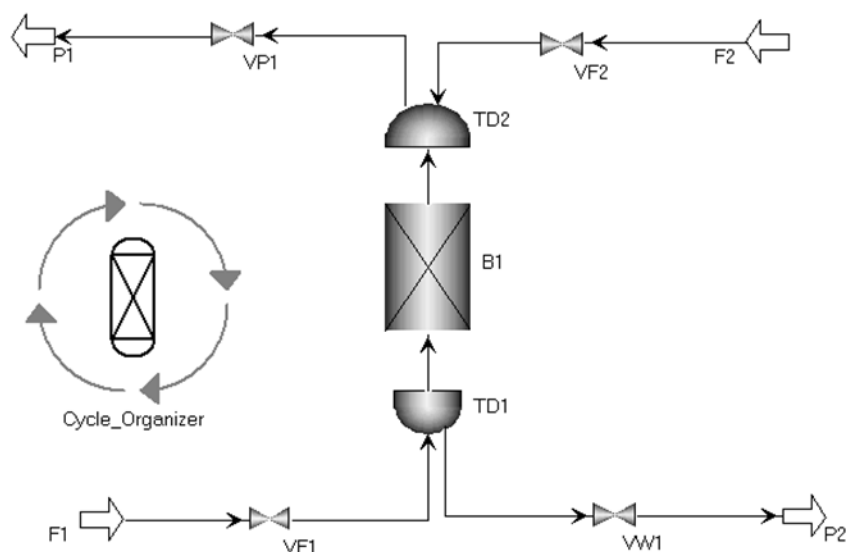




ISEL



Simulação dinâmica da utilização de zeólitos em processos de adsorção

CAROLINA MORGADO CARVALHO
Licenciada em Química

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na Área de Especialização Processos Químicos

Orientador (es):

Doutor João Miguel Alves da Silva
Doutora Isabel Maria da Silva João

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho
Vogais:

Doutor José Valério Nascimento Palmeira
Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe
Doutor João Miguel Alves da Silva

Novembro de 2024

Simulação dinâmica da utilização de zeólitos em processos de adsorção

CAROLINA MORGADO CARVALHO
Licenciada em Química

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na
Área de Especialização Processos Químicos

Orientador (es):

Doutor João Miguel Alves da Silva, ISEL/IPL
Doutora Isabel Maria da Silva João, ISEL/IPL

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho, ISEL/IPL

Vogais:

Doutor José Valério Nascimento Palmeira, ISEL/IPL
Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe, ISEL/IPL
Doutor João Miguel Alves da Silva, ISEL/IPL

Novembro de 2024

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha sincera gratidão a todos que, de uma forma ou de outra, estiveram ao meu lado e me apoiaram ao longo da realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Doutor João Silva e Doutora Isabel João, o meu especial agradecimento por estarem sempre disponíveis e por nunca desistirem de mim, mesmo nos momentos mais desafiadores. A sua orientação e paciência foram fundamentais para a conclusão deste percurso.

Aos meus colegas, pela compreensão, apoio e disponibilidade constante, que fizeram toda a diferença durante esta jornada.

À minha família e aos meus amigos, por todo o incentivo e confiança. Em especial, ao Tiago, por não me deixar desistir e por sempre me motivar a continuar.

Aos meus pais, por todo o apoio incondicional, e por estarem sempre ao meu lado com palavras de incentivo e carinho.

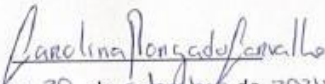
A todos que me acompanharam e me deram forças para enfrentar cada obstáculo, o meu mais sincero e profundo agradecimento.

(Escolher a versão de acordo com a língua de redação do trabalho)

Declaração de integridade

Declaro que esta(e) dissertação / trabalho de projeto / relatório de estágio é o resultado da minha investigação pessoal e independente. O seu conteúdo é original e todas as fontes listadas nas referências bibliográficas foram consultadas e estão devidamente mencionadas no texto. Mais declaro que todas as referências científicas e técnicas relevantes para o desenvolvimento do trabalho estão devidamente citadas e constam das referências bibliográficas.

O autor


Lisboa, 30. de setembro de 2024

Simulação dinâmica da utilização de zeólitos em processos de adsorção

Resumo

O armazenamento de energia térmica por adsorção (ATES) tem sido estudado como uma solução sustentável para enfrentar os desafios energéticos globais, permitindo o uso eficiente e confiável de fontes renováveis. Este trabalho aborda a simulação e análise do processo ATES com o Zeólito 13X como adsorvente, devido às suas propriedades favoráveis, como elevada densidade de armazenamento e capacidade de adsorção de água. A metodologia incluiu a modelagem detalhada de ciclos de adsorção/desorção no software Aspen Adsorption, com base no processo TSA (Temperature Swing Adsorption), que alterna entre a retenção de calor em baixas temperaturas e a regeneração térmica em temperaturas mais elevadas.

Para a simulação, foram definidos parâmetros-chave, como a isotérmica de adsorção mais adequada (Freundlich Tipo 2), pressões operacionais de até 10 bar e temperatura inicial de 16 °C. A análise do ciclo organizador foi conduzida para maximizar a eficiência do sistema considerando variáveis como tempos de adsorção, desorção e arrefecimento. Os resultados demonstraram que o Zeólito 13X oferece viabilidade prática para aplicações em aquecimento e refrigeração, devido à sua estabilidade térmica e ao calor de adsorção significativo. A relevância desta pesquisa está na possibilidade de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar emissões de CO₂.

No entanto, dificuldades foram enfrentadas durante a simulação, como erros recorrentes de integração no software Aspen Adsorption. Estes erros resultaram em inconsistências nos dados gerados e exigiram múltiplas interações para corrigir os parâmetros e obter resultados coerentes. Estas limitações evidenciam a complexidade da modelagem de sistemas TSA, bem como a importância de uma calibração detalhada do software para simulações de maior precisão.

Adicionalmente, os resultados destacaram a importância de otimizar o design do sistema TSA para atender às necessidades energéticas atuais, aumentando a capacidade de regeneração e eficiência geral do processo.

Palavras-Chave: Zeólito 13X; Adsorção por variação de temperatura (TSA); Simulação de processos; Eficiência energética.

Analysis and Dynamic simulation of zeolite use in adsorption processes

Abstract

Adsorption thermal energy storage (ATES) has been studied as a sustainable solution to meet global energy challenges, enabling the efficient and reliable use of renewable sources. This work addresses the simulation and analysis of the ATES process with Zeolite 13X as the adsorbent, due to its favourable properties such as high storage density and water adsorption capacity. The methodology included detailed modelling of adsorption/desorption cycles in the Aspen Adsorption software, based on the TSA (Temperature Swing Adsorption) process, which alternates between heat retention at low temperatures and thermal regeneration at higher temperatures.

Key parameters were defined for the simulation, such as the most suitable adsorption isotherm (Freundlich Type 2), operating pressures of up to 10 bar and an initial temperature of 16 °C. Optimiser cycle analysis was conducted to maximise the efficiency of the system, considering variables such as adsorption, desorption and cooling times. The results showed that Zeolite 13X offers practical viability for heating and cooling applications, due to its thermal stability and significant heat of adsorption. The relevance of this research lies in the possibility of reducing dependence on fossil fuels and mitigating CO₂ emissions.

However, difficulties were faced during the simulation, such as recurring integration errors in the Aspen Adsorption software. These errors resulted in inconsistencies in the data generated and required multiple interactions to correct the parameters and obtain coherent results. These limitations highlight the complexity of modelling TSA systems, as well as the importance of detailed software calibration for more accurate simulations.

Additionally, the results highlighted the importance of optimising the design of the TSA system to meet current energy needs, increasing the regeneration capacity and overall efficiency of the process.

Keywords: Zeolite 13X; Temperature variation adsorption (TSA); Process simulation; Energy efficiency.

Lista de Símbolos e de siglas

Alfabeto romano

c	condensador
Ce	Concentração de equilíbrio dos iões metálicos na solução
e	evaporador
E	valores de energia de entrada de energia
F	valores de energia de entrada de combustível
h	Processo de aquecimento
m	Massa de adsorvente seco (kg)
n	Expoente de Freundlich relacionado com a intensidade de adsorção
P	Pressão
Pevap	Pressão de vaporização
Q	Calor
Qab	Calor do processo de aquecimento isostérico
Qbc	Calor do procedimento de desorção isobárica
Qcd	Calor do procedimento de arrefecimento isostérico
Qda	Calor do processo de adsorção isobárica
qe	Capacidade de adsorção em equilíbrio
Qm	Capacidade máxima de adsorção
Qútil	Energia útil total
ref	Processo de arrefecimento
KL	Constante de Langmuir (Lmg^{-1})
KF	Constante de Freundlich
RL	Parâmetro de equilíbrio
s	segundos
T	Temperatura
T4	Temperatura de regeneração do adsorvedor
Ta	Temperatura mínima do adsorvedor
Tevap	Temperatura de evaporação
Tcond	Temperatura de condensação

Alfabeto grego

ΔH_{Ex}	Trocador de calor adsorvente
-----------------	------------------------------

$f_{p,combustível}$	fator de conversão de energia primária em combustível
$f_{p,eletricidade}$	fator de conversão de energia primária em eletricidade
τ_{cyc}	Período do ciclo

Siglas

AIPOs	Aluminofosfatos
AHP	Bomba de calor de adsorção (Adsorption heat pumps)
ATES	Armazenamento de energia térmica de adsorção
BET	Brunaver, Emmett, Teller
CO ₂	Dióxido de Carbono
COP	Coefficiente de performance
IEA	Agência Internacional de Energia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KHE	Constante de equilíbrio de Henry's
KPIs	Indicadora chave de desempenho
PER	Razão da energia primária
PSA	Adsorção por oscilação de pressão (Pressure Swing Adsorption)
QDS	Quadratic Upwind Differencing Scheme
SAPOs	Silicoaluminofosfatos
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
SCP	Potência de arrefecimento específica
SHP	Potência de aquecimento específica
TES	Armazenamento de energia térmica
TSA	Adsorção por oscilação de temperatura (Temperature Swing Adsorption)

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Relevância e motivação	1
1.2. Objetivo	2
1.3. Estrutura	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Armazenamento de energia térmica de adsorção	4
2.2. Indicadores de Desempenho	6
2.3. Impacto das condições de operação no desempenho de AHP's.....	7
2.4. Adsorção.....	9
2.4.1. Pares adsorvente/adsorvato.....	14
2.5.2. Isotérmicas de Adsorção	20
2.4.3. Calor de Adsorção.....	24
2.4.4. Seletividade.....	25
3. Simulação de um processo TSA	26
3.1. Introdução.....	26
3.1.1. Procedimento de Implementação	28
3.1.2. Metodologia do Cálculo e Análise.....	34
3.2. Apresentação e análise de resultados.....	38
3.2.1. Perfis de Concentração ao Longo do Tempo	38
3.2.2. Perfis de Temperatura ao Longo do Leito	39
3.3.3. Perfis de Pressão no Sistema	41
3.3.4. Capacidade de Trabalho do Adsorvente.....	42
4. Otimização do Processo	45
4.1. Otimização da Temperatura de Operação	45
4.1.1. Otimização da temperatura de adsorção.....	45
4.1.2. Otimização da temperatura na desorção	46
4.2. Otimização da pressão	49
4.2.1. Otimização da pressão em F1.....	49
4.2.2. Otimização da pressão em F2.....	50
4.3. Otimização do fluxo de alimentação em F1 e F2.....	52
4.3.1. Otimização do fluxo de alimentação em F1	52
4.3.2. Otimização do fluxo de alimentação em F2	54
4.4. Otimização do tempo	56
4.4.1. Otimização do tempo de adsorção	56
4.4.2. Otimização do tempo de desorção	58
4.4.3. Otimização do tempo de arrefecimento	59
5. Conclusões e trabalho futuro	63
5.1. Conclusões	63
5.2. Trabalho futuro.....	63
Referências bibliográficas	65
Anexos.....	70

Índice de figuras

- Figura 1.1: Consumo de energia ao longo dos anos no mundo. 1
- Figura 2.1: Sistema de bomba de calor de adsorção. 4
- Figura 2.2: Ciclo termodinâmico de uma bomba de calor. 5
- Figura 2.3: Impacto do aumento: (a e d) T_{cond} desde $T_{cond,1}$ a $T_{cond,3}$; P_{evap} desde $P_{evap,1}$ a $P_{evap,3}$; T_4 de $T_{4,1}$ a $T_{4,3}$, com o uso de (a–c) isotérmicas do tipo I e (d–f) gráficos ideais de P versus T . 6
- Figura 2.4: Processo de adsorção. 10
- Figura 2.5: Ciclo de TSA. 11
- Figura 2.6: Estrutura do zeólito 13X. 15
- Figura 2.7: Representação de uma sílica gel-NTA (material de sílica gel modificado com ácido nitrilotriacético) por microscopia electrónica de varrimento (SEM). 16
- Figura 2.8: Representação de um carvão ativado por microscopia electrónica de varrimento (SEM). 17
- Figura 2.9: Células de unidades cristalográficas do SAPO-34 (lado esquerdo) e AIPO-18 (lado direito). 19
- Figura 2.10: Tipos de isotérmicas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC. 22
- Figura 3.1: Representação da unidade TSA no Aspen Adsorption. 28
- Figura 3.3: Concentração da água na fase de desorção. 37
- Figura 3.4: Temperatura nos tanques TD1 e TD2 ao longo do tempo de um ciclo. 39
- Figura 3.5: Pressão nos tanques TD1 e TD2 ao longo do tempo de um ciclo. 40
- Figura A1: Composição da água na adsorção. 76
- Figura A2: Composição da água na desorção. 77

Índice de tabelas

- Tabela 3.1: Parâmetros e características da unidade de TSA. 28
- Tabela 3.2: Condições operatórias da unidade de TSA. 29
- Tabela 3.3: Variáveis definidas no Ciclo Organizador. 34
- Tabela 3.4: Modelos isotérmicos e respetivos erros associados. 37
- Tabela 3.5: Parâmetros calculados para a capacidade de trabalho do adsorvente. 38
- Tabela 4.1: Otimização da temperatura de adsorção. 45
- Tabela 4.2: Variação de $q_{trabalho}$ com a temperatura de desorção (F2). 46
- Tabela 4.3: Resultados para variação do caudal de F1 a 140°C de desorção (F2). 48
- Tabela 4.4: Resultados da variação da pressão em F1. 50

Tabela 4.5: Resultados com F1 aberto (AS=2).	53
Tabela 4.6: Resultados da variação de pressão em F2.	54
Tabela 4.7: Parâmetros obtidos na otimização do tempo de adsorção.	55
Tabela 4.8: Parâmetros obtidos na otimização do tempo de desorção.	56
Tabela 4.9: Parâmetros calculados com a variação do caudal de F2.	57
Tabela 4.10: Parâmetros obtidos com diferentes caudais de F2.	58
Tabela 4.11: Parâmetros obtidos na otimização do tempo de adsorção.	59
Tabela 4.12: Parâmetros calculados com a variação do tempo de desorção.	60
Tabela 4.13: Estudo do tempo de arrefecimento nos primeiros dois ciclos do sistema TSA.	61
Tabela A1: Dados experimentais utilizados para ajustar os modelos isotérmicos.	68
Tabela A2: Dados de adsorção.	70
Tabela A3: Dados de desorção.	71
Tabela A4: Resultados calculados de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} .	72
Tabela A5: Resultado para o cálculo da eficiência de regeneração.	73
Tabela A6: Dados para o cálculo de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} .	75
Tabela A7: Resultados de regeneração com diferentes temperaturas de alimentação.	76
Tabela A8: Resultados do impacto da temperatura de desorção.	78
Tabela A9: Variação da temperatura do leito ao longo do tempo de um ciclo.	85

1. Introdução

1.1. Relevância e motivação

O desenvolvimento sustentável tem sido uma prioridade ao longo dos últimos anos. De forma a se alcançar um desenvolvimento sustentável é necessário a diminuição da utilização de combustíveis fósseis e subsequentemente uma melhor gestão de energia. (Xu et al., 2018)

A energia é crucial para o desenvolvimento económico e tecnológico, no entanto a dependência excessiva de combustíveis fósseis tem consequências catastróficas para o ambiente. (Labik et al., 2020a)

