

## MODIFICAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SÍLICA-GEL PELA IMPREGNAÇÃO DE CLORETOS METÁLICOS PARA UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO POR ADSORÇÃO

Rogério Gomes de Oliveira<sup>1</sup>, Lizbeth Kormann<sup>2</sup>, Marcos Araquem Scopel<sup>3</sup>, Fernando Justino da Silva Dias<sup>4</sup>, Suzy Pascoali<sup>5</sup>, Maria Luiza Luchina Rodrigues<sup>6</sup>

<sup>1</sup>UFSC/Câmpus Araranguá/Laboratório de Ciências Térmicas Aplicadas (LABCITEA)/ rogerio.oliveira@ufsc.br

<sup>2</sup>UFSC/Câmpus Araranguá/Laboratório de Ciências Térmicas Aplicadas (LABCITEA)/mmkormann@hotmail.com

<sup>3</sup>UFSC/Câmpus Araranguá/scopel@ifsc.edu.br

<sup>4</sup>UFSC/Câmpus Araranguá/fernandojdsj@gmail.com

<sup>5</sup>UFSC/Câmpus Araranguá/suzy@ifsc.edu.br

<sup>6</sup>UFSC/Câmpus Araranguá/malu0897@hotmail.com

**Resumo:** *Sílica gel é um material dessecante que pode ser empregado como adsorvente em sistemas de climatização por adsorção. Estes sistemas produzem efeito frigorífico com mínimo impacto no ambiente pois podem utilizar água como fluido refrigerante e energia solar ou calor desperdiçado de outros processos, como principal fonte de energia. Todavia, esses sistemas possuem baixo coeficiente de desempenho (COP) e grande volume, o que os torna pouco competitivos em relação aos sistemas de climatização convencionais, por compressão mecânica. Uma das maneiras de aumentar o COP é a utilização de adsorventes com maior capacidade adsorptiva. Portanto, avaliamos o efeito da impregnação de cloretos metálicos na capacidade de adsorção da sílica gel. Amostras de sílica gel foram submersas em soluções de CaCl<sub>2</sub> e de LiCl com título de 20%. Após 24 horas, as amostras foram retiradas das soluções e secas a 200 °C. O título de CaCl<sub>2</sub> na amostra foi de 11 % e de LiCl foi de 8%. Posteriormente, amostras de sílica gel pura, e de sílica gel impregnada com LiCl e com CaCl<sub>2</sub> foram submetidas à diferentes condições de umidade relativa, com temperatura controlada. Após 48 horas em cada uma das condições de umidade relativa, a capacidade adsorptiva das amostras foi medida com uma balança determinadora de umidade. Na umidade relativa de 85% e temperatura de 25 °C, a amostra impregnada com LiCl teve uma capacidade adsorptiva 66% maior que aquela obtida com sílica gel pura. Contudo, a utilização em sistemas de climatização por adsorção da sílica-gel impregnada com sal nas condições estudadas não é aconselhável caso a temperatura de regeneração seja menor que 70 °C, pois apenas uma pequena parte da água adsorvida pela sílica gel impregnada com os sais é desorvida se a temperatura de regeneração não for suficientemente alta.*

**Palavras-Chave:** *Adsorção, Climatização, Sílica gel.*

### 1 INTRODUÇÃO

A adsorção pode ser utilizada em processos que requerem desumidificação, filtragem ou separação de substâncias. Nas últimas três décadas, os sistemas de refrigeração por adsorção receberam destaque como alternativa para aproveitar energia gratuita e renovável uma vez que a fonte térmica que alimenta o sistema pode ser energia solar ou resíduo térmico (OLIVEIRA, 2011). Esses sistemas de refrigeração passaram a receber uma maior atenção devido às políticas ambientais que passaram a restringir gases refrigerantes halogenados como o CFCs (MEUNIER, 1998).

