da concentração, para diferentes temperaturas.

2.4 Atividades

A atividade da água na solução pode ser calculada partir da seguinte expressão (Zafarani *et al.* 2001; Nasehzadeh *et al.* 2004; Safarov, 2005; Lin e Lee, 2005 e Amado e Blanco, 2005):

$$\ln(a_{H_2O}) = -\phi.v.m.\bar{M}_{H_2O} \quad (17)$$

2.4.1 Molalidade

A molalidade normalmente é definida como o número de moles por kg de solvente. No presente cálculo, segundo o procedimento reportado por Kim e Infante Ferreira (2006), a molalidade é redefinida em kmol de soluto por kg de solvente.

A molalidade pode ser calculada a partir da fração molar (y_{LiBr}) ou a concentração do LiBr (x_{LiBr}) segundo a Eq. (18):

$$m = \frac{x_{LiBr}}{(1-x_{LiBr}).\bar{M}_{LiBr}} = \frac{y_{LiBr}}{(1-y_{LiBr}).\bar{M}_{H_2O}} \text{ [kmol/kg de solvente]} \quad (18)$$

2.4.2 Coeficiente osmótico

Kim e Infante Ferreira (2006) apresentam a seguinte expressão para o cálculo do coeficiente osmótico da solução LiBr/H₂O. Os termos a_i e b_i são calculados com as Eq. (9) e (10).

$$\phi = 1 + \sum_{i=1}^6 a_i \cdot m^{i/2} + \frac{p}{2 \cdot v} \sum_{i=1}^2 i \cdot b_i \cdot m^{i/2} \quad (19)$$

2.4.3 Cálculo da atividade do LiBr na solução

A atividade do LiBr na solução pode ser obtida a partir da atividade da água na solução aplicando a equação de Gibbs-Duhem Eq. (20), seguindo o método descrito por Balzhiser *et al.* (1980).

Este método é utilizado no cálculo do coeficiente de atividade de um componente não volátil se são conhecidas as atividades das outras espécies (Balzhiser *et al.*, 1980).

$$\int_1^2 d(\ln a_{LiBr}) = - \int_1^2 \frac{y_{H2O}}{y_{LiBr}} d(\ln a_{H2O}) \quad (20)$$

Os limites de integração foram definidos da seguinte maneira (Nebra e Fernández Parra, 2005):

Ponto 1: Estado genérico, y_{LiBr}

Ponto 2: Estado saturado correspondente ao estado de máxima solubilidade, $y_{LiBr;sat}$

O limite superior da integral foi adotado devido a que neste estado a solução esta em equilíbrio com o brometo de lítio puro, então o valor de referencia para a atividade do LiBr neste ponto (ponto 2) corresponde à de LiBr puro ($a_{LiBr_2} = 1$)

Substituindo a Eq. (20) de acordo com Eq. (17), Eq. (18) e Eq. (19), depois de operar e integrar pode se chegar a:

$$\ln(a_{LiBr}) = -v \cdot \left[\ln \left(\frac{y_{LiBr}}{(1-y_{LiBr}) \cdot \bar{M}_{H2O}} \right) + \sum_{i=1}^6 \frac{(i+2)}{i} \cdot \left(a_i + i \cdot \frac{p \cdot b_i}{2 \cdot v} \right) \cdot \left(\frac{y_{LiBr}}{(1-y_{LiBr}) \cdot \bar{M}_{H2O}} \right)^{i/2} \right] \Bigg|_{y_{LiBr}}^{y_{LiBr;sat}} \quad (21)$$