O consumo de energia de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) desde 1970 aumentou o dobro até ao presente, derivado do aumento da população e a sua prosperidade. (Lefebvre & Tezel, 2017)

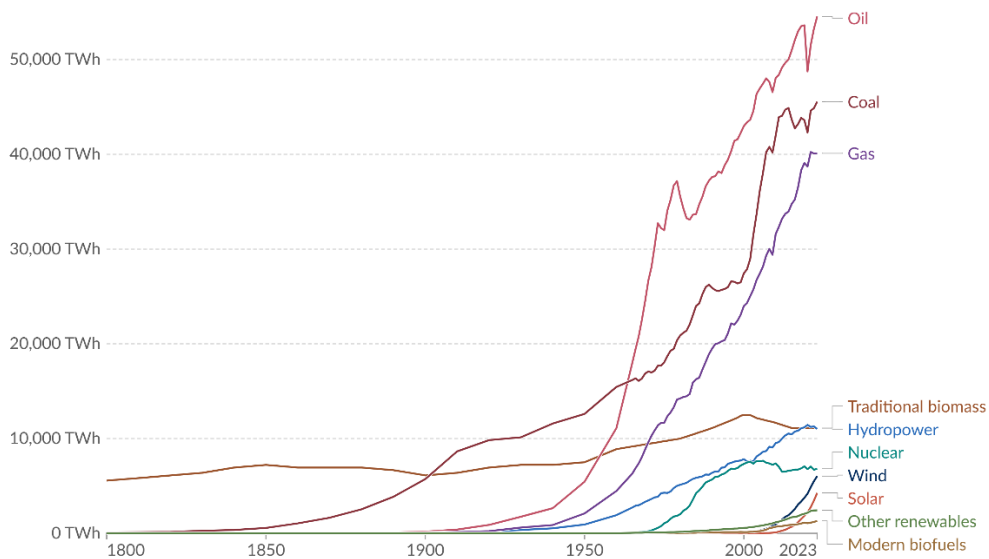


Figura 1.1- Consumo de energia ao longo dos anos no mundo. (Adaptado Ritchie & Roser, 2024)

O consumo de energia térmica tem igualmente vindo a aumentar significativamente, e a tornar-se num bem essencial da população, sendo que o consumo de energia térmica nos edifícios para o aquecimento do espaço e da água representa 35% do consumo mundial de energia e é responsável por um terço das emissões de CO₂ para a atmosfera. (Xu et al., 2019)

O desenvolvimento de fontes de energia renovável tornou-se imperativo no sentido de reduzir os danos provocados pelos combustíveis fósseis e ser possível fornecer energia de forma segura, responsável e eficiente. (Xu et al., 2018)

O armazenamento de energia térmica (TES) é uma alternativa para a gestão de conservação de energia, sendo uma tecnologia eficiente, com menores custos e confiável. (Tatsidjodoung et al., 2016).

O armazenamento de energia térmica de adsorção (ATES) é uma variante do TES, é um sistema que tem vindo a ser bastante explorado devido à sua elevada capacidade de armazenamento de energia térmica e tem potencial para armazenamento a longo prazo. Adicionalmente tem vantagens em diversas áreas como a nível industrial, doméstico e comercial e na redução do uso de combustíveis fósseis. Diversos sistemas recorrem ao ciclo de adsorção para aplicações como o aquecimento e o arrefecimento. (Tatsidjodoung et al., 2016)

1.2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a simulação, análise e avaliação do armazenamento de energia térmica por adsorção (ATES), com recurso ao simulador de processos Aspen Adsorption. A relevância desta investigação é justificada pelo aumento significativo do consumo de energia térmica, que atualmente responde por cerca de um terço das emissões de CO₂. Assim, torna-se essencial o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia térmica eficientes e sustentáveis, que contribuam para a redução do impacto ambiental dos combustíveis fósseis e possibilitem o fornecimento seguro e responsável de energia.

Este estudo incide sobre o sistema ATES, conhecido pela sua elevada capacidade de armazenamento e pelo potencial para acumulação de energia a longo prazo. O processo de armazenamento térmico por adsorção envolve etapas de adsorção e desorção entre o adsorvente e o adsorvato, onde a energia térmica é armazenada durante a desorção do fluido adsorvido e libertada no processo inverso.

Especificamente, este trabalho concentra-se no estudo do processo de adsorção com variação de temperatura, conhecido como TSA (Temperature Swing Adsorption), que realiza a adsorção a temperaturas baixas e a regeneração a temperaturas elevadas, sendo amplamente utilizado em processos de purificação.

Neste contexto, a simulação foi implementada com o par adsorvente/adsorvato Zeólito 13X/H₂O, selecionado pelo seu elevado calor de adsorção, excelente capacidade de adsorção de água e elevada densidade de armazenamento de energia.

1.3. Estrutura

Este trabalho encontra-se organizado em cinco capítulos, incluindo o presente, onde se introduz a relevância e a motivação do tema, os principais objetivos e a estrutura utilizada para apresentar os estudos desenvolvidos.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica detalhada sobre o armazenamento de energia térmica de adsorção (ATES). São abordados os princípios fundamentais de operação, os indicadores de performance e o impacto das condições de operação no desempenho de sistemas de adsorção. Além disso, este capítulo inclui uma descrição de pares adsorvente/adsorvato e uma análise aprofundada sobre isotérmicas de adsorção e o calor de adsorção.

No Capítulo 3, são descritos os procedimentos de simulação do processo TSA (Temperature Swing Adsorption) com o uso de zeólitos como acumuladores térmicos. Este capítulo detalha a metodologia adotada para implementação no software Aspen Adsorption, incluindo a definição de condições iniciais, parâmetros do sistema e modelos isotérmicos. Também são apresentados os resultados das simulações, como os perfis de temperatura, pressão e concentração ao longo do tempo.

O Capítulo 4 é dedicado à otimização do processo TSA, explorando variáveis como temperatura, pressão, fluxo de alimentação e tempo.

Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões deste estudo, destacando as contribuições científicas e práticas do trabalho. Também são propostas perspectivas futuras, com sugestões de investigação direcionadas para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes e avanços no design de sistemas TSA para uma maior eficiência energética.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Armazenamento de energia térmica de adsorção

Durante o armazenamento de energia térmica de adsorção ocorrem processos de adsorção e desorção entre o adsorvato e o adsorvente e a energia térmica é armazenada quando o fluido adsorvido é desorvido pelo adsorvente e a energia térmica é libertada quando ocorre o reverso (reação exotérmica). O armazenamento de energia como energia potencial é assegurado pela separação do adsorvato e o adsorvente. (Labik et al., 2020a)

O armazenamento de energia térmica de adsorção (ATES) consiste num sistema de uma bomba de calor de adsorção. De forma a compreender-se os princípios de trabalho considera-se um exemplo básico de um ciclo com uma unidade de adsorvedor que inclui um adsorvedor, uma válvula de expansão, um evaporador e um condensador. (Demir et al., 2008)

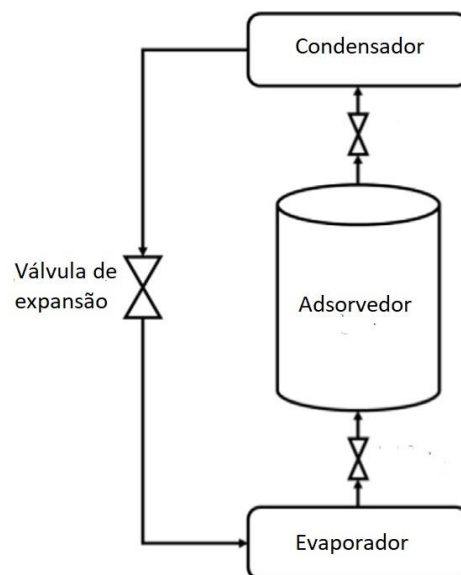


Figura 2.1 - Sistema de bomba de calor de adsorção. (Adaptado de Dias & Costa, 2018)

O adsorvente encontra-se no adsorvedor e o adsorvato circula entre o sistema. (Dawoud et al., 2007)

O ciclo de adsorção compreende quatro estágios nomeadamente o aquecimento isostérico, desorção isobárica, o arrefecimento isostérico e a adsorção isobárica como é possível observar na Figura 2.2. (Demir et al., 2008)

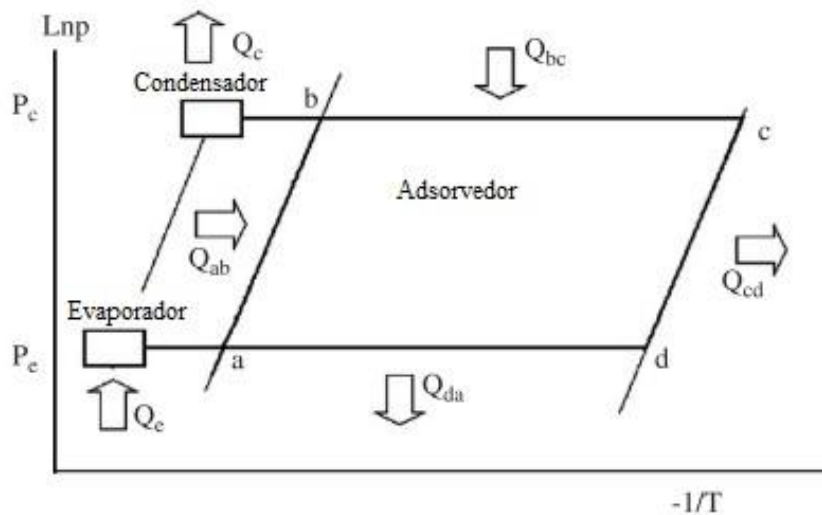


Figura 2.2 - Ciclo termodinâmico de uma bomba de calor. Legenda: c: condensador; e: evaporador; P: pressão; Q_{ab} : calor do processo de aquecimento isostérico, Q_{bc} : calor do procedimento de desorção isobárica; Q_{cd} : calor do procedimento de arrefecimento isostérico; Q_{da} : calor do processo de adsorção isobárica; T: temperatura. (Adaptado de Demir et al.)

No processo de aquecimento isostérico (a-b) as válvulas entre o adsorvedor, o evaporador e o condensador estão fechadas. Decorre um aumento de temperatura ($T_a \rightarrow T_b$) através do aquecimento do adsorvedor sem ocorrer desorção. (Demir et al., 2008)

A desorção isobárica (b-c), a qual representa o processo de aquecimento, ocorre o aumento de temperatura ($T_b \rightarrow T_c$), atingindo-se a temperatura máxima do ciclo (T_c). Com a válvula entre o adsorvedor e o condensador aberta inicia-se a desorção, na qual o vapor de água é condensado no condensador. No respetivo processo parte do calor é transferido para o adsorvedor aumentando a temperatura do par adsorvente/adsorvato e do adsorvedor enquanto outra parte do calor provoca a desorção. A pressão permanece constante.

Para o arrefecimento isostérico (c-d) a válvula entre o adsorvedor e o condensador é fechada, provocando a diminuição da temperatura do adsorvedor ($T_c \rightarrow T_d$). Ocorre igualmente a diminuição da pressão e da temperatura do adsorvedor para os valores de temperatura do evaporador.

Por fim, na adsorção isobárica (d-a), a qual representa a fase de arrefecimento, a válvula entre o adsorvedor e o evaporador é aberta e desenvolve a vaporização do adsorvato no evaporador. Sucede-se a libertação de calor devido ao calor da adsorção do adsorvato no adsorvente, sendo que este calor do adsorvedor deve ser removido e a temperatura deve diminuir ($T_d \rightarrow T_a$). (Demir et al., 2008)

2.2. Indicadores de Desempenho

O desempenho de um sistema AHP simples pode ser avaliada pelo coeficiente de desempenho (COP) e a potência de arrefecimento/aquecimento especifica (SCP/SHP). Os valores de COP para arrefecimento e aquecimento podem ser determinados como demonstrado nas Equações 2.1 e 2.2. (Demir et al., 2008)

$$\text{COP}_{\text{ref}} = \frac{Q_e}{Q_{ab} + Q_{bc}} \quad (2.1)$$

$$\text{COP}_h = \frac{Q_c + Q_{cd} + Q_{da}}{Q_{ab} + Q_{bc}} \quad (2.2)$$

O valor da potência de arrefecimento ou aquecimento especifica (SCP/SHP) é definido como a razão entre a potência de arrefecimento/aquecimento com a massa de adsorvente e o tempo de cada ciclo. Estes valores são calculados de acordo com as equações 2.3 e 2.4. (Demir et al., 2008)

$$\text{SCP (W/kg)} = \frac{Q_e}{m \tau_{\text{cyc}}} \quad (2.3)$$

$$\text{SHP (W/kg)} = \frac{Q_c + Q_{cd} + Q_{da}}{m \tau_{\text{cyc}}} \quad (2.4)$$

Onde Q_e corresponde ao calor do evaporador, Q_{ab} o calor do aquecimento isostérico, Q_{bc} o calor da desorção isobárica, Q_c o calor do condensador, Q_{cd} o calor do arrefecimento isostérico, Q_{da} o calor da adsorção isobárica, ref ao processo de arrefecimento, h ao processo de aquecimento, m a massa de adsorvente seco (kg) e τ_{cyc} o período do ciclo. (Demir et al., 2008)

De acordo com Cabeza e Scossig (Cabeza & Schossig, 2017), uma avaliação criteriosa do desempenho de AHPs para aplicações reais requer a definição clara de indicadores-chave de desempenho (KPIs). Como exemplo, a razão de energia primária (*PER*) é a razão entre a energia útil total ($Q_{\text{útil}}$) e as entradas totais de energia primária, e permite a comparação de eficiências de sistemas que utilizam diferentes fontes de energia (como eletricidade, gás). (Riaz et al., 2022)

O valor de *PER* pode ser calculado da seguinte forma:

$$\text{PER} = \frac{Q_{\text{útil}}}{F_{\text{fp,combustível}} + E_{\text{fp,eletricidade}}} \quad (2.5)$$

Na equação 2.5 F e E representam os valores de energia de entrada de combustível e energia, respetivamente, $f_{p,combustível}$ é o fator de conversão para energia primária do combustível, $f_{p,eletricidade}$ é o fator de conversão de energia primária em eletricidade.