A escolha adequada do tipo de material utilizado como adsorvente é essencial para que o sistema de refrigeração por adsorção tenha um alto coeficiente de desempenho e uma alta densidade de potência de refrigeração. Os adsorventes mais

utilizados são sílica gel, carvão ativado, zeolitas e cloretos metálicos, e os refrigerantes mais utilizados são água, metanol ou amônia (WANG et al. 2009).

Segundo Maggio et. al. (2009), a utilização de novos compósitos adsorventes com elevada capacidade de sorção pode melhorar o desempenho de sistemas de refrigeração por adsorção. Estudos prévios mostraram que a quantidade de sal impregnada na sílica gel influencia diretamente a capacidade de adsorção do compósito, além de que à medida que a umidade aumenta, o sal tem um papel cada vez mais preponderante no processo de adsorção (DAUO et al. 2006). Portanto, impregnamos sílica gel com soluções salinas de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{LiCl}$  para analisar a contribuição desses sais no aumento da capacidade de adsorção da sílica gel.

## 2 METODOLOGIA

Sílica gel branca (grãos com diâmetro entre 1 e 4 mm, VETEC) foi impregnada com soluções de cloretos de cálcio e de lítio com título de 20 %. O  $\text{CaCl}_2$  anidro utilizado na preparação da solução salina tinha pureza de pelo menos 96 %, enquanto que o  $\text{LiCl}$  tinha pureza de pelo menos 99%.

No processo de impregnação da sílica gel, amostras desse material foram submersas em soluções salinas por 24 horas. Em seguida, as amostras foram retiradas das soluções e secas à 200 °C. A concentração de  $\text{CaCl}_2$  na amostra seca foi de 10,7 % e na amostra de  $\text{LiCl}$  foi de 7,92 %. Na Tabela 1 apresentamos os dados quantitativos correspondentes à impregnação da sílica gel.

**Tabela 01** – Massa de sílica gel e de sal das amostras de adsorvente composto.

Amostra	Massa de sílica gel (g)	Massa de Sal (g)
Sílica Gel + $\text{CaCl}_2$	306,18	36,6
Sílica Gel + $\text{LiCl}$	303,61	26,1

As amostras de sílica gel pura, sílica gel impregnada com  $\text{LiCl}$  e com  $\text{CaCl}_2$  foram submetidas à diferentes condições de umidade relativa (*UR*), com temperatura controlada. A umidade relativa foi mantida com o uso de soluções saturadas confinadas em dessecadores, pois essas soluções podem liberar ou absorver água sem sofrer

alteração da umidade relativa de equilíbrio (DITCHFIEL, 2000). Na Tabela 2 mostramos os sais utilizados e as respectivas umidades relativas de suas soluções saturadas.

**Tabela 02** – Umidades relativas de cada solução saturada.

Sal	UR (%)
Cloreto de lítio	11,2 ( $\pm 0,3$ )
Acetato de potássio	22,7 ( $\pm 0,2$ )
Cloreto de magnésio	32,8 ( $\pm 0,3$ )
Nitrato de magnésio	52,9 ( $\pm 0,7$ )
Cloreto de estrôncio	70,9 ( $\pm 0,1$ )
Sulfato de amônia	80,4 ( $\pm 0,8$ )
Cloreto de potássio	84,3 ( $\pm 0,6$ )

Fonte: Ditchfiel (2000).

Após 48 horas em cada uma das condições de umidade relativa, a massa de água adsorvida das amostras foi medida com um analisador de umidade que realizava a secagem e a pesagem da amostra simultaneamente (SHIMADZU MOC63u), com uma reprodutibilidade de 0,02 % do teor de umidade.

No processo de determinação da umidade, as amostras foram sujeitas à temperatura de 70°C durante dez minutos, nos quais a umidade decresceu de forma aproximadamente linear. A temperatura era então aumentada para 135 °C durante mais dez minutos e a taxa de desumidificação aumentava. Em seguida, a temperatura aumentava para 200°C e era mantida nesse valor até que a variação de umidade fosse menor ou igual a 0,01% durante 30 segundos.