Onde: $b_3 = b_4 = b_5 = b_6 = 0$

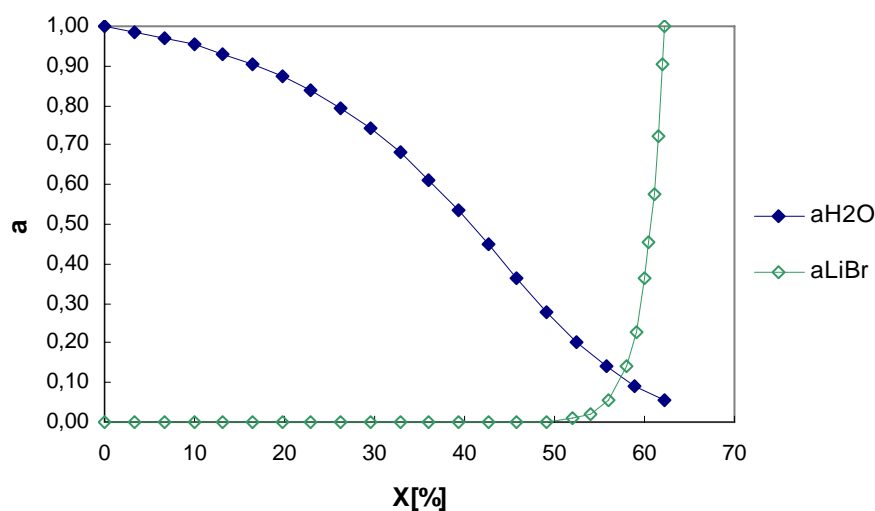


Figure 4. Atividade da água e do LiBr na solução, a 25°C, em função da fração mássica de LiBr

3. Cálculo da exergia da solução de brometo de lítio – água

A exergia da solução brometo de lítio - água pode ser calculada como a soma da exergia física e a exergia química:

$$ex = ex_{ph} + ex_{ch} \quad (22)$$

3.1 Exergia física

A exergia física é o máximo trabalho disponível quando o sistema é levado desde seu estado inicial (T, p) ate o estado de referencia (T_0, p_0) mediante um processo reversível trocando calor só com o meio ambiente de referência. A exergia física pode ser calculada com a seguinte expressão:

$$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \quad (23)$$

O gráfico da Fig. 5 apresenta a exergia física calculada a partir da Eq. (23), para concentrações mássicas de LiBr, x de 0% ate 70% e diferentes temperaturas T . O estado de referencia adotado foi $T_0=25^\circ\text{C}$, e $p_0=101,325\text{kPa}$.

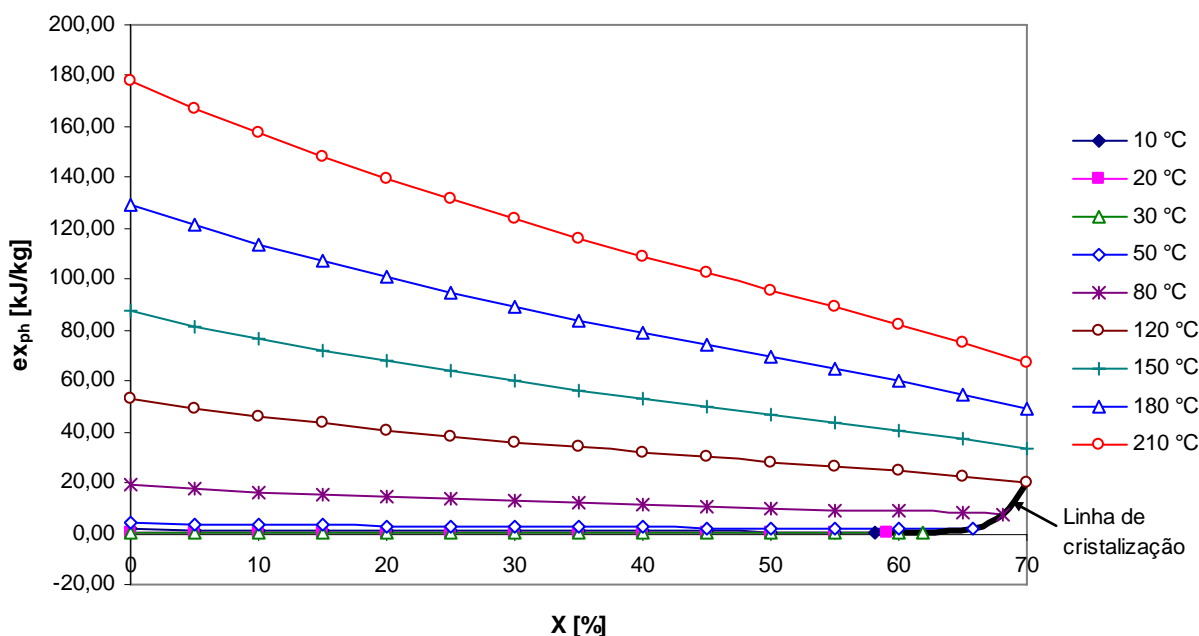


Figure 5. Exergia física da solução LiBr/H₂O, em função da concentração, em base mássica do LiBr.