Como a energia requerida pelos AHPs pode ser desprezada, o valor de COP térmico geralmente é calculado sem esta contribuição. (Riaz et al., 2022)

2.3. Impacto das condições de operação no desempenho de AHP's

O sistema AHP implica diversas condições de operação que influenciam uma boa performance do sistema, tais como a temperatura mínima do adsorvedor (T_a representado na Figura 2.3), a regeneração do adsorvedor (T_4), a temperatura de evaporação (T_{evap}) e a temperatura de condensação (T_{cond}). (Riaz et al., 2022)

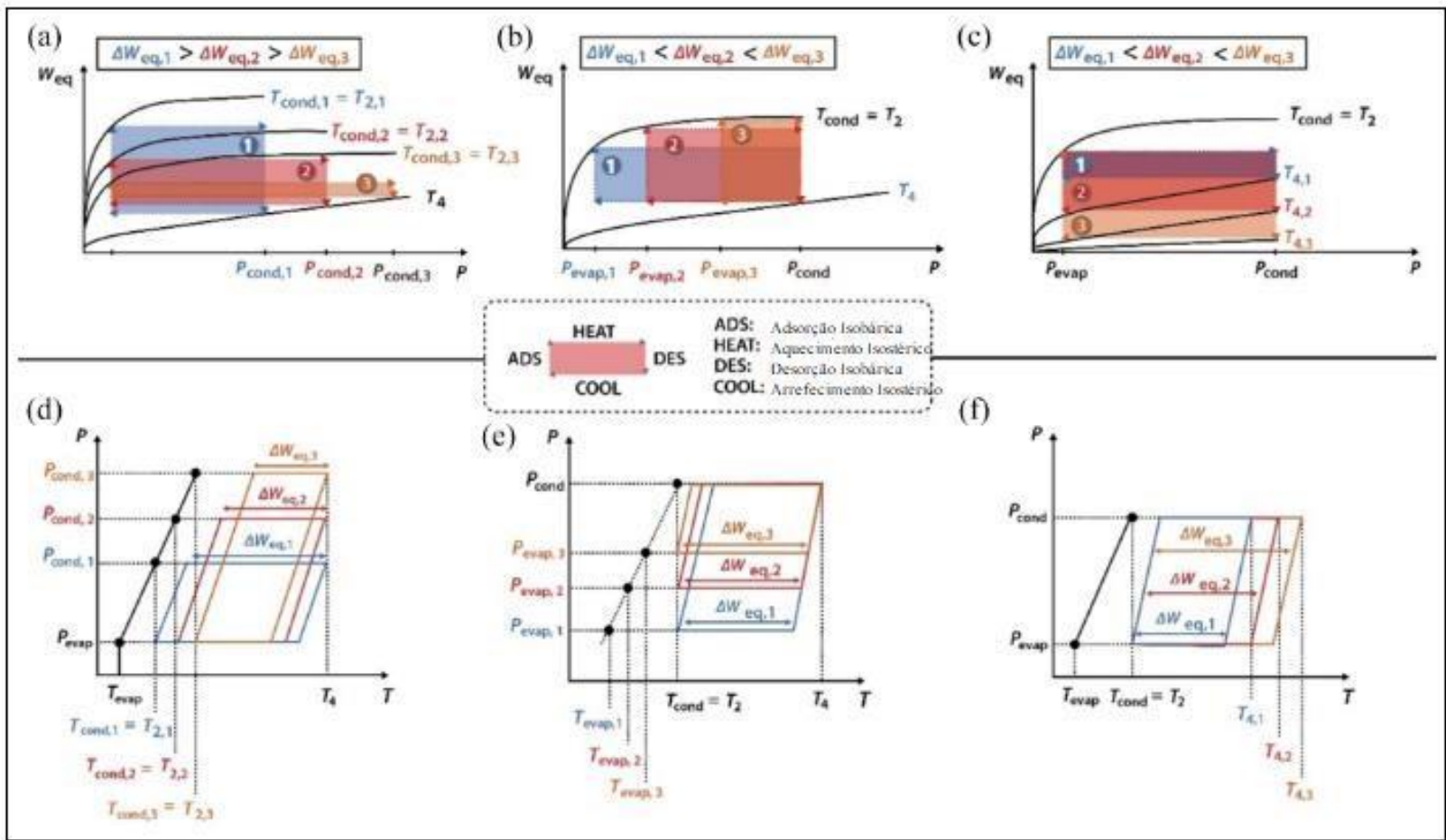


Figura 2.3- Impacto do aumento: (a e d) T_{cond} desde $T_{cond,1}$ a $T_{cond,3}$; P_{evap} desde $P_{evap,1}$ a $P_{evap,3}$; T_4 de $T_{4,1}$ a $T_{4,3}$, com o uso de (a–c) isotérmicas do tipo I e (d–f) gráficos ideais de P versus T . Os ciclos de adsorção de equilíbrio são representados por retângulos coloridos (caso 1: azul; caso 2: vermelho, caso 3: laranja). (Adaptado de Riaz et al., 2022)

A temperatura do condensador e a temperatura mínima do adsorvedor dependem da temperatura do calor útil necessário e preferencialmente devem ser similares para fornecer o calor (do condensador e do adsorvedor durante a fase de adsorção) como um nível de T comparativo. (De Lange, Verouden, et al., 2015)

A temperatura de evaporação é controlada pelo refrigerante escolhido e o seu equilíbrio vapor líquido. Esta temperatura depende da temperatura da fonte de calor do ambiente (por exemplo, geotérmica, solar, ar). (De Lange, van Velzen, et al., 2015)

Por outro lado, a temperatura de regeneração do adsorvedor depende parcialmente da estabilidade térmica dos pares de trabalho e da temperatura da fonte de calor disponível para regeneração do adsorvente. (De Lange, Verouden, et al., 2015)

A temperatura da fonte de calor elevada pode ser limitada pela pressão máxima permitida em circuitos de aquecimento para aplicações domésticas, na Europa, é 3×10^5 Pa (Be et al., 2009), o tipo e custo do HTF (óleos térmicos, água, etc.), e questões de durabilidade (por exemplo, usar DHW como HTF pode exigir T_4 abaixo de certos limites para minimizar a formação de calcário). (De Lange, Verouden, et al., 2015)

A Figura 2.3 demonstra como T_{cond} , T_{evap} e T_4 podem afetar o ciclo de aquecimento de adsorção (considerando a isotérmica de adsorção do tipo I, que é característica do vapor de água e de adsorventes microporosos, como os zeólitos X e Y, e tem sido amplamente utilizada para estudar AHPs desde a década de 1980. (Henninger et al., 2010)

As temperaturas mínimas do condensador e do adsorvedor (T_{cond} , T_2) influenciam de forma que ao aumentar as temperaturas mínimas do condensador e do adsorvedor (T_{cond} , T_2) se restrinja os estágios de adsorção e dessorção. Nomeadamente, na Figura 2.3 (a), aumentando T_{cond} de $T_{cond,1}$ para $T_{cond,3}$, com os valores de T_{evap} e T_4 constantes, há a diminuição em ΔW_{eq} de $\Delta W_{eq,1}$ para $\Delta W_{eq,3}$ e resulta numa diminuição gradual da performance de AHP, ($W_{eq}(T_2,1,P_{evap}) > W_{eq}(T_2,3,P_{evap})$ e $W_{eq}(T_4,P_{cond,1}) < W_{eq}(T_4,P_{cond,3})$). (Riaz et al., 2022) (De Lange, Verouden, et al., 2015)

2.4. Adsorção

Diversos estudos que abordam o design e modo de operação de AHPs têm sido relatados na literatura. Detalhes como o domínio de trabalho, pares de fluido adsorvente/adsorvato, condições de operação, características do ciclo, configurações de adsorvente, geometrias do trocador de calor adsorvente (AHEx) e indicadores de desempenho são exemplos de temas discutidos na literatura.

A adsorção é um processo de separação de um soluto através do fenómeno de transferência de massa. Analogamente à absorção a principal diferença consiste no agente responsável pelo transporte de massa (adsorvente), sendo, neste caso, um agente sólido. O agente sólido poroso gera uma área de superfície e volume de poros amplos e daí resulta uma capacidade de adsorção elevada. A adsorção é um fenómeno de superfície e a absorção volumétrico. (Hassan & Mohamad, 2012)

As suas principais aplicações são a purificação, separação e tecnologias de refrigeração renováveis movidas a calor. (Hassan & Mohamad, 2012)

A adsorção num agente sólido é, de um modo geral, acompanhada da sua regeneração, para posterior reutilização. A acumulação do soluto na sua superfície provoca a sua saturação o que conduz à necessidade de regenerar o material adsorvente, no final do processo industrial. Este processo depende, maioritariamente, do material adsorvente escolhido, do tempo de ciclo, ou tempo de contacto e da corrente a tratar. (Fernandes et al., 2014)

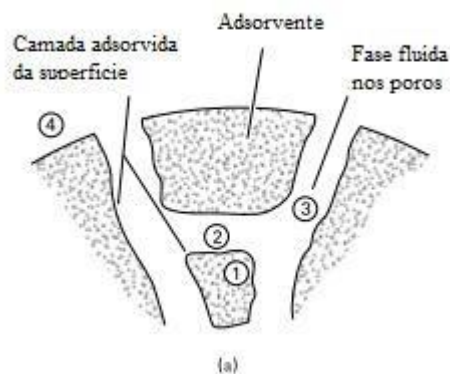


Figura 2.4 - Processo de adsorção. (Adaptado de Becker et al., 2015)

A adsorção é realizada em tanques agitados, leitos móveis ou leitos fixos. (Seader, Henley, & Roper, 2011) O uso de tanques agitados tem como principal aplicação a remoção de pequenas quantidades de solventes dissolvidos. Os tanques agitados destinam-se ao processamento de correntes líquidas em modo descontínuo, onde a solução sob agitação é adicionado o agente sólido. O adsorvente é a posteriori sedimentado ou filtrado e à conta da dificuldade em regenerar é descartado.

Quando o soluto apresenta uma baixa adsorvidade ou quando o processo inverso de regeneração é beneficiado recorre-se ao uso de leitos fluidizados. É necessário que o material escolhido apresente uma boa resistência mecânica ao atrito gerado pelo movimento das

partículas. A coluna de leito fluidizado é composta por uma secção de adsorção, alimentada com material regenerado, e por uma secção de regeneração, na qual o material é aquecido e transportado por um gás inerte até à zona de adsorção.

Em leitos fixos é possível processar solutos líquidos e gasosos. O processo funciona em modo descontínuo cíclico e a alimentação é realizada, geralmente, no sentido descendente das colunas, por forma a evitar a agitação/fluidização do leito. É o tipo de leito mais frequente no tratamento de gases no âmbito de purificações (TSA – Temperature Swing Adsorption) e em separações (PSA – Pressure Swing Adsorption e VSA – Vacuum Swing Adsorption).

De início a adsorção era empregue com regeneração térmica, todavia a transferência de calor representa um procedimento com velocidade limitada e como resultado um processo longo e com baixa produtividade resultante do tempo necessário para a temperatura do material adsorvente oscilar entre ciclos. (Hefti et al., 2015)

Os processos PSA/VSA revelaram-se mais tarde ser uma boa solução para contornar os problemas respetivos aos ciclos lentos e irreversíveis. A adsorção e regeneração nestes processos funciona por manipulação da pressão interna das colunas, onde a pressão de adsorção apresenta um valor superior à pressão de regeneração. A compressão e descompressão podem ser realizados em tempos de ciclo mais curtos que os de TSA. (Seader, Henley, & Roper, 2011)

A diferença entre os processos PSA e VSA é a gama de pressões em que as colunas trabalham. Num processo de PSA, usualmente a pressão de regeneração corresponde à pressão ambiente e a mistura gasosa é elevada à pressão de adsorção. No entanto num processo de VSA, as colunas trabalham sob vácuo e a pressão ambiente corresponde à pressão de adsorção. Por forma a submeter o adsorvente à sua regeneração, a pressão é reduzida até valores muito baixos. Independentemente dos processos de VSA apresentarem regenerações mais eficientes, o funcionamento sob vácuo requer um consumo energético muito elevado, pelo que é um processo usado quando há dificuldade de regeneração em condições normais. Em alternativa, o processo de PSA pode ser utilizado a temperaturas elevadas. (Seader, Henley, & Roper, 2011)

O processo TSA tem como base a variação periódica da temperatura do adsorvedor. A adsorção decorre a baixas temperaturas e o processo de regeneração a altas temperaturas. É o processo eleito para processos de purificação, é preferível a processos PSA quando estão envolvidas espécies fortemente adsorvidas e para as quais a variação de pressão não é suficiente. Os tempos de ciclos usualmente são longos, representado uma desvantagem

devido ao elevado consumo de energia e é necessário elevados inventários de adsorção. (Bonjour et al., 2002)

O processo convencional TSA destina-se à secagem do ar ou gás natural, o adsorvente é geralmente regenerado por purga direta com um vapor ou gás quente. É um processo de interesse devido a ser possível utilizar diretamente recursos de energia térmica de baixa qualidade para a regeneração. (Ntiamoah et al., 2016)

O processo geralmente é composto por cinco etapas, nomeadamente a adsorção, aquecimento, pressurização (despressurização e repressurização) e por último o arrefecimento, neste trabalho foi composto por três etapas: adsorção, desorção e arrefecimento. A adsorção para gases é um processo exotérmico devido a características termodinâmicas, a adsorção é favorecida a temperaturas baixas e exergônica, nas quais as reações são espontâneas. (Aumeier et al., 2018)

O processo de TSA para fases aquosas depende da natureza do sorvente e do solvente e da interação entre estes, neste caso contrariamente ao que ocorre com o processo TSA com fases gasosas, a baixas temperaturas o processo de adsorção não é privilegiado. (Aumeier et al., 2018)

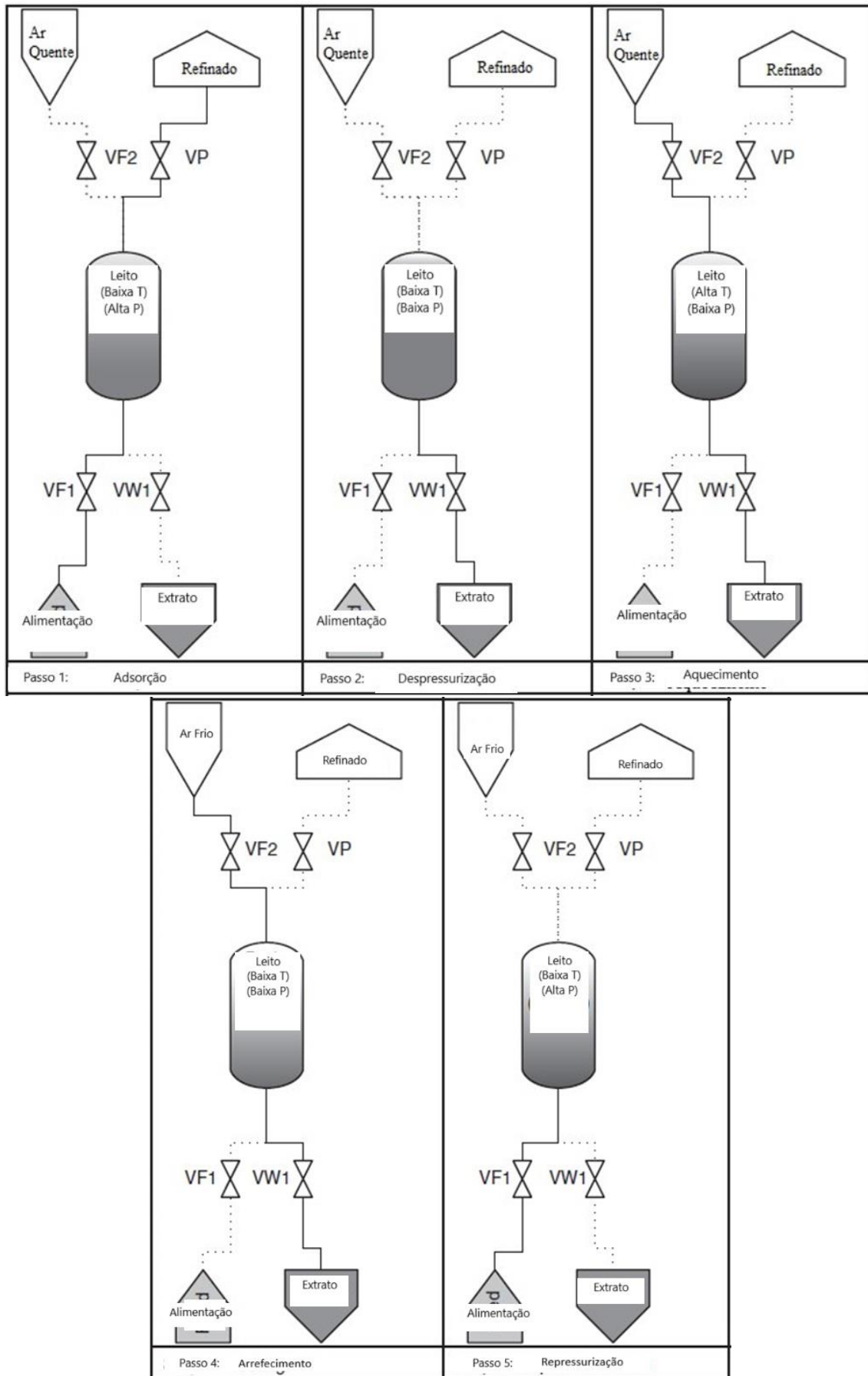


Figura 2.5 - Ciclo de TSA. (Wood, Liu, & Yu, 2018)

2.4.1. Pares adsorvente/adsorvato

A adsorção pode ser efetuada sob mecanismos físicos e sob mecanismos químicos e por sua vez os adsorventes estão divididos conforme o mecanismo de adsorção adotado.

A adsorção física é equiparada com uma condensação do soluto na superfície do material adsorvente por forças de van der Waals. É um processo rápido, reversível e exotérmico. O processo reverso denomina-se de dessorção e ocorre quando aplicado calor sendo as moléculas de adsorvato libertadas da superfície do adsorvente.