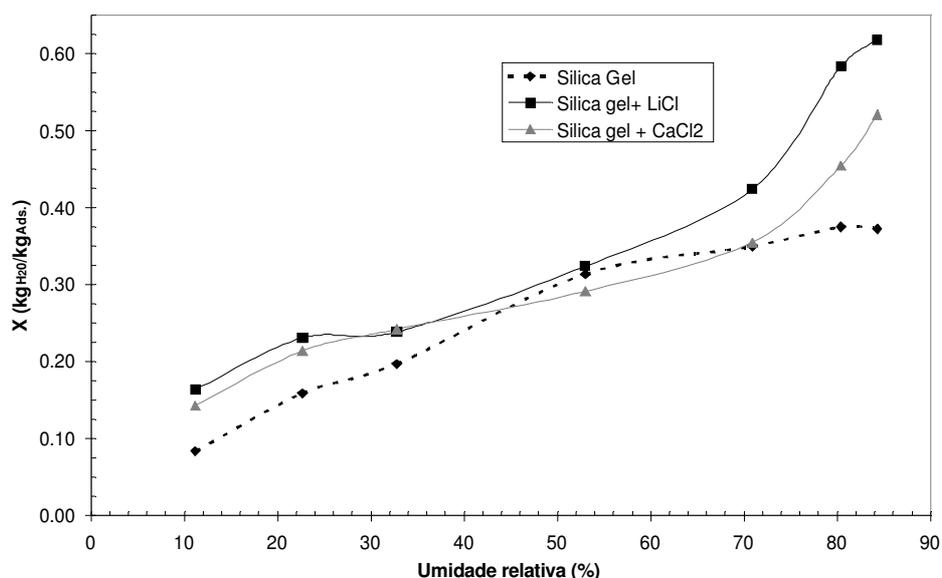
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

É possível observar na Fig. 1 que a amostra impregnada com LiCl apresenta uma maior capacidade de adsorção quando comparadas as amostras de sílica pura e de sílica gel impregnada com CaCl<sub>2</sub>. No entanto, essa diferença não se mostrou constante em diferentes umidades relativas. Isto pode estar relacionado à diminuição da superfície da sílica gel disponível para a adsorção devido a impregnação do sal, e ao fato da

capacidade de adsorção de água pelo sal não ser continuamente crescente com a umidade relativa, como acontece com os adsorventes físicos.

Esses resultados são compatíveis com resultados apresentados na literatura (DAOU, 2006), que indicaram que em certas umidades relativas, a sílica gel não impregnada apresentou maior adsorvidade do que as amostras impregnadas com 12,05 e 20,54% de  $\text{CaCl}_2$ . Segundo estes autores, a diminuição do volume de poros acessíveis ao vapor de água devido ao confinamento de  $\text{CaCl}_2$  pode levar a uma redução da superfície disponível para adsorção. Além disso, o colapso da estrutura de poros, resultante do processo de impregnação é outro fator que reduz a superfície de sorção do compósito. (DAOU, 2006).

Figura 01 – Massa adsorvida (X) em função da umidade relativa.



Em um sistema de climatização por adsorção que opere com as temperaturas indicadas na Tabela 3, o adsorvente estará sujeito a uma variação de trabalho de adsorção molar (eq. 1) semelhante àquela sujeita por um adsorvente a 25 °C e que passe de uma umidade relativa de 22,7 % para uma umidade relativa de 11,2 % (primeira linha da Tabela 3) ou de uma umidade relativa de 32,8 % para uma umidade relativa de 11,2 % (segunda e terceira linhas).

(1)

Onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura do adsorvente,  $P_{Sat}$  é a pressão de saturação do refrigerante na temperatura do adsorvente e  $P$  é a pressão no adsorvente que é nas etapas de adsorção e dessorção é igual a pressão de saturação do refrigerante, respectivamente, na temperatura de evaporação e de condensação. O valor de equivale ao valor de .