3.2 Exergia química

A exergia química é o máximo trabalho que se pode obter quando a substancia em consideração é levada desde estado de equilíbrio de pressão e temperatura com o ambiente (estado morto restrito) ate o estado de equilíbrio de concentrações com o ambiente (estado morto irrestrito) mediante processos que envolvem troca de calor e massa com o meio ambiente. Devido a que a solução LiBr/H₂O é uma solução não ideal, para o cálculo da exergia química é usada a seguinte expressão (Kotas, 1995), em função das atividades e as exergias de referência dos componentes puros:

$$ex_{ch} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \tilde{\varepsilon}_i^0 + \bar{R} \cdot T_0 \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln a_i \quad (24)$$

Para o caso da solução LiBr/H₂O:

$$ex_{ch} = y_{H_2O} \cdot \tilde{\varepsilon}_{H_2O}^0 + y_{LiBr} \cdot \tilde{\varepsilon}_{LiBr}^0 + \bar{R} \cdot T_0 (y_{H_2O} \cdot \ln(a_{H_2O}) + y_{LiBr} \cdot \ln(a_{LiBr})) \quad (25)$$

Na exergia química podem-se distinguir duas parcelas:

Exergia química de referência dos componentes puros : $ex_{ch;0} = y_{H_2O} \cdot \tilde{\varepsilon}_{H_2O}^0 + y_{LiBr} \cdot \tilde{\varepsilon}_{LiBr}^0 \quad (26)$

Destuição de exergia química devida ao processo de dissolução:

$$ex_{ch;mist} = \tilde{R} \cdot T_0 (y_{H_2O} \cdot \ln(a_{H_2O}) + y_{LiBr} \cdot \ln(a_{LiBr})) \quad (27)$$

3.2.1 Exergias químicas padrões

As exergias químicas padrões para a água, o lítio e o bromo foram encontrados no texto de Szargut *et al.* (1998):

$$\tilde{\varepsilon}_{H_2O}^0 = 0,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{Li}^0 = 393 \text{ kJ/mol}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{Br_2}^0 = 101,2 \text{ kJ/mol}$$

O calculo da exergia química padrão para o composto LiBr pode ser calculado segundo proposto por Kotas (1995), na forma.

$$\tilde{\varepsilon}^0 = \Delta \tilde{g}_f^0 + \sum_{i=1}^n \tilde{\varepsilon}_{el}^0 \quad (28)$$



$$\tilde{\varepsilon}_{LiBr}^0 = \Delta \tilde{g}_{f, LiBr}^0 + \tilde{\varepsilon}_{Li}^0 + \frac{1}{2} \tilde{\varepsilon}_{Br_2}^0 \quad (30)$$

$$\Delta \tilde{g}_{f, LiBr}^0 = -342,0 \text{ kJ/mol (CRC PRESS, 2000)}$$

A Eq. (29) deu como resultado: $\tilde{\varepsilon}_{LiBr}^0 = 101,6 \text{ kJ/mol}$. Este valor será usado depois na Eq. (25) para o calculo da exergia química da solução LiBr/H₂O.

O gráfico da Fig. 6 apresenta a parcela da exergia química calculada em função das exergias padrões dos constituintes da solução ($ex_{ch;0}$), como indicado na Eq. (26). Por outro lado, o gráfico da Fig. 7 apresenta a variação da exergia química devida à dissolução, calculada segundo a Eq. (27).

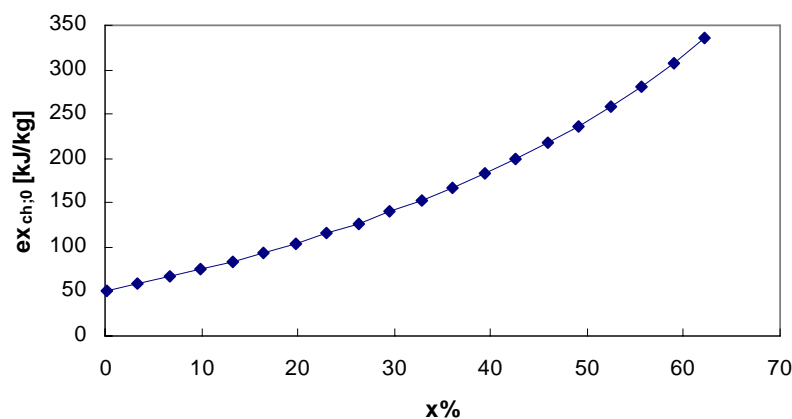


Figure 6. Parcela da exergia química da solução LiBr/H₂O calculada em função das exergias padrões, em função da concentração, em base mássica do LiBr.