Por outro lado, a adsorção química é um processo mais exotérmico que o anterior, devido, principalmente, à formação de ligações entre o soluto e a superfície dos materiais. É, geralmente, um processo mais lento e irreversível. (Becker et al., 2015)

A água é o adsorvato mais usado. O etanol e o metanol devido às suas baixas temperaturas de vaporização são geralmente usados para processos de refrigeração. O amoníaco também é bastante usado como adsorvato devido ao seu elevado poder específico de aquecimento durante a adsorção proveniente da alta pressão, daí ser muito usada com adsorventes como o carvão ativado, no entanto é uma substância tóxica. (Riaz et al., 2022)

Carvões ativados, zeólitos, AIPOs (aluminofosfatos), sílica-gel e SAPOs (silicoaluminofosfatos) são adsorventes frequentemente escolhidos para sistemas AHPs. (Riaz et al., 2022)

A escolha do par adsorvente/adsorvato deve ser minuciosa sendo um fator influente para o desempenho do sistema. Esta escolha depende das suas propriedades dos constituintes e a sua afinidade, custo, impacto ambiente e disponibilidade. (Fernandes et al., 2014)

2.4.1.1. Zeólitos

Os zeólitos são estruturas cristalinas de aluminosilicatos. As suas estruturas porosas são constituídas por uma unidade tetraédrica de SiO_4^- e AlO_4^- com diferentes estruturas. Um átomo de oxigénio liga estas unidades básicas. (Labik et al., 2020)

Em 1756, o primeiro zeólito foi descrito por um mineralogista suíço de nome Cronstedt que se referiu aos zeólitos como “*boiling stone*” como referência à evolução do vapor quando a rocha é aquecida. Até 2006 eram conhecidas já 50 diferentes tipos de zeólitos naturais e mais de 150 teriam sido sintetizados para aplicações como catálises industriais ou a produção de detergentes. (Ozaydin et al., 2006)

São considerados bons adsorvedores pela sua elevada capacidade de adsorção, são termicamente estáveis a temperaturas elevadas e têm uma elevada área de superfície, todavia obter fontes primárias de sílica e alumínio tem um custo elevado. De forma a ultrapassar esta adversidade a síntese de zeólitos com materiais como o caulim, cinzas volantes e bauxita tem vindo a ser estudada. (Labik et al., 2020)

Da mesma forma, o uso de zeólitos naturais tem vindo a ser estudado de forma a se determinar o seu potencial. Os zeólitos naturais são não tóxicos, não prejudicam o ambiente e têm um baixo custo. (Nasruddin et al., 2020)

Adicionalmente, o uso de zeólitos em sistemas AHPs é algo restrito sendo que implicam temperaturas altas de dessorção da água (200°C-350). As propriedades de adsorção da água nos zeólitos podem ser ajustadas alterando a composição da estrutura, nomeadamente, a razão Si/Al. Quanto menor for esta proporção, mais hidrofílica é a estrutura do zeólito. Para estes zeólitos, a afinidade com a água pode ser muito alta, de modo a atingirem um grande nível de adsorção a níveis baixos de pressão. (Aristov, 2013)

O par zeólito-água é uma escolha recorrente, as suas temperaturas de adsorção e dessorção são respetivamente 70 e 200°C e detêm um poder de adsorção e dessorção mais elevados que outros pares, sendo o seu calor de adsorção e dessorção respetivamente 3300 e 4200 kJ/kg. Aplica-se principalmente em sistemas de arrefecimento com fontes de calor entre 200 e 300°C, não sendo um par adsorvente/adsorvato indicado para sistemas com fontes de calor de baixa temperatura. (Hassan & Mohamad, 2012)

O par zeólito-água apresenta ser estável a temperaturas elevadas. Sendo o calor latente da água muito maior que o do metanol ou outros refrigerantes comuns, torna-se mais adequado o uso de água para aplicações de refrigeração visto a temperatura necessária para a solidificação da água impossibilitar o processo de congelamento. Este par compreende um calor de adsorção elevado. Adicionalmente, a evaporação da água a baixa pressão provoca uma fase de adsorção lenta e as temperaturas elevadas de dessorção aumentam o calor sensível do adsorvedor. Assim, a capacidade específica de resfriamento destes sistemas não é muito alta. Além disso, as baixas pressões de trabalho podem dificultar a transferência de massa. O par zeólito-água é mais adequado para aplicações de ar condicionado visto a temperatura de evaporação da água ser 0 °C, e ao seu calor latente de vaporização ser elevado, adequado para a produção de água gelada, sendo uma escolha ideal para fins como o ar condicionado. (Fernandes et al., 2014)

O zeólito 13x é uma escolha frequente em virtude do seu elevado calor de adsorção, muito boa adsorção de água e a elevada densidade de armazenamento de energia. (Ozaydin et al., 2006)

Os dispositivos de acumulação de energia térmica de adsorção envolvem um sólido e um fluido (líquido ou gasoso). O zeólito 13x foi o adsorvedor considerado neste trabalho devido às suas propriedades muito interessantes para desempenhar a função, daí procedeu-se ao dimensionamento deste sistema. A estrutura do zeólito 13x verifica-se na Figura 2.6.

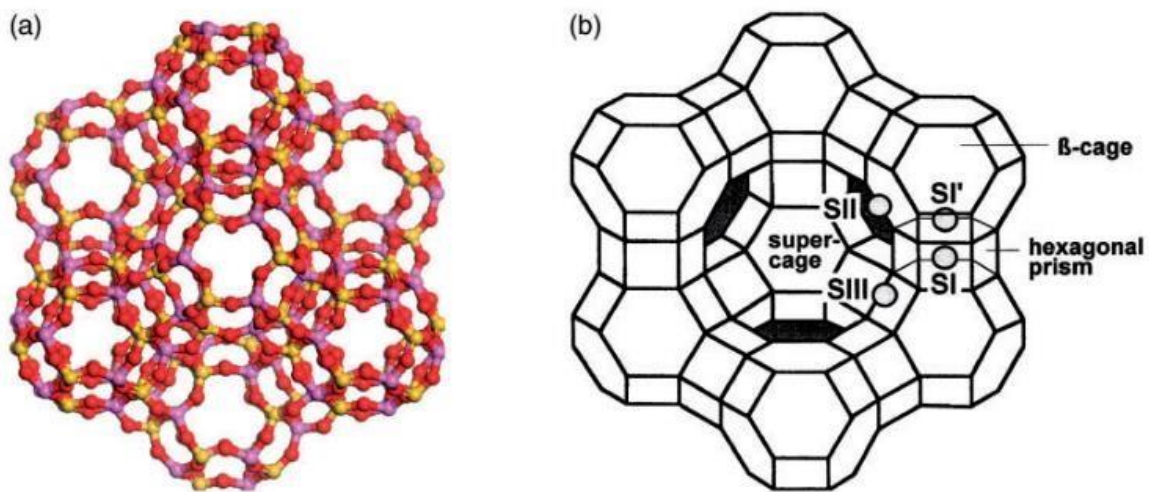


Figura 2.6 - Estrutura do zeólito 13x. (Adaptado de Guo et al., 2018)

2.4.1.2. Sílica-gel

A sílica-gel é uma forma parcialmente desidratada de um ácido silícico polimérico coloidal com uma composição química que pode ser expressa como $(\text{SiO}_2)_n\text{H}_2\text{O}$. Geralmente usada com água como adsorvato. (Hassan & Mohamad, 2012)

Nos últimos anos, como os zeólitos, a sílica gel tem sido amplamente utilizada em vários sistemas de adsorção como adsorvente, nomeadamente com a água como adsorvato. Tem vantagens como o baixo custo, baixas temperaturas de regeneração (60°C – 100°C) e durabilidade. Como desvantagem, a pressões relativas elevadas, ocorre a adsorção de grande parte da água. Vários estudos foram desenvolvidos para superar esse problema, incluindo a redução do tamanho dos poros e o aumento do número de grupos silanol na

superfície. Contudo, a sílica mesoporosa, incluindo o alumínio ou outros metais, tem a maior capacidade de adsorção de água. (Riaz et al., 2022)

O par sílica-gel/água é indicado para aplicações de arrefecimento com energia solar dado a sua temperatura baixa de regeneração, a qual pode requerer fontes de calor com apenas 50 °C. Contudo é um par com baixa capacidade de adsorvidade e a baixa pressão da água a qual limita a transferência de massa e impossibilita a produção de temperaturas de evaporação menores que 0 °C. Adicionalmente, requer um calor de dessorção elevado, de 2500 kJ/kg e a temperatura de dessorção detém um limite máximo de 120 °C, não sendo um par adsorvente/adsorvato indicado para aplicações de ar condicionado e refrigeração. (Hassan & Mohamad, 2012)

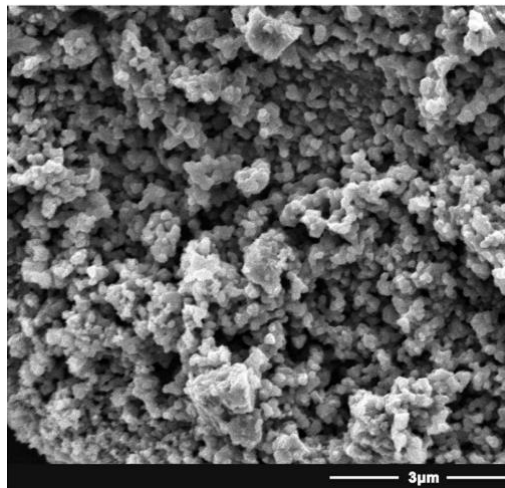


Figura 2.7- Representação de uma sílica gel-NTA (material de sílica gel modificado com ácido nitrilotriacético) por microscopia electrónica de varrimento (SEM). (Adaptado de Li et al., 2019)

2.4.1.3. Carvões Ativados

Carvão ativado é o nome que se dá a carbonos porosos com elevado grau de porosidade e contêm elevada área de superfície. É resultado de um carvão que sofre gaseificação por parte de agentes oxidantes ou quando um material carbonáceo é impregnado com um agente desidratante e depois submetido à carbonização. As suas principais aplicações envolvem a separação de gases, e purificação de gases e líquidos. (Aristov, 2013)

Os carvões ativados mais utilizados têm uma área de superfície entre 800-1500 m²/g. A maior parte da adsorção nos carvões ativados ocorre nos microporos com um diâmetro menor que 2 nm e apenas uma pequena quantidade nos mesoporos com um diâmetro entre 2 e 50 nm.

Os macroporos com diâmetro menor que 50 nm atuam apenas como passagem do adsorvato para os mesoporos interiores e as superfícies dos microporos. (Hassan & Mohamad, 2012)

Carvões ativados são muito utilizados como adsorvatos de amoníaco e metanol. Os níveis de temperatura para carvões ativados variam muito dependendo do adsorvato utilizado e o seu tipo. Podem ser encontrados nas formas de pó, leves, granulares, monolíticos e de fibra. (Riaz et al., 2022)

Os carvões ativados têm boas capacidades de adsorção e desorção. Os carvões ativados, igualmente como a sílica-gel, apresentam isotérmicas dependentes de pressão praticamente lineares, o que é relevante para aplicações de refrigeração solar.

Os pares carvão ativado/metanol e carvão ativado/amoníaco são dos pares adsorvente/adsorvato mais comuns. O carvão ativado/metanol opera a temperaturas de regeneração baixas, sendo que requer atenção visto que, a temperaturas de regeneração acima de 120 °C provocam a decomposição do metanol. O aumento de temperatura de adsorção-evaporação tem um limite de 40 °C. Tem uma elevada capacidade de adsorção, calor de adsorção baixo, ponto de fusão baixo e calor latente de evaporação do metanol elevado, baixa condutividade térmica e opera como a sílica-gel, sob condições de vácuo. O metanol requer cuidado no seu uso devido à sua toxicidade e inflamabilidade. O par carvão ativado/amoníaco requer temperaturas de regeneração mais elevadas, podem ultrapassar os 150 °C. As principais diferenças equiparadas com o par carvão ativado-metanol são: requer maiores pressões, o que otimiza a transferência de calor e de massa, diminuindo o tempo de ciclo, complementarmente diminui a probabilidade de infiltrações de ar no sistema. Consequentemente, a capacidade de arrefecimento específico do sistema. Como desvantagem o carvão ativado com o amoníaco tem uma menor capacidade de adsorção do que com o metanol e equiparado com o metanol também é necessário cuidados com o amoníaco devido à sua toxicidade, odor irritante e é corrosiva. (Fernandes et al., 2014)

Segundo Anyanwu and Ogueke (Al-Yasiri et al., 2022), que avaliaram o comportamento termodinâmico de diversos pares adsorvente/adsorvato, concluíram que o carvão ativado/amoníaco apresenta os melhores resultados para aplicações de refrigeração, como exemplo a conservação de comida.

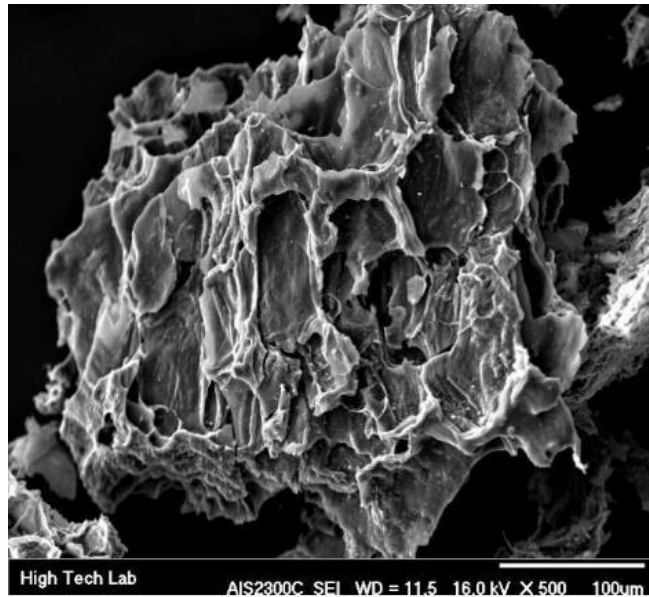


Figura 2.8- Representação de um carvão ativado por microscopia electrónica de varrimento (SEM). (Adaptado de Khaniabadi et al., 2015)

2.4.1.4. AIPOs e SAPOs

Os aluminofosfatos (AIPOs) e silicoaluminofosfatos (SAPOs), assim como os materiais zeólitos têm uma elevada capacidade de adsorção de água e podem ser utilizados a temperaturas de dessorção reduzidas (60°C–100°C). Detêm um forte potencial de troca de água a reduzidas variações de temperatura, dado as isotérmicas serem em forma de S. (Dias & Costa, 2018)

A nível comercial foram desenvolvidos dois materiais adsorventes inovadores pela Mitsubishi Plastic Inc. denominados de AQSOA®-FAM-Z02 e AQSOA®-FAM-Z01. São materiais os quais têm temperaturas de dessorção entre 60 °C e 90 °C e têm potencial para serem uma alternativa confiável para várias aplicações, nomeadamente o aquecimento. (Riaz et al., 2022)

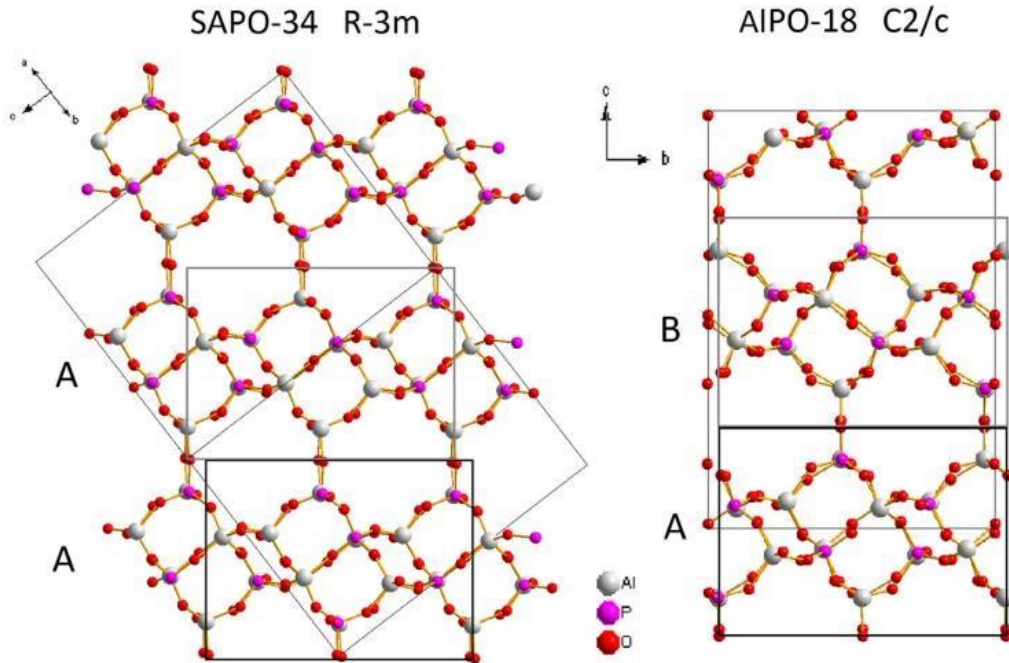


Figura 2.9- Células de unidades cristalográficas do SAPO-34 (lado esquerdo) e AIPO-18 (lado direito). Os retângulos pretos identificam as células unitárias em camadas correspondentes no topo das quais a seguinte célula unitária em camadas é marcada a cinzento. A e B indicam o tipo de célula da unidade estratificada. (Adaptado de Sławiński et al., 2014)