Conforme pode-se observar comparando as informações apresentadas na Fig. 1 e na Tabela 4, apesar do adsorvente impregnado com LiCl ter maior capacidade de adsorção, ele apresentou a menor variação de massa adsorvida nas condições de operação descritas na Tabela 3, e portanto a sílica gel não impregnada é o adsorvente mais indicado nessas condições.

**Tabela 03** – Temperaturas de operação de um chiller de adsorção e o trabalho molar de adsorção nas etapas de adsorção (Ad) e dessorção (Ds).

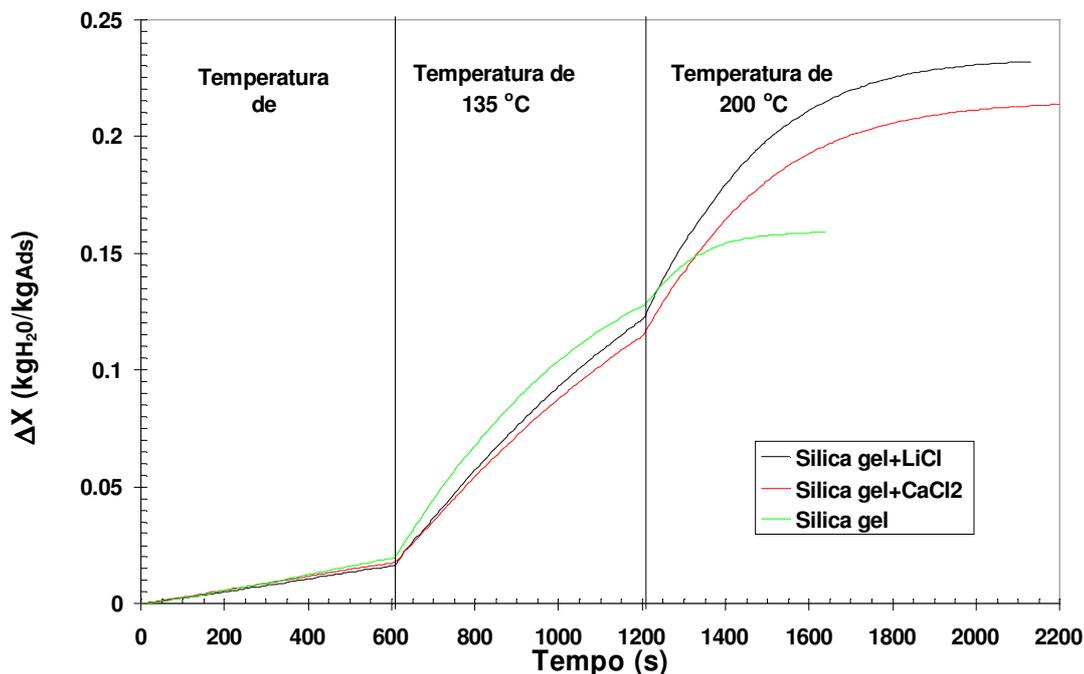
Temperatura de evaporação (°C)	Temperatura de rejeição de calor (°C)	Temperatura de regeneração (°C)	$A_{Ad}$ (J/mol)	$A_{Ds}$ (J/mol)
4,3	27,0	64,5	3679	5425
7,7	25,0	62,2	2766	5430
13,2	31,0	69,2	2771	5429

**Tabela 04** – Variação da massa de água adsorvida ( $\Delta X$ ) em duas condições de variação de umidade relativa: (A) entre 11,2 % ( $A = 2763$  J/mol) e 32,8 % ( $A = 5427$  J/mol); (B) entre 11,2 % ( $A = 2763$  J/mol) e 22,7 % ( $A = 3676$  J/mol).