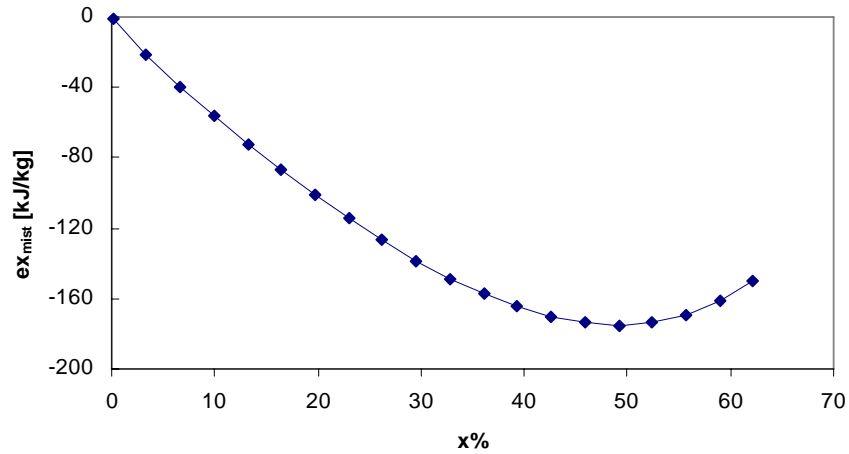


Figure 7. Variação da Exergia química da solução de LiBr/H₂O pelo efeito de dissolução (Eq. (27)), a 25°C em função da concentração, em base mássica do LiBr.

Finalmente, na Fig. 8 são apresentados valores da exergia química da solução LiBr/H₂O calculada a partir da Eq. (25), e na Fig. 9 é apresentada a exergia total, somando as parcelas física e química, calculada a partir da Eq. (22).

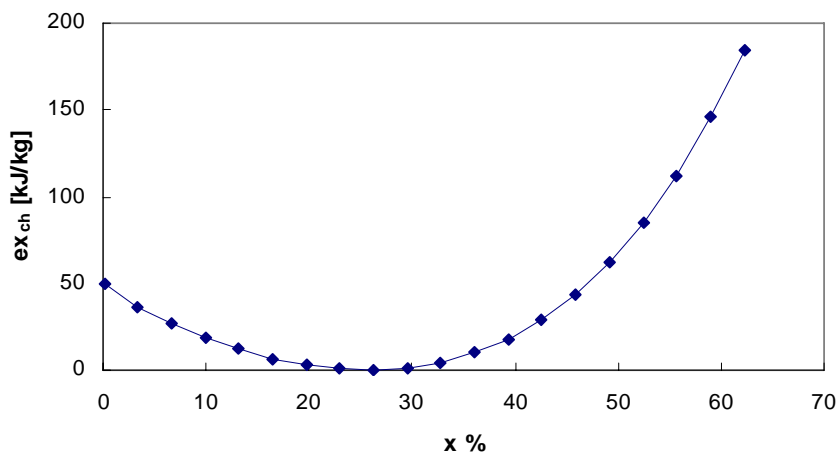


Figure 8. Exergia química total da solução LiBr/H₂O a 25°C em função da concentração em base mássica do LiBr.