2.5.2. Isotérmicas de Adsorção

A cinética de adsorção permite identificar de forma direta o comportamento de um material a condições operatórias específicas e a sua afinidade com um determinado composto. Para processos que envolvam interações fluido-sólido não é possível determinar-se teoricamente o equilíbrio e a sua isotérmica através de valores de constante de equilíbrio, como ocorre em interações líquido-líquido ou líquido-vapor. Neste caso, é necessário determinar-se dados experimentais da interação entre a mistura gasosa e o material adsorvente. Através destes dados experimentais, é obtida uma relação entre a capacidade do adsorvente em função da concentração do fluido ou a pressão parcial, denominada isotérmica de adsorção. (Seader, Henley, & Roper, 2011)

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) as isotérmicas de adsorção estão divididas em seis tipos como representado na Figura 2.10. (Sing et al., 1985)

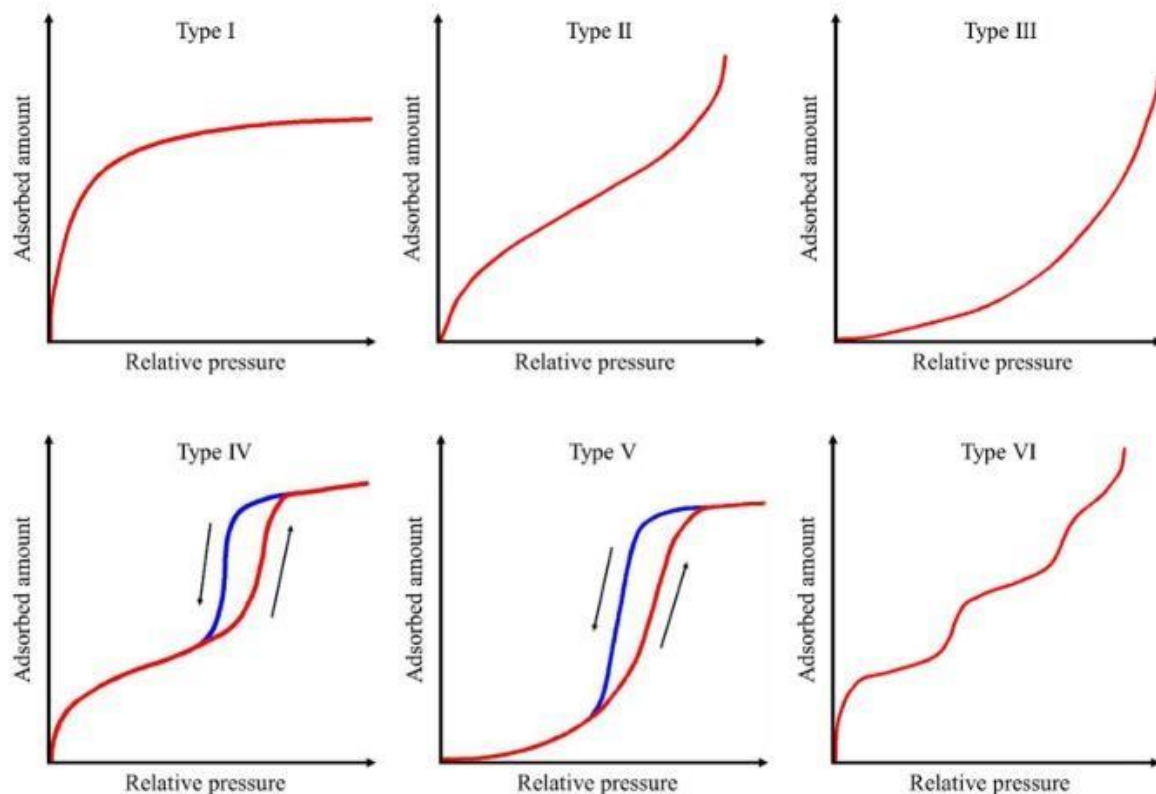


Figura 2.10 - Tipos de isotérmicas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC. Nos gráficos de Tipo IV e Tipo V, as linhas vermelha e azul representam a adsorção e a dessorção, respetivamente. (Adaptado de Dias & Costa, 2018)

A isotérmica reversível Tipo I é côncava ao eixo p/p° e aproxima-se de um valor limite como $p/p^\circ - 1$. As isotérmicas de Tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como carbonos ativados, zeólitos de peneira molecular e determinados óxidos porosos, sendo o volume acessível dos microporos a característica limite de captação e não a área de superfície interna.

A isotérmica reversível tipo II é a forma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso. Corresponde à adsorção multimolecular que segue o modelo BET – Brunauer, Emmett, Teller e é observada em gases abaixo da temperatura crítica e a pressões abaixo, mas próximas, da pressão de saturação, ou pressão de vapor. A isotérmica Tipo II representa uma adsorção de monocamada sem restrições. O ponto de inflexão corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. As isotérmicas do tipo I e II são as mais desejáveis uma vez que apresentam uma adsorção forte.

A isotérmica reversível tipo III apresenta uma concavidade nítida, portanto, não exibe um ponto de inflexão. Isotérmicas deste tipo não são comuns, sendo as adsorções muito fracas

exceto a pressões elevadas, todavia existem vários sistemas (por exemplo, nitrogénio sobre polietileno).

As características da isotérmica tipo IV são o seu laço de histerese, que está associado à condensação capilar que ocorre nos mesoporos, e a absorção limitada sobre uma gama de p/p° elevado. A parte inicial da isotérmica Tipo IV é atribuída à adsorção da monocamada, uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isotérmica Tipo II obtida com o adsorvente dado na mesma área de superfície do adsorvente, numa forma não porosa. As isotérmicas de tipo IV são dadas por muitos adsorventes industriais mesoporosos.

A isotérmica tipo V é atípica, está correlacionada com a isotérmica Tipo III na medida em que a interação adsorvente/adsorvato é fraca, no entanto é obtida com determinados adsorventes porosos.

Na isotérmica de tipo VI a nitidez das etapas depende do sistema e da temperatura, representa uma adsorção de várias camadas numa superfície uniforme não porosa. A altura dos degraus representa agora a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida e, no caso mais simples, permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas. Entre os melhores exemplos de isotérmicas de tipo VI estão as obtidos com Árgon ou Crypton sobre negros de fumo grafitados à temperatura do azoto líquido. (Sing et al., 1985)

Muitas equações teóricas foram desenvolvidas para interpretar ou predizer as isotérmicas: as equações de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) são as mais utilizadas.

A equação de Langmuir assume que a adsorção máxima corresponde a uma camada monossaturada de moléculas adsorventes na superfície do adsorvente, na qual a energia de adsorção é constante, e não há migração do adsorvente na superfície do adsorvente. Todos os locais de adsorção são energeticamente idênticos, e as forças intermoleculares diminuem com o aumento da distância da superfície de adsorção. O modelo de Langmuir é expresso pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

Onde q_m representa a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}). A forma linear do modelo de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2.7)$$

Os valores das constantes q_m e K_L são determinados pela inclinação e pela intersecção da linha ajustada na abcissa C_e e na ordenada C_e/q_e , respetivamente. A característica da isotérmica de Langmuir é que podem expressar uma constante sem dimensão chamada Parâmetro de Equilíbrio ou Factor de Separação, que é expressa com a seguinte equação:

$$RL = \frac{1}{(1+(K_L \times C_i))} \quad (2.8)$$

Onde RL é o parâmetro de equilíbrio (sem dimensão), e C_i é a concentração inicial (mg L^{-1}). Os valores de RL indicam que tipo de adsorção pode ser esperada. $RL > 1$ é desfavorável, $RL = 1$ a adsorção é linear, $RL = 0$ é irreversível, e se $0 < RL < 1$, a adsorção é favorável.

O modelo de Freundlich tem em conta a heterogeneidade da superfície do adsorvente e uma distribuição exponencial dos sítios ativos e das suas energias. O modelo de Freundlich é expresso através da seguinte equação:

$$q_e = K_F + C_e^n \quad (2.9)$$

K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) e n simboliza o expoente de Freundlich relacionado com a intensidade da adsorção, não tem dimensão. A equação deste modelo pode ser linearizada da seguinte forma:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2.10)$$

Os valores das constantes K_F e n são determinados pela interceção e a inclinação da linha gráfica na ordenada $\ln q_e$ e na abcissa $\ln C_e$, respetivamente. O intervalo de valores de $1/n$ está entre 0 e 1 mostrando o grau de não linearidade entre a concentração da solução e a adsorção. Se o valor de $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear. Valores elevados de n indicam uma superfície relativamente uniforme, onde valores baixos significam uma adsorção elevada a baixas concentrações de solução. Além disso, os valores baixos de n indicam a existência de uma elevada proporção de sítios ativos de alta energia.

A isotérmica de Henry é um modelo isotérmico também bastante utilizado. Este modelo isotérmico descreve o processo de adsorção a baixas concentrações, de forma que todas as moléculas adsorvidas não tenham interação com as moléculas vizinhas. As concentrações nas fases estão associadas a uma expressão linear. É expressa como:

$$q_e = K_{HE}C_e \quad (2.11)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg g^{-1}), K_{HE} é a constante de equilíbrio de Henry's e C_e é a concentração de equilíbrio dos iões metálicos na solução (mg L^{-1}). A partir da linha reta ajustada ao gráfico C_e versus q_e , foi calculado o coeficiente K_{HE} , que é representado pela inclinação. (Seader, Henley, & Roper, 2011)

2.4.3. Calor de Adsorção

A avaliação de um processo de adsorção tem como base duas propriedades, as isotérmicas de adsorção e o calor de adsorção. O calor da adsorção é um indicador da força das interações entre o adsorvente e o adsorvato devido ao comportamento exotérmico que o processo de adsorção constata. A adsorção de gases em sólidos é normalmente utilizada para a caracterização das propriedades de superfície e também para a separação e captura de gases e vapores. Apesar da adsorção a partir de gases e a adsorção a partir de líquidos terem como base os mesmos princípios, a determinação de propriedades como a quantidade adsorvida de cada componente e o calor de adsorção, é mais desafiante para a adsorção de líquidos do que a de gases uma vez que em fase gasosa a adsorção pode ser medida gravimetricamente à medida que em fase líquida não pode.

A mudança de entalpia determinada a partir de isotérmicas de adsorção a um número constante de moléculas adsorvidas a duas ou mais é o calor isostérico da adsorção. Como definido pela IUPAC, é a diferença entre as entalpias molares parciais das espécies i na fase de fluido a granel (representada por b) e a fase adsorvida (representada por a). (Builes et al., 2013)

$$\Delta H^{st}_i = \bar{H}_i^b - \bar{H}_i^a \quad (2.12)$$

Na adsorção química, devido à formação de ligações químicas entre o soluto e o adsorvente, a interação é muito forte e esta afinidade reflete-se em calores de adsorção muito elevados. Em contrapartida, a adsorção física é descrita por forças mais fracas, de Van der Waals e electroestáticas, pelo que o seu calor de adsorção é muito menor do que na quimissorção.

Existem casos em que a adsorção física apresenta calores mais elevados, como na presença de moléculas polares de H_2O ou NH_3 , devido às ligações que se criam.

De um modo geral, adsorventes não polares, como é o caso do carvão ativado, apresentam valores de calor de adsorção mais reduzidos, uma vez que não são contabilizadas as ligações electrostáticas no contacto do soluto e adsorvente. Por comparação, materiais polares como os zeólitos e as PILCs apresentam valores de calor mais elevados pois contabilizam as duas formas de interação. Sendo um indicativo para a maior afinidade destes materiais com espécies que dependam, em grande parte, destas interações. (Ruthven, 1984)

2.4.4. Seletividade

A seletividade de um material é o principal requisito na escolha do adsorvente ideal a cada caso, pois dá indicação sobre a afinidade em relação a um determinado composto em detrimento de outros. Este parâmetro é definido pelo fator de separação, α_{AB} , como demonstrado na equação 2.13.

$$\alpha_{AB} = \frac{X_A/Y_A}{X_B/Y_B} \quad (2.13)$$

Onde X_A e Y_A representam as frações molares de A na fase adsorvida e na fase fluida, respetivamente. Este fator varia com o material escolhido pelo que, à priori de qualquer dimensionamento, deve ser verificada a gama de materiais que melhor se adaptam ao caso concreto.

Durante o processo de adsorção, a seletividade não se mantém constante, mas varia devido à transferência de massa que ocorre entre as duas fases. (Ruthven, 1984)

3. Simulação de um processo TSA

3.1. Introdução

Nos últimos anos, a tecnologia de adsorção por variação de temperatura (TSA, Temperature Swing Adsorption) tem-se destacado como uma solução promissora para o armazenamento de energia térmica, sendo aplicada em diversos processos industriais que demandam a purificação e o armazenamento de energia. A tecnologia TSA é particularmente relevante na secagem de gases e na regeneração de adsorventes. Utiliza a variação de temperatura para alternar entre os processos de adsorção e desorção, aproveitando fontes de energia térmica de baixa qualidade, o que aumenta a sua viabilidade económica e ambiental. (Rezaei & Webley, 2010)

Neste trabalho, a tecnologia TSA é estudada no contexto do armazenamento de energia térmica de adsorção (ATES), que tem como objetivo armazenar calor para uso futuro, reduzindo assim a necessidade de consumo de combustíveis fósseis e as emissões associadas. (Duan et al., 2016)

Este capítulo foca-se na implementação de uma simulação do processo de adsorção TSA, no simulador Aspen Adsorption (Aspen Technology, Inc., 2020). Para isso, foi considerado um modelo com o zeólito 13X, devido à sua alta capacidade de adsorção da água e elevado calor de adsorção. As simulações realizadas consideraram tanto as variáveis de design, como o tamanho do leito, a concentração de alimentação, as condições operatórias, o tempo de ciclo de adsorção e desorção. (Lausund & Eikevik, 2020)

O desempenho do sistema foi avaliado com base em diversos parâmetros. (Cabeza et al., 2011) A metodologia experimental foi aplicada para identificar as variáveis críticas que impactam o processo de armazenamento e otimizar o desempenho da unidade TSA, possibilitando uma melhor eficiência energética.

As simulações foram desenvolvidas utilizando dados de referência para o par Zeólito 13X/H₂O, com as propriedades e parâmetros de equilíbrio apresentados na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 são descritas as condições operatórias do sistema TSA implementado em Aspen Adsorption.