Adsorvente	A: $\Delta X$ (g <sub>H2O</sub> /kg <sub>Ads.</sub> )	B: $\Delta X$ (g <sub>H2O</sub> /kg <sub>Ads.</sub> )
Sílica gel	113,7	75,2
Sílica gel+CaCl <sub>2</sub>	99,3	66,9
Sílica gel+LiCl	74,8	71,2

Na Fig. 2 é apresentado as curvas de secagem das amostras de sílica gel e de sílica gel impregnada com CaCl<sub>2</sub>, após ficarem por 48 h sob umidade relativa de 22,7 % e temperatura de 25 °C.

**Figura 02** – Variação da quantidade de água dessorvida no processo de secagem. Amostras armazenadas em atmosfera controlada com umidade relativa de 22,7 %.



Pode-se perceber na Fig. 2 que até 70 °C, os 3 adsorventes apresentaram aproximadamente a mesma quantidade de água dessorvida. Entre 70 e 135 °C, a amostra apenas com sílica gel apresentou a maior massa de água dessorvida, e apenas a partir de 135 °C que as amostras impregnadas com sal passaram a dessorver maior quantidade de água que a amostra apenas com sílica-gel. Esse resultado indica que apesar das amostras impregnadas com sal terem maior capacidade de adsorção, é necessário uma maior temperatura de regeneração para que a massa de água dessorvida seja igual a massa adsorvida, e dessa forma, haja um aumento efetivo da capacidade de refrigeração do sistema de climatização por adsorção.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados indicaram que a impregnação da sílica gel com cloretos metálicos aumenta a capacidade de adsorção do adsorvente, e que a massa de água adsorvida aumentou de forma diferente com a umidade relativa, para cada uma das amostras estudadas. Em umidades relativas baixas, de cerca de 11 %, a diferença entre a quantidade de água adsorvida pela sílica impregnada com sal e pela sílica pura chega a ser superior à 70%. Em umidades relativas intermediárias, de cerca de 53 %, as amostras apresentaram capacidade de adsorção semelhantes, enquanto que para umidades

relativas acima de 80 %, a quantidade de água adsorvida pela sílica impregnada com sais voltou a ser significativamente maior que aquela da sílica gel pura, chegando a ser 66 % maior quando o sal impregnado foi LiCl.

No entanto, considerando a utilização do material adsorvente em sistemas de climatização por adsorção, a sílica-gel impregnada com sal só é vantajosa caso a temperatura de regeneração não seja menor que 70 °C, pois apenas parte da água adsorvida pela sílica gel impregnada com os sais estudados é dessorvida se a temperatura de regeneração não for suficientemente alta.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada com recursos e bolsas ITI-B, ITI-A e ATP-B pela chamada CNPq/VALE S.A N° 05/2012, processo 454892/2012-8.

## REFERÊNCIAS

DAUO, K.; WANG, R. Z.; XIA, Z. Z. Development of a new synthesized adsorbent for refrigeration and air conditioning applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, p. 56-65, 2006.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos Métodos para a Medida da Atividade de Água**. 2000. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, USP, São Paulo, 2000.

MAGGIO, G.; GORDEEVA, L.G.; FRENI, A.; ARISTOV, Y. I.; SANTORI, G.; POLONARA, F.; RESTUCCIA, G. Simulation of a solid sorption ice-maker based on the novel composite sorbent “lithium chloride in sílica gel pores”. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 1714-1720, 2009.

MEUNIER, F. Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 18, p. 715-729, 1998.

OLIVEIRA, R. G. . Solar Powered Sorption Refrigeration and Air Conditioning. In: Mikkel E. Larsen. (Org.). **Refrigeration: Theory, Technology and Applications**. 1ed. Hauppauge: Nova Publishers, 2010, p. 205-238.

WANG, L. W.; WANG, R.; OLIVEIRA, R. G. A review on adsorption working pairs for refrigeration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 518-534, 2009.