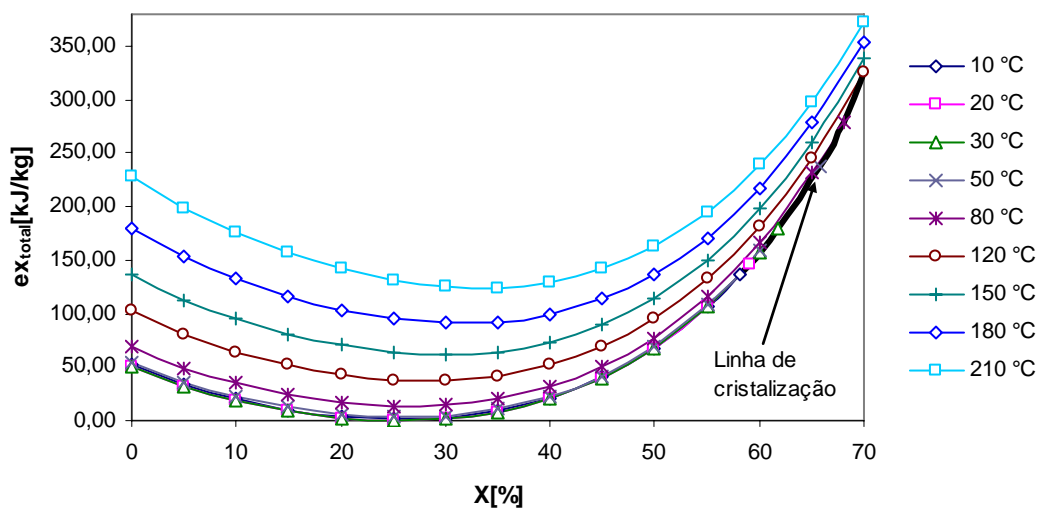


Figure 9. Exergia total, química e física da solução LiBr/H₂O em função da concentração em base mássica do LiBr.

4. Conclusões

Foi apresentada uma metodologia para o cálculo da exergia da solução de brometo de lítio e água, utilizada em sistemas de refrigeração por absorção. As propriedades da solução foram adotadas a partir da bibliografia. A metodologia contemplou o cálculo das parcelas denominadas comumente exergia física e exergia química, levando em conta a exergia de dissolução (Kotas, 1995 e Szargut *et al.* 1998). Energia

Devido a que a solução LiBr/H₂O é não ideal, no cálculo da exergia química, além da concentração da solução, teve que ser utilizado o conceito de atividade. A atividade da água foi obtida a partir do coeficiente osmótico, entanto que para a atividade do LiBr na solução foi desenvolvida uma correlação obtida a partir da atividade da água, utilizando a equação de Gibbs-Duhem. Os resultados mostraram que a atividade do LiBr na solução, é quase nula para baixas concentrações, e cresce abruptamente perto da concentração correspondente ao limite de solubilidade.

Com respeito à exergia química, a parcela calculada com as exergias padrões é a maior e aumenta com respeito à concentração de LiBr. A parcela da exergia química referente ao processo de dissolução resultou negativa, devido á destruição de exergia inerente a este processo, acompanhando a tendência de diminuição da energia livre de Gibbs para o mesmo. Isto indica que é necessário efetuar trabalho para separar os constituintes da dissolução.

Com respeito à exergia total, soma das assim chamadas exergia física e exergia química, esta aumenta com respeito à concentração de LiBr em base mássica no intervalo de 30 a 70%. Além disto, é importante ter presente que a exergia química representa o maior percentual da exergia total para concentrações de LiBr em base mássica de 0 a 10% e de 40 a 70% e temperaturas menores que 80 °C, o que indica que esta parcela não pode ser desconsiderada nas análises de sistemas de refrigeração por absorção LiBr/H₂O que envolvam cálculos exergeticos, como vem sendo feito em trabalhos publicados por diversos autores.

6. Agradecimentos

Os autores desejam agradecer a CNPq (Proc. 305720/2003-1) pela ajuda financeira.

7. Referências

- Amado E., Blanco L. H., 2005, "Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of dilute aqueous solutions of symmetrical and unsymmetrical quaternary ammonium bromides with a new isopiestic cell at 298.15K", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 233, No. 2, pp. 230–233.
- Aphornratama S., Eames W., 1995, "Thermodynamic analysis of absorption refrigeration cycles using the second law of thermodynamic method", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 18, No. 4, pp. 244-252.
- ASHRAE, 1989, "ASHRAE Handbook: 1989 Fundamentals", American Society of Heating, Refrigeration, and Air Conditioning Engineers, 1989, Atlanta, EE.UU.
- Balzhiser R. E., Samuels M. R., Eliassen J. D., 1980, "Termodinámica química para ingenieros", Tradução ao espanhol, Prentice Hall International, Espanha, 733p.
- Chua H. T., Toh H. K., Malek A., Ng K. C., Srinivasan K., 2000, "Improved thermodynamic property fields of LiBr-H₂O solution", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 23, No. 6, pp. 412-429.
- Herold K. E., Radermacher R., Klein S. A., 1996, "Absorption chillers and heat pumps", CRC Press LLC, Estados Unidos, 329 pp.
- CRC PRESS, "Standard thermodynamic properties of chemical substances", CRC PRESS LLC, 2000.
- Kaita Y., 2001, "Thermodynamic properties of lithium bromide – water solutions at high temperatures", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 24, No. 5, pp. 374-390.
- Kim D. S., Infante Ferreira C. A., 2006, "A Gibbs energy equation for LiBr aqueous solutions", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 29., No. 1, pp. 36-46.
- Koehler W. J., Ibele W. E., Soltes J., 1988, "Availability simulation of a lithium bromide absorption heat-pump", *Heat recovery systems & CHP*, Vol. 8, No. 2, pp. 157-171.
- Kotas, T. J., 1995, "The exergy method of thermal plant analysis"; Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 328 p.
- Lin H., Lee L., 2005, "Estimations of activity coefficients of constituent ions in aqueous electrolyte solutions with the two-ionic-parameter approach", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.237, No. 1-2, pp. 1–8.
- Misra, R.D.; P.K. Sahoo and A. Gupta., "Application of the exergetic cost theory to the H₂O/LiBr vapour – absorption system"; *Energy*, 27 (2002), pp. 1009 – 1025.
- Misra, R.D. P.K. Sahoo and A. Gupta, "Thermoeconomic Optimization of a double-effect H₂O/LiBr vapour – absorption refrigeration system using the exergetic cost theory". *Proceedings of ECOS 2005*, Trondheim, Norway, June 20-22, 2005, pp. 477 – 484.
- Nasehzadeh A., Noroozian E., Omrani H., 2004, "Experimental and theoretical studies of thermodynamics of lithium halide solutions – ethanol mixtures", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 36, No.3, pp. 245–252
- Nebra S.A., Fernández Parra M.I., 2005, "The exergy of sucrose – water solutions: proposal of a calculation method", *Proceedings of ECOS 2005*, Trondheim, Norway June 20-22.