Tabela 3.1 - Parâmetros e características da unidade de TSA. (Adaptado de Wood, Liu, & Yu, 2018)

Parâmetros de simulação	
Método	QDS
Número de nós	20
Balanco de massa	Convecção
Dinâmica de balança	Equação Ergun
Modelo cinético	Resistência Linear
Modelo de Filme	Sólido
Coefficiente de Transferência de Massa	Constante
Isotérmica de Adsorção	Freundlich 2
Balanco Energético	Não isotérmico, sem convecção
Calor de adsorção	Constante
Temperatura	16°C
Pressão	10 bar
Altura do leito	0,45 m
Diâmetro do leito	0,27 m
Parâmetro isotérmico 1	1,14 x 10 ⁻⁶
Parâmetro isotérmico 2	0,0867
Parâmetro isotérmico 3	2912,17

Tabela 3.2 – Condições operatórias da unidade de TSA. (Adaptado de Wood, Liu, & Yu, 2018)

Parâmetros	Valores
Caudais (kmol/s)	
F1	0,005929
F2	0,005929
P1	0
P2	0
Concentração de alimentação F1 (kmol/kmol)	
Ar	0,9821
Água	0,0179
Concentração de alimentação F2 (kmol/kmol)	
Ar	1
Água	0
Concentração do produto P1 (kmol/kmol)	
Ar	1
Água	0
Concentração do produto P2 (kmol/kmol)	
Ar	0,5
Água	0,5

3.1.1. Procedimento de Implementação

O processo de TSA foi implementado em Aspen Adsorption de acordo com a Figura 3.1. Neste procedimento são apresentados, de uma forma sucinta, os passos e aspetos considerados mais relevantes:

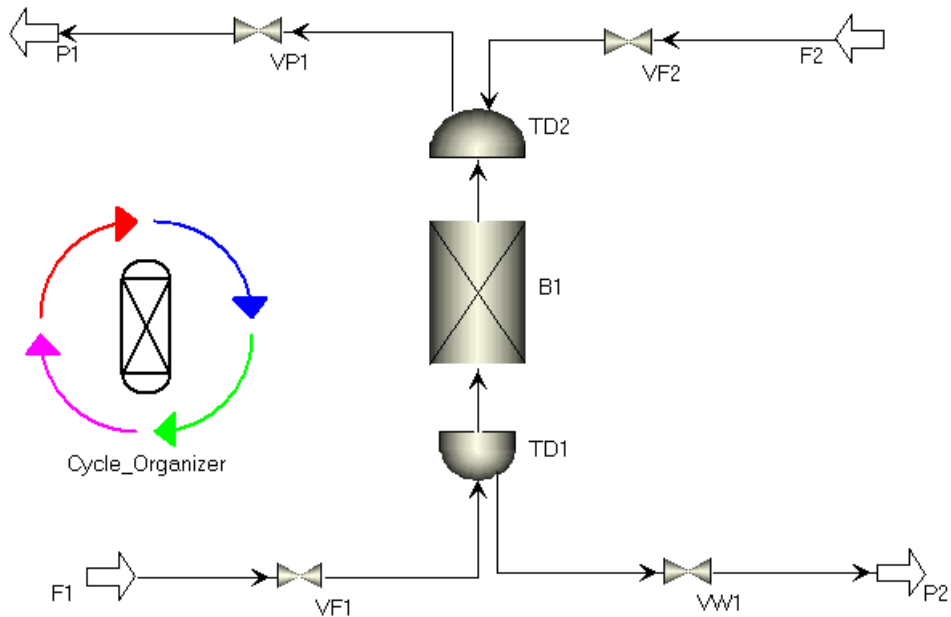


Figura 3.1. - Representação da unidade de TSA no Aspen Adsorption.

1. Iniciar o Aspen Adsorption:

Recorrer à pasta Programas, AspenTech, Process Modeling e selecionar Aspen Adsorption;

2. Adicionar os componentes intervenientes na separação:

Configurar o Aspen Adsorption para usar o Aspen Properties, o qual irá permitir à simulação calcular propriedades físicas importantes com diferentes temperaturas e condições.

Na janela Exploring Simulation selecionar Component Lists; Na janela inferior, Contents of Component Lists, abrir Configure Properties; Selecionar Use Aspen Property system Edit using Aspen Properties; Uma vez no Aspen Properties, adicionar os componentes a usar, sendo estes ar e água (H₂O) através da função Find;

No menu Home- Run clicar em Next; Selecionar Peng Robinson como pacote de propriedades em Base Method; Clicar novamente em Next e selecionar Run Property Analysis / Setup na janela Properties Input complete; Guardar as alterações e fechar o Aspen Properties;

Na janela Contents of Component Lists abrir Default; Selecionar todos os componentes da coluna Available Components e transferi-los para a coluna Components; Clicar em OK;

4. Adicionar a unidade de TSA:

De forma a que os modelos na biblioteca estejam visíveis clicar em Model Libraries na janela View.

No menu Libraries na janela Gas Dynamic clicar e arrastar gas_tank_void para a Process Flowsheet Window.

5. Adicionar os tanques:

No menu Libraries na janela Gas Dynamic clicar e arrastar gas_bed para a Process Flowsheet Window, clicar uma segunda vez para colocar outro tanque.

6. Adicionar as válvulas:

No menu Libraries na janela Gas Dynamic clicar e arrastar gas_valve para a Process Flowsheet Window, repetir o procedimento de forma a ter quatro válvulas como representado na Figura 3.1.

7. Adicionar os componentes de alimentação e produtos

As últimas unidades a adicionar são as “feed” e “product”. Clicar e arrastar gas_feed para a Process Flowsheet Window; Adicionar e repetir com o gas_product. Adicionar dois blocos de alimentação e dois blocos de produto como representado na Figura 3.1.

8. Adicionar as correntes de conexão:

No menu Libraries- Gas: Dynamic na função connection selecionar gas_material_connection e arrastar para a Process Flowsheet Window, repetir o processo de forma a ter as correntes de conexão como representadas na Figura 3.1. De forma a que o processo fique mais legível

clique no botão de rotação no topo da janela do fluxograma que permite os blocos e as correntes de conexão estarem no sentido correto

9. Clean up

De forma a ter um diagrama mais organizado e limpo como representado na Figura 12 deve-se seguir três passos.

- i. Alinhar os blocos selecionando a corrente de conexão entre os dois blocos a alinhar, pressionar ctrl+B para alinhar. Para redesenhar a corrente de conexão de forma a seguir um caminho mais eficiente pressionar ctrl+J. É possível fazer-se isto selecionando todas as correntes de conexão de uma vez pressionando ctrl+A seguido de ctrl+B e ctrl+J.
- ii. Renomear os blocos: clique no bloco, pressione ctrl+m e introduza o nome pretendido.
- iii. Esconder os nomes das correntes de conexão ou blocos sem importância: selecione a corrente de conexão ou bloco e pressione ctrl+h.

10. Especificar o adsorvedor B1

Carregue duas vezes no bloco B1 de forma a abrir o menu “Configure Block/Stream B1”. O adsorvedor deve conter uma camada vertical adsorvente. Escolha 1-D (unidimensional) como as dimensões espaciais e não há nenhum permutador de calor dentro da camada adsorvente.

De seguida, selecione o botão “configure”, já no separador geral escolha o QDS como método descritivo a ser usado com um total de 20 nós.

No separador “Material/Momentum Balance” especifica-se o material, equilíbrios de momento e as propriedades específicas. Como pressuposto do equilíbrio de massa selecione convecção, sendo que ao selecionar “convection only” automaticamente estamos a considerar o coeficiente de dispersão zero no equilíbrio de material. O equilíbrio local é alcançado instantaneamente entre os adsorventes e adsorve-se em cada local axial. É também definido como a camada de adsorção que gere a velocidade e a pressão do gás. Selecione a equação Ergun como “momentum balance assumption”.

No separador “kinetic model” especifica-se as cinéticas dos modelos, tais como as resistências, difusividade e coeficientes de transferência de massa. Selecione a forma sólida

como modelo de filme assumido, na qual a força motriz da transferência de massa é expressa em função da fase sólida. O modelo cinético a selecionar é “Lumped resistance” e o modelo é linear, ou seja, considera-se todas as transferências de massa como apenas um único fator, de forma a uma das resistências não dominar as outras. O coeficiente de transferência de massa é constante. Em “apply cyclic correction” selecionar não.

Escolher como modelo isotérmico freundlich tipo 2 com pressão parcial.

No separador “Energy balance” é determinado como o balanço energético é incorporado no processo. É um processo não isotérmico, sem condução, com capacidades de calor de fases adsorvidas constante, calor de adsorção constante, coeficiente de transferência de calor constante, é adiabático, com uma capacidade de calor de fase sólida constante.

No separador Reactions referir que não existem reações.

Pressionar o botão “specify” e introduzir os valores como indicados na Tabela 3.1.

11. Definir as condições iniciais do adsorvedor B1

Ainda no menu “Configure Block/Stream 1” selecionar o botão “Presets/initials” por forma a definir as condições iniciais, sendo estas: air 0,9692 kmol/kmol , water 0,0308 kmol/kmol. Th temperatura para ambas as fases gasosas e sólidas a 16 °C.

12. Definir os parâmetros de alimentação e produto

Selecionar F1 e escolher o menu “specify”. Colocar os valores como indicados na Tabela 3.2, é considerado um caudal livre, sendo controlado no Ciclo Organizador através da válvula VF1.

Da mesma forma definir os parâmetros dos blocos F2, P1 e P2 como demonstrado na Tabela 3.2.

13. Definir os volumes dos tanques e opções

Carregar duas vezes em TD1, definir como um modelo de pressão reversível, sem termo de compressão e adiabático. Neste processo se deixarmos o volume do tanque com um valor inicial muito pequeno e tentar-se calcular os termos compressivos, obter-se-ia ocasionalmente picos pouco razoáveis de temperatura devido a questões numéricas em

mudanças de etapas. De forma a mitigar-se este fator aumenta-se o volume do tanque ignorando a compressibilidade do gás nos tanques. O mesmo se aplica para o tanque TD2.

14. Determinar as condições iniciais

A separação inicia-se com ar totalmente seco na coluna e nos tanques. Com esse intuito é necessário modificar as condições iniciais. Na coluna B1, entrar no menu “Configure” e selecionar “Presets/Initials” e completar como indicado na Tabela 3.1. Para modificar as condições nos tanques carregar duas vezes no tanque e selecionar o menu “Presets/Initials” e completar como indicado na Tabela 3.1.

15. Criar as etapas no Ciclo Organizador

No ciclo organizador decorre o controlo das válvulas e é possível definir-se as etapas de um processo. São quatro as especificações ativas possíveis para as válvulas no Aspen Adsorption:

- 1) AS=0: a válvula está totalmente fechada;
- 2) AS=1: a válvula está totalmente aberta;
- 3) AS=2: o caudal de gás através da válvula é linearmente dependente da queda de pressão através da válvula;
- 4) AS=3: a válvula tem um caudal fixo.

Para adicionar um Ciclo Organizador selecionar o menu “tools”, depois clicar em “Cycle Organizer”. Depois de adicionado abrir o ciclo e no menu “step” escolher “Control” e especificar as várias etapas como indicadas na Tabela 3.3. De seguida novamente no menu “step” selecionar “manipulated” de forma a se descrever o comportamento das válvulas, para isso clicar com o botão direito do rato e clicar em “add” e em “Variable selector” selecionar a válvula pretendida e selecionar o seu valor de acordo com a legenda acima. Indicar os passos como indicado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Variáveis definidas no Ciclo Organizador.

Adsorção		Desorção		Arrefecimento	
Duração	5 minutos	Duração	10 minutos	Duração	10 minutos
F1	AS = 3	F1	AS = 0	F1	AS = 0
Caudal F1	0,0059288 kmol/s	F2	AS = 3	P1	AS = 0
F2	AS = 0	Caudal F2	0,0059288 kmol/s	TF2	16 °C
P1	AS = 2	P1	AS = 0		
P2	AS = 0	W1	AS = 2		
		Coeficiente da válvula	0,006 kmol/s/bar		
		TF2	140 °C		

Após as etapas do ciclo estarem definidas, seleccionar o menu “Cycle” e seleccionar “Cycle Options” e introduzir um máximo de 2 ciclos.

Para finalizar seleccionar o menu “Cycle” e pressionar “Generate Task”. Voltando à página principal ir ao menu “Flowsheet” e ativar o “Ciclo1” carregando duas vezes neste.

16. Inicializar a Simulação

No centro da barra de ferramentas definir o Run Mode como Initialization; Clicar na função Run adjacente (seta azul). Clicar em OK após a inicialização estar completa.

Nota: Este passo não é estritamente necessário, no entanto, consiste numa boa prática uma vez que permite a utilização, numa fase posterior, da função Rewind

17. Alterar as opções de integração

Seleccionar o botão “Solver Options” na barra de ferramentas em cima para editar as opções de integração. Especificamente para melhorar a velocidade da simulação, queremos aumentar o “Maximum step size” para 10 s.

De seguida seleccionar o botão “Run Options” e alterar as opções de execução de modo que o intervalo de comunicação seja também de 10 s.

18. Correr a Simulação

Antes de correr a simulação, guardar a simulação. Definir o Run Mode como Dynamic e clicar em Run.

19. Observar os resultados:

De forma a ser visível os resultados num formato de gráfico ir ao menu “Flowsheet” e escolher “Add Form”, dar o nome pretendido e seleccionar “Plot”. Irá aparecer um gráfico, arrastar para o eixo dos y os resultados que se pretende observar por exemplo ao longo do tempo.

3.1.2. Metodologia do Cálculo e Análise

A determinação das dimensões das colunas de adsorção, depende da quantidade de adsorvente necessária para a separação da mistura de água e ar, que por sua vez depende das características do material escolhido. De entre a ampla gama de materiais disponíveis, foi considerado o zeólito 13X como adsorvente. A consideração foi feita por se tratar de um material com um elevado calor de adsorção, muito boa adsorção de água e a elevada densidade de armazenamento de energia. (Ozaydin, Kocer, & Hepbasli, 2006)

3.1.2.1. Isotérmica de Adsorção

Uma parte fundamental do dimensionamento de um modelo de adsorção é o estudo do comportamento da interação entre o material adsorvente e as espécies envolvidas, sendo a relação descrita pela isotérmica de adsorção. A isotérmica permite determinar a capacidade de trabalho de um determinado material, que é definida como a quantidade máxima de substância que o adsorvente pode reter num intervalo de valores de pressão. Esse parâmetro é crucial para identificar o potencial adsorvente dos materiais e o seu comportamento na etapa de regeneração.

A capacidade é calculada pela diferença entre a quantidade adsorvida à pressão máxima (de adsorção) e a quantidade adsorvida à pressão mínima (de regeneração):

$$q_w = qP \text{ máx} - qP \text{ min} \quad (3.1)$$

Para determinar a capacidade de trabalho do material proposto, foi necessário formular as isotérmicas de adsorção. O cálculo das diferentes isotérmicas foi realizado para identificar a que apresentava o menor erro, sendo a mais adequada para o sistema em questão. Como se trata de um processo de Adsorção por Variação de Temperatura (TSA), apenas foram consideradas isotérmicas que incluíssem o termo “temperatura”.

Determinação do Modelo Isotérmico e Cálculo do Erro

Para avaliar o modelo isotérmico mais adequado ao sistema Zeólito 13X/H₂O, foram utilizados dados experimentais da adsorção de água a diferentes pressões e temperaturas. O ajuste dos modelos isotérmicos foi realizado com base nos seguintes passos:

1. **Análise dos Dados:** Os dados de pressão (P) e quantidade adsorvida (q) (Son, Richardson, & Cmarik, 2019) foram organizados e analisados. Para cada modelo isotérmico testado, foram aplicados os ajustes de regressão adequados.
2. **Cálculo do Erro Quadrático Médio (MSE):** Após a obtenção dos parâmetros isotérmicos por regressão, foi calculado o erro quadrático médio para cada modelo isotérmico, utilizando a fórmula:

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{experimental} - q_{ajustado})^2}{n} \quad (3.2)$$

3. **Seleção do Modelo:** O modelo isotérmico com menor valor de MSE foi considerado o mais adequado.

A isotérmica de adsorção que apresentou o menor erro foi a Freundlich tipo 2. A equação associada a esta isotérmica é dada por:

$$w_i = IP1 \times e^{\frac{IP3}{T}} \times P^{IP2} \quad (3.3)$$

Os parâmetros isotérmicos determinados foram:

- IP1: $1,14 \times 10^{-6}$
- IP2: 0,0867

- IP3: 2912,167

Para cada modelo isotérmico testado, foram realizados cálculos de erro utilizando o Excel, a fim de identificar o modelo que melhor se ajustava aos dados de adsorção. A Tabela 3.4 resume os valores de erro calculados para cada modelo, demonstrando que o modelo Freundlich tipo 2 apresentou o menor erro, sendo, portanto, o mais adequado para o sistema Zeólito 13X/H₂O.

Tabela 3.4 – Modelos isotérmicos e respectivos erros associados.

Modelo Isotérmico	Erro Quadrático Médio (MSE)
Langmuir 2	0,0016
Langmuir 3	5191,414
Freundlich 2	0,0012
Langmuir-Freundlich	0,028
Henry 2	10484,057
B.E.T	0,0232

3.1.2.2. Ciclo Organizador

Para a simulação do processo TSA, o ciclo organizador foi configurado no software Aspen Adsorption para garantir um ciclo contínuo e eficiente, permitindo a operação cíclica do adsorvente com etapas de adsorção, desorção e arrefecimento. O ciclo foi desenvolvido com o objetivo de maximizar a eficiência do sistema e otimizar a regeneração do adsorvente. O ciclo é constituído por três etapas principais:

1. Etapa de Adsorção

Nesta etapa, o ar que contém água (adsorvato) entra no leito de adsorção, onde se encontra o adsorvente (zeólito 13X). O zeólito 13X possui uma estrutura porosa com uma alta afinidade pelas moléculas de água, permitindo que estas sejam adsorvidas na sua superfície. O processo ocorre sob condições específicas de pressão e temperatura que favorecem a retenção da água nas superfícies do material adsorvente. Os parâmetros operacionais estabelecidos para a etapa de adsorção foram:

- **Temperatura de operação:** Definida em 16 °C;

- **Pressão de operação:** Estabelecida em 10 bar;
- **Tempo de adsorção:** Determinado em 5 minutos.

Durante esta etapa, o fluxo de gás é continuamente monitorizado para avaliar o ponto de saturação do adsorvente e o momento ideal para iniciar a próxima etapa do ciclo.

2. Etapa de Desorção

Após o adsorvente atingir a sua capacidade de saturação, inicia-se a etapa de desorção. A desorção ocorre por meio de um aquecimento. Este aumento de temperatura reduz a afinidade do adsorvente pelo componente, permitindo que o mesmo seja retirado do sistema e o leito seja regenerado para um novo ciclo de adsorção. Os parâmetros desta etapa são:

- **Temperatura de desorção:** A temperatura é aumentada para 140 °C;
- **Pressão de operação:** A pressão é mantida a 10 bar;
- **Tempo de desorção:** Esta etapa tem duração de 10 minutos.

3. Etapa de Arrefecimento

Após a conclusão da etapa de desorção, o leito é submetido a uma etapa de arrefecimento. Nesta fase, a temperatura do adsorvente é reduzida até ao nível operacional de adsorção, preparando-o para o próximo ciclo. Este arrefecimento é essencial para restaurar as condições ideais de adsorção e prolongar a vida útil do material adsorvente. Os parâmetros para a etapa de arrefecimento incluem:

- **Temperatura de operação:** O leito é arrefecido até 16°C, retornando ao valor adequado para a próxima etapa de adsorção.
- **Tempo de arrefecimento:** Estabelecido em 10 minutos, para assegurar que o leito atinja a temperatura ideal de forma homogênea e controlada.

Ao final da etapa de arrefecimento, o ciclo está pronto para reiniciar com uma nova fase de adsorção. O ciclo organizado em três etapas foi projetado para otimizar o uso do adsorvente e garantir a máxima eficiência do sistema TSA.

3.2. Apresentação e análise de resultados

3.2.1. Perfis de Concentração ao Longo do Tempo

Os perfis de concentração ao longo do tempo fornecem uma visão detalhada do comportamento do leito adsorvente durante as etapas de adsorção e desorção. Durante o processo de adsorção, observou-se um aumento gradual na concentração da água na saída P1, refletindo a saturação progressiva do leito adsorvente. Inicialmente, o leito demonstra uma elevada eficiência de adsorção, com concentrações de saída muito baixas. A concentração de água na saída começa a aumentar de forma perceptível após os primeiros minutos de operação, atingindo o seu ponto de saturação por volta de 300 segundos, quando a concentração de água atinge valores próximos a 0,00899 kmol/kmol.

Após o ponto de saturação, inicia a fase de desorção (ou regeneração). Durante a regeneração, o material adsorvente é submetido a condições que favorecem a libertação da água previamente adsorvida. Como resultado, a concentração de água na saída começa a diminuir. A queda da concentração é acentuada até estabilizar a valores muito próximos de zero. Isso indica que o processo de desorção foi eficiente e que o material adsorvente foi praticamente regenerado, pronto para um novo ciclo de adsorção.

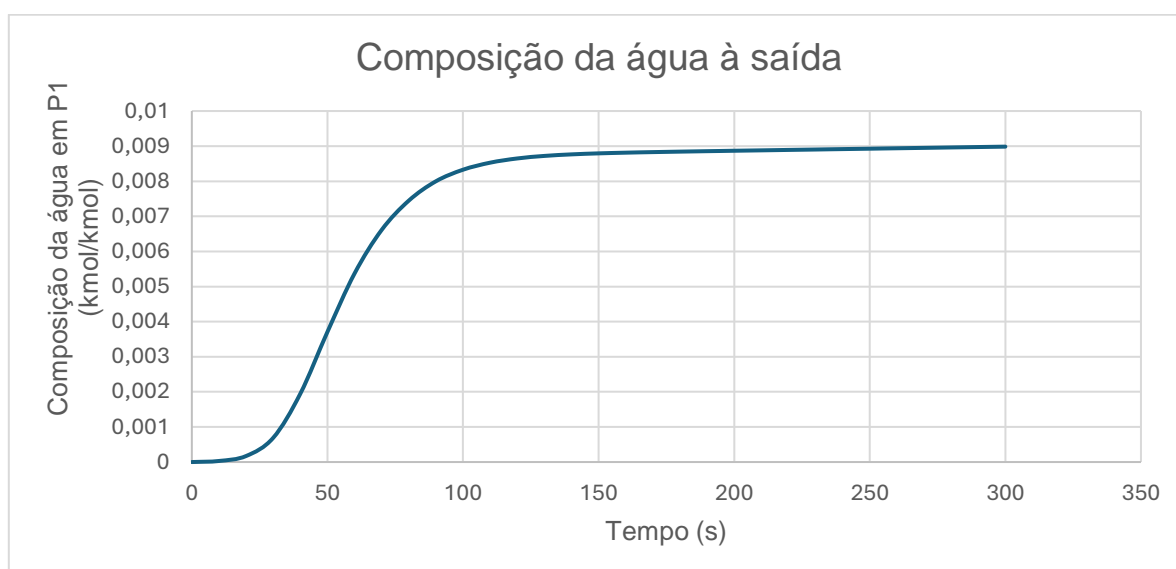


Figura 3.2 – Composição da água na saída (P1).

O comportamento observado durante a regeneração demonstra a eficácia do processo de desorção. A regeneração não apenas restabelece a capacidade de adsorção do material, mas também melhora a eficiência do processo, permitindo que o adsorvente seja reutilizado sem perda significativa de desempenho.

Os dados experimentais indicam que, para o zeólito 13X, o ponto de saturação ocorre cerca de 300 segundos após o início da operação, momento em que a concentração de água na saída atinge 0,00899 kmol/kmol. Após a transição para a fase de desorção, a concentração de água diminui gradualmente, retornando a valores praticamente nulos ao final do ciclo de regeneração.

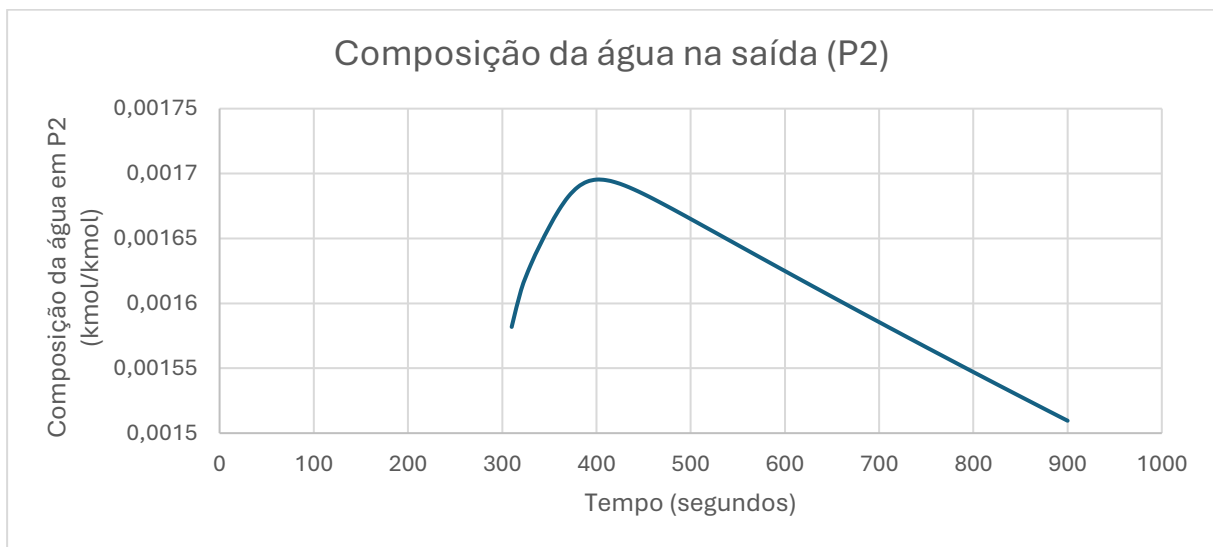


Figura 3.3 - Concentração da água na saída (P2).

Estes resultados são fundamentais para a otimização do processo de adsorção e desorção, permitindo o cálculo da capacidade de trabalho do adsorvente e a definição do tempo ideal de ciclo operacional. A análise dos perfis de concentração também oferece informações relevantes para a avaliação da eficiência energética do sistema.

3.2.2. Perfis de Temperatura ao Longo do Leito

Os perfis de temperatura ao longo do tempo fornecem informações cruciais sobre o comportamento térmico do sistema durante as fases de adsorção, desorção e arrefecimento. Durante o processo de adsorção, que ocorre ao longo de 300 segundos, observa-se um aumento gradual da temperatura no leito. Este comportamento reflete a liberação de calor

associada ao processo exotérmico de captura de moléculas de água pela superfície do adsorvente. Inicialmente, o leito apresenta uma elevada eficiência de adsorção, com variações mínimas de temperatura. No entanto, à medida que o processo se aproxima da saturação, a temperatura do leito aumenta de forma mais acentuada.

O aumento de temperatura atinge o seu ponto máximo ao final da fase de adsorção, marcando o momento em que o adsorvente atinge a sua capacidade máxima de adsorção. Este pico térmico destaca a intensidade do calor libertado durante a etapa mais ativa do processo.

Após o processo de adsorção, inicia-se a fase de desorção (ou regeneração), com duração de 600 segundos. Durante esta etapa, o material adsorvente é submetido a condições que favorecem a libertação das moléculas de água adsorvidas. A temperatura do leito aumenta inicialmente e depois começa a estabilizar-se, indicando a eficiência do processo de regeneração.

Após a conclusão da desorção, o sistema entra na fase de arrefecimento, que se estende por 600 segundos adicionais. Durante este período, a temperatura do leito estabiliza em valores próximos à temperatura inicial do sistema, completando assim o ciclo térmico. Este comportamento evidencia que o material adsorvente foi regenerado com sucesso e encontra-se pronto para um novo ciclo de adsorção.

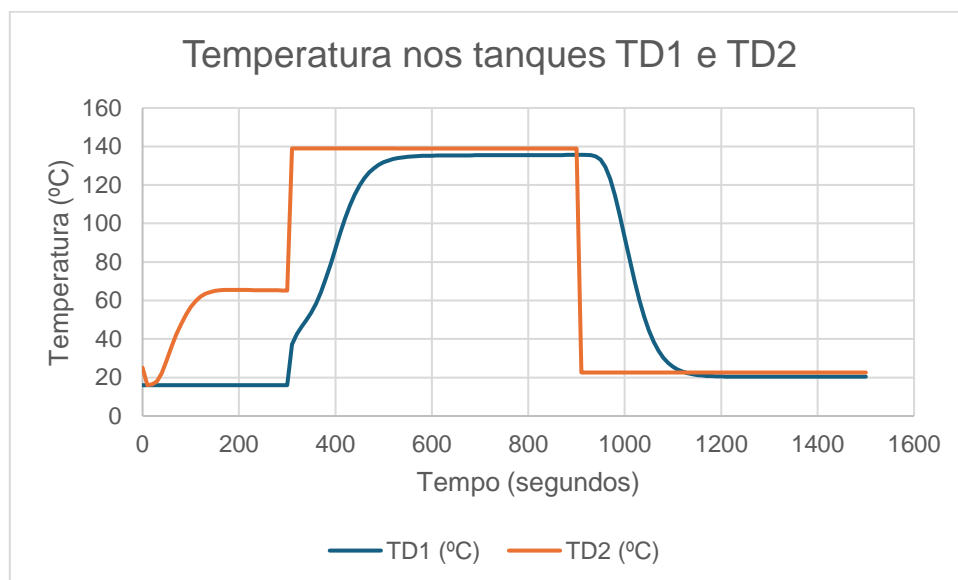


Figura 3.4 – Temperatura nos tanques TD1 e TD2 ao longo do tempo de um ciclo.

Os perfis de temperatura obtidos para os tanques 1 e 2 demonstram comportamentos térmicos consistentes com as etapas de adsorção, desorção e arrefecimento. A análise das

duas entradas de gás, uma a 16 °C durante a adsorção e outra a 140 °C durante a desorção, destaca a importância do controlo das condições térmicas para a eficiência do processo.

3.3.3. Perfis de Pressão no Sistema

O comportamento da pressão durante o processo de Temperature Swing Adsorption (TSA) foi analisado considerando as três fases principais do ciclo: adsorção, desorção e arrefecimento.

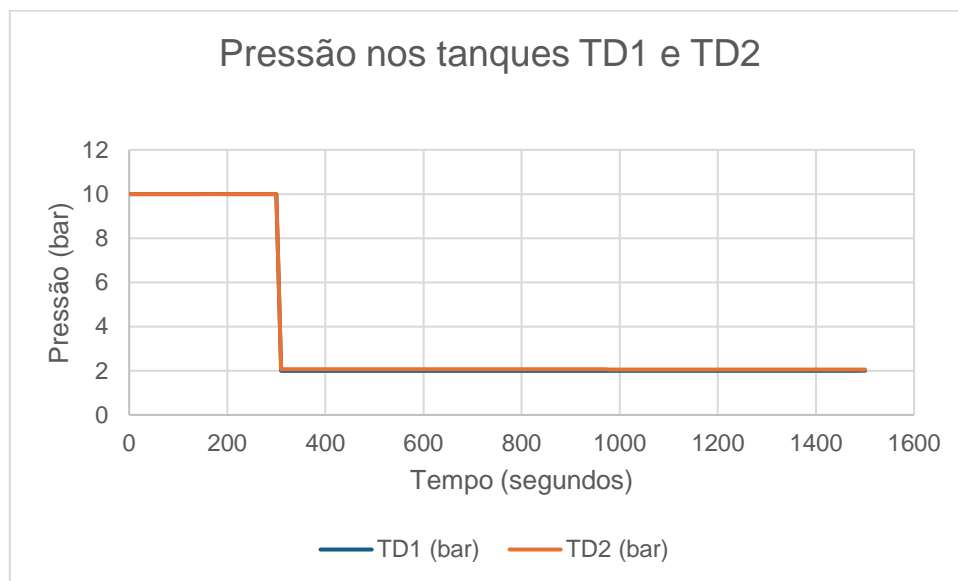


Figura 3.5 - Pressão nos tanques TD1 e TD2 ao longo do tempo de um ciclo.

Durante a fase de adsorção, que se estendeu por 300 segundos, a pressão no sistema manteve-se relativamente constante, o que é esperado, dado que o adsorvente está a adsorver a água, sem causar grandes alterações no volume do sistema. No entanto, é possível observar que a pressão apresenta uma queda acentuada ao longo do tempo. Este comportamento pode ser explicado pelo processo gradual de saturação do adsorvente. À medida que o adsorvente vai sendo saturado, a taxa de captura de moléculas diminui, e o sistema pode alcançar um equilíbrio onde as variações de pressão se tornam mínimas.

Uma leve queda na pressão pode ser associada ao aumento da densidade do fluido adsorvido, que tende a reduzir o volume efetivo ocupado pelo gás. Pequenas flutuações podem ainda ser atribuídas a variações no fluxo de alimentação ou à presença de instabilidades no sistema de controlo da pressão.