- Patterson M. R., Perez-Blanco H., 1988, "Numerical fits of the properties of lithium-bromide water solutions", ASHRAE Trans 94, pp. 2059-2077.
- Safarov J. T., 2005, "Vapor pressure of heat transfer fluids of absorption refrigeration machines and heat pumps: Binary solutions of lithium nitrate with methanol", Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 37, No. 12, pp. 1261-1267
- Sencan A., Yakuta K. A., Kalogirou S. A., 2005, "Exergy analysis of lithium bromide/water absorption systems", Renewable Energy, Vol. 30, No. 5, pp. 645-657.
- Szargut J., Morris D. R., Steward F. R., 1998, "Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical process", Hemisphere Publishing Corporation, USA, 332p.
- Talbi M. M., Agnew B., 2000, "Exergy analysis: an absorption refrigerator using lithium bromide and water as the working fluids", Applied Thermal Engineering, Vol. 20, No. 7, pp. 619-630.
- Zafarani - Moattar M. T., Aria M., 2001, "Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients for solutions of LiCl, LiBr and LiNO₃ in 2-propanol at 25°C"; Journal of Solution Chemistry, Vol. 30, No. 4, pp. 351-363.

EXERGY CALCULATION OF THE LITHIUM BROMIDE WATER SOLUTION (LiBr-H₂O)

Reynaldo Palacios Bereche

Mechanical Engineering Faculty, State University of Campinas, P. O. Box 6122, 13083-970, Campinas, SP, Brazil
rpalacios@fem.unicamp.br

Raúl Gonzales Palomino

Mechanical Engineering Faculty, State University of Campinas, P. O. Box 6122, 13083-970, Campinas, SP, Brazil
rpguni@fem.unicamp.br

Silvia A. Nebra

Interdisciplinary Center of Energy Planning, State University of Campinas, Rua Dr. Shigeo Mori, 2013 - Cidade Universitária - 13083-770 Campinas, SP, Brazil
silvia.nebra@pesquisador.cnpq.br

Abstract

The aim of this work is to present a calculation methodology of the lithium bromide-water solution (LiBr/H₂O) which is used in absorption refrigeration systems. The properties used, such as enthalpy and entropy were adopted from recent published papers. As the LiBr-H₂O solution is not ideal, it is necessary to take into account the activity of the constituents, at the chemical exergy calculation. The water activity in the solution was obtained from the literature, the LiBr activity was obtained in this work using the Gibbs-Duhem equation. Adopting the reference environment proposed by Szargut et al. , the chemical exergy of pure LiBr was obtained, and also, the chemical and physical exergy of the LiBr - H₂O solution. Results are reported for a temperature interval of 5 to 180 °C. It was observed that the LiBr activity, almost null for low concentrations, abruptly increased near the solubility limit. It was also observed that the chemical exergy presents high values, higher than the physical exergy, along the conditions studied, for the reference environment considered.

Keywords: lithium bromide - water, exergy, absorption refrigeration.