Após a adsorção, a fase de desorção é iniciada com um aumento da temperatura, com a intenção de libertar as moléculas adsorvidas. Durante essa fase de desorção, que durou 600 segundos, observa-se que a pressão não teve um aumento. Este aumento seria esperado, já que o aquecimento do gás resulta num maior movimento molecular e, conseqüentemente, no aumento da pressão, enquanto o adsorvente liberta as moléculas armazenadas.

Esta ausência do aumento de pressão pode indicar que o aquecimento do sistema não foi suficientemente homogêneo ou que o adsorvente teve dificuldades em libertar completamente as moléculas adsorvidas. A variação na pressão pode também ser influenciada pela capacidade de desorção do adsorvente e pela eficiência do sistema de aquecimento. Em alguns casos, variações na pressão podem ocorrer devido a diferenças de temperatura entre as camadas do adsorvente, o que pode resultar numa desorção não uniforme.

A fase de arrefecimento, que visa reduzir a temperatura do sistema para retornar às condições iniciais e permitir a repetição do ciclo, resultou numa diminuição gradual da pressão. Este comportamento é esperado, uma vez que a redução da temperatura provoca a contração do gás e a sua reabsorção pelo adsorvente ou pela diminuição do volume ocupado pelo gás.

No entanto, se a diminuição da pressão for muito lenta ou irregular, pode indicar que o processo de arrefecimento não está a ocorrer de forma eficiente. Pode ocorrer devido a uma falha no sistema de controlo térmico ou à incapacidade do sistema de dissipar calor de forma uniforme.

Com base nos dados obtidos, a pressão ao longo do ciclo TSA não seguiu o comportamento esperado nas três fases de adsorção, desorção e arrefecimento. Durante a adsorção, a pressão apresentou uma leve estabilização, indicando uma saturação gradual do adsorvente. No entanto, na desorção a pressão não aumentou de forma acentuada, não indicando uma desorção eficiente. Por fim, durante o arrefecimento, a pressão diminuiu gradualmente, conforme esperado.

3.3.4. Capacidade de Trabalho do Adsorvente

A capacidade de trabalho do adsorvente é um parâmetro fundamental para avaliar a eficiência do processo de Temperature Swing Adsorption (TSA). Este parâmetro reflete a quantidade de adsorvato que o adsorvente é capaz de capturar e posteriormente libertar durante os ciclos de operação de adsorção/desorção. A capacidade de trabalho (q_{trabalho}) é calculada pela diferença entre a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máximo}}$) e a quantidade residual de adsorvato (q_{residual}) que permanece no adsorvente após a fase de desorção.

A capacidade de trabalho é dada por:

$$q_{\text{trabalho}} = q_{\text{máximo}} - q_{\text{residual}} \quad (3.3)$$

Durante a fase de adsorção, o adsorvente captura o adsorvato até atingir um ponto de saturação, ou seja, a capacidade máxima de adsorção. Para determinar este valor, foram utilizados os dados experimentais de concentração de entrada e concentração de saída durante o processo de adsorção. A equação utilizada para o cálculo de $q_{\text{máximo}}$ foi a seguinte:

$$q_{\text{máximo}} = \int_0^{t_{\text{ads}}} (C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}}(t)) \cdot Q \, dt \quad (3.4)$$

Onde:

- C_{entrada} é a concentração de adsorvato na entrada.
- $C_{\text{saída}}(t)$ é a concentração de adsorvato na saída a cada instante t .
- Q é o fluxo volumétrico.
- t_{ads} é o tempo total da fase de adsorção.

Após o processo de adsorção, o sistema passa pela fase de desorção, onde o adsorvato é libertado do adsorvente. No entanto, nem toda a quantidade de adsorvato capturada durante a adsorção é desorvida com sucesso. A quantidade residual de adsorvato que permanece no adsorvente após a desorção é dada pela seguinte equação:

$$q_{\text{residual}} = \int_0^{t_{\text{des}}} C_{\text{saída}}(t) \cdot Q \, dt \quad (3.5)$$

Onde:

- $C_{\text{saída}}(t)$ é a concentração de adsorvato na saída durante a fase de desorção.
- t_{des} é o tempo total da fase de desorção.

A capacidade de trabalho do adsorvente é determinada pela diferença entre a capacidade máxima de adsorção e a quantidade residual de adsorvato após a desorção. Esta quantidade reflete a eficiência do processo de regeneração do adsorvente.

A equação para q_{trabalho} é:

$$q_{\text{trabalho}} = q_{\text{máximo}} - q_{\text{residual}} \quad (3.6)$$

Com base nos dados experimentais, os valores calculados para a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máximo}}$), a quantidade residual de adsorvato (q_{residual}) e a capacidade de trabalho (q_{trabalho}) foram os seguintes:

Tabela 3.5 – Parâmetros calculados para a capacidade de trabalho do adsorvente.

Parâmetro	Valor
$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	0,0420
q_{residual} (kmol)	0,0057
q_{trabalho} (kmol)	0,0364
Eficiência do Processo (%)	86,47

Os resultados obtidos indicam que o processo foi capaz de regenerar aproximadamente 86,47 % do adsorvato capturado durante a adsorção. Apesar de não alcançar a regeneração completa, esta eficiência é considerada satisfatória para sistemas de Temperature Swing Adsorption (TSA) que utilizam o zeólito 13X como adsorvente.

Os resultados indicam que a capacidade máxima de adsorção foi de 0,0420 kmol, a quantidade residual após a desorção foi de 0,0057 kmol, e a capacidade de trabalho foi de 0,0364 kmol.

Estes valores demonstram que o processo de adsorção foi eficaz em capturar uma quantidade significativa de água, enquanto a desorção conseguiu regenerar uma fração considerável do adsorvato, embora tenha deixado uma pequena quantidade residual no zeólito. Apesar de uma regeneração eficiente, o sistema apresenta margem para otimização.

4. Otimização do Processo

O processo de Temperature Swing Adsorption (TSA) com o par adsorvente/adsorvato zeólito 13X/água apresenta oportunidades significativas de otimização para maximizar a eficiência da captura e regeneração do adsorvato, reduzir custos operacionais e prolongar a vida útil do adsorvente. As estratégias de otimização implementadas foram divididas em categorias principais descritas a seguir.

4.1. Otimização da Temperatura de Operação

4.1.1. Otimização da temperatura de adsorção

A temperatura é um dos parâmetros críticos no desempenho do processo de adsorção e desorção no sistema TSA (Temperature Swing Adsorption). A otimização da temperatura permite maximizar a capacidade de trabalho do adsorvente que é refletida na eficiência do processo. Neste trabalho, diferentes temperaturas de alimentação foram avaliadas para determinar o seu impacto sobre a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máximo}}$), a quantidade residual (q_{residual}) e a capacidade de trabalho (q_{trabalho}).

A temperatura da alimentação foi ajustada em F1 para cinco valores distintos: 10°C, 16°C, 20°C, 30°C e 40°C. Para cada valor de temperatura, foram realizadas simulações com os dados experimentais do sistema TSA com o zeólito 13X como adsorvente. Os parâmetros $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} foram calculados conforme detalhado nos anexos, permitindo uma avaliação quantitativa do impacto da temperatura.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros calculados para o estudo da temperatura de adsorção.

Temperatura (°C)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
10	0,0443	0,0060	0,0383	86,48
16	0,0420	0,0057	0,0364	86,47
20	0,0405	0,0055	0,0350	86,46
30	0,0365	0,0049	0,0315	86,44
40	0,0323	0,0044	0,0279	86,43

Os resultados indicam que a temperatura da alimentação em F1 exerce uma influência significativa sobre a capacidade de trabalho do adsorvente. A redução da temperatura resultou em valores mais elevados de $q_{\text{máximo}}$ e de q_{trabalho} , indicando um aumento na quantidade de adsorvato capturado e disponível para libertação durante a desorção. Por outro lado, o aumento da temperatura causou uma diminuição nestes parâmetros, uma vez que as condições de adsorção tornam-se menos favoráveis devido à redução da afinidade do adsorvato pelo zeólito 13X a temperaturas mais elevadas.

A maior capacidade de trabalho ($q_{\text{trabalho}} = 0,0383 \text{ kmol}$) foi observada a uma temperatura de 10°C .

Com base nos resultados, temperaturas mais baixas na alimentação em F1 apresentam melhores resultados para maximizar a capacidade de trabalho do adsorvente. No entanto, é importante destacar que a eficiência do adsorvente manteve-se elevada em todas as condições analisadas, variando entre 86,43% e 86,48%. Isto indica que, mesmo a temperaturas mais elevadas, o sistema foi capaz de aproveitar a maior parte da capacidade do zeólito 13X, o que evidencia a robustez do material no processo TSA.

Este comportamento sugere que a diminuição de q_{trabalho} a temperaturas mais elevadas não está relacionada com uma subutilização do adsorvente, mas sim à redução da afinidade do adsorvato pelo material em condições térmicas menos favoráveis. Por outro lado, temperaturas mais baixas, apesar de oferecerem melhor desempenho, podem implicar custos energéticos adicionais para a refrigeração de F1, o que precisa ser considerado na análise global da viabilidade.

Assim, a escolha da temperatura ideal deve equilibrar a maximização da capacidade de trabalho e a eficiência energética do processo. Nesse sentido, optou-se por uma temperatura de 16°C , a qual apresenta ser uma solução mais viável, considerando o equilíbrio entre eficiência do processo e custos operacionais.

4.1.2. Otimização da temperatura na desorção

O presente estudo teve como objetivo a otimização da temperatura de desorção na entrada de alimentação F2, com o intuito de identificar a temperatura ideal que maximizasse a eficiência do processo. Inicialmente, esperava-se que uma temperatura mais elevada de desorção resultasse num melhor desempenho, já que temperaturas elevadas geralmente favorecem a libertação do adsorvato da superfície do adsorvente. No entanto, ao realizar as

simulações observou-se que, em condições de F2 (alimentação na desorção) com F1 (alimentação na adsorção) fechado, os resultados foram contraintuitivos. Especificamente, observou-se que o melhor desempenho ocorreu a 0°C, o que indicava uma possível ineficiência do processo a temperaturas mais altas de F2. Este resultado sugeriu que a interação entre os caudais de F1 e F2 poderia ser mais complexa do que o esperado e exigia um estudo mais aprofundado.

Tabela 4.2 Variação de $q_{trabalho}$ com a temperatura de desorção (F2)

Temperatura (°C)	$q_{máximo}$ (kmol)	$q_{residual}$ (kmol)	$q_{trabalho}$ (kmol)	Eficiência do processo (%)
140	0,0421	0,0057	0,0364	86,47
120	0,0421	0,0057	0,0364	86,47
130	0,0421	0,0057	0,0364	86,48
110	0,0421	0,0057	0,0364	86,53
30	0,0421	0,0047	0,0374	88,94
40	0,0421	0,0050	0,0370	88,04
0	0,0417	0,0017	0,0400	95,93

Considerando os resultados obtidos, a estratégia foi revista para permitir a abertura do caudal de alimentação F1, com o intuito de otimizar a interação entre F1 (alimentação para adsorção) e F2 (entrada de gás quente para a desorção). Esta alteração visou investigar como a modulação do caudal de F1 poderia influenciar a eficiência do processo de desorção. No decorrer do estudo, foi realizado um ajuste progressivo no caudal de F1, variando de 10% até 100% do caudal de F2 (0,005929 kmol/s) com um caudal fixo ($AS=3$), com o objetivo de avaliar o impacto do aumento do fluxo de alimentação sobre o desempenho do processo de desorção.

Tabela 4.3 - Resultados para variação do caudal de F1 a 140°C de desorção (F2).

Caudal F1 (kmol/s)	T F1 (°C)	T F2 (°C)	$q_{máximo}$ (kmol)	$q_{residual}$ (kmol)	$q_{trabalho}$ (kmol)	Eficiência do processo (%)
0,000593	140	140	0,0421	0,0057	0,0364	86,47
0,000889	140	140	0,0421	0,0057	0,0364	86,53
0,001186	140	140	0,0421	0,0057	0,0364	86,47
0,002964	140	140	0,0421	0,0057	0,0364	86,49
0,005929	140	140	0,0421	0,0057	0,0364	86,51

Como demonstrado na Tabela 4.3, ao abrir o fluxo de F1 e variar o seu caudal, os melhores resultados de eficiência foram obtidos quando o caudal de F1 foi ajustado para 15% do caudal

de F2. Esta configuração apresentou os melhores resultados em termos de quantidade instantânea de adsorvato ($q_{\text{máximo}}$) e eficiência do processo, o que indica que fluxos moderados, nem muito baixos nem excessivamente altos são mais eficazes.

De seguida, para investigar o impacto da temperatura de desorção, foi realizada uma nova série de testes com F1 ajustado para o valor ótimo (0,005929 kmol/s), variando a temperatura de desorção F2 entre 120°C, 130°C, 140 °C e 150°C. A Tabela 4.4 demonstra a variação de q_{trabalho} com a temperatura de desorção (F2) para o fluxo de alimentação F1 ajustado.

Tabela 4.4 - Resultados para um caudal de F1 a 15% a diferentes temperaturas de F2.

Caudal F1 (kmol)	T F1 (°C)	T F2 (°C)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
0,000889	120	140	0,0420	0,0057	0,0364	86,53
0,000889	130	140	0,0420	0,0057	0,0364	86,53
0,000889	140	140	0,0420	0,0057	0,0364	86,53
0,000889	150	140	0,0420	0,0026	0,0394	93,8

Como ilustrado na Tabela 4.4, a melhor eficiência foi alcançada a 150°C, confirmando a tendência de que temperaturas mais altas favorecem a desorção, mas somente quando o fluxo de alimentação F1 é otimizado. Este resultado confirma que a interação entre os fluxos F1 e F2 deve ser cuidadosamente ajustada para maximizar a eficiência do processo de desorção.

Para uma análise mais detalhada, foi também realizado uma simulação com a variação do valor de $AS=2$. Com esse ajuste, as condições de desorção mostraram ser ligeiramente menos eficientes do que com $AS=3$, com uma pequena redução na quantidade de adsorvato recuperado, mas mantendo a eficiência a níveis próximos aos observados em outras condições de F1 aberto.

Tabela 4.5 Resultados com F1 aberto ($AS=2$).

F1	T F1 (°C)	T F2 (°C)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
AS = 2	150	140	0,0420	0,0063	0,0357	84,93

Na Tabela 4.5, observa-se que, ao diminuir o fluxo de F1 ($AS=2$), os resultados de eficiência não foram tão favoráveis quanto com $AS=3$, com uma leve diminuição na quantidade de adsorvato recuperado. No entanto, mesmo com o fluxo reduzido, a eficiência permaneceu

bastante alta, indicando que a abertura do F1 oferece uma flexibilidade significativa para o processo.

Desta forma, optou-se por uma temperatura de F1 de 150 °C e de F2 de 140 °C na fase de desorção, com o caudal de F1 fixo a 15% (0,000889 kmol/s) do caudal de F2.

4.2. Otimização da pressão

4.2.1. Otimização da pressão em F1

Nos testes anteriores, o sistema foi avaliado com F1 aberto na etapa de desorção, o que resultou numa maior eficiência do processo quando comparado ao cenário em que F1 estava fechado. Para esta etapa, manteve-se F1 aberto durante a desorção, a fim de explorar como diferentes pressões de alimentação poderiam influenciar os principais parâmetros do processo.

As simulações foram realizadas variando a pressão de entrada em F1, considerando os valores de 5, 10 e 15 bar. A pressão em F2 permaneceu constante a 10 bar durante todos os testes. O $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} foram determinados para cada condição experimental, enquanto a eficiência foi calculada com base na relação entre q_{trabalho} e $q_{\text{máximo}}$. As condições térmicas foram mantidas constantes, com a temperatura de entrada de F1 na adsorção a 16 °C e na desorção F1 com uma temperatura de 150 °C e F2 com uma temperatura de 140 °C.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultados da Variação da Pressão em F1.

PF1 (bar)	PF2 (bar)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	Q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do Processo (%)
5	10	0,0548	$2,770 \times 10^{-10}$	0,0548	99,99
10	10	0,0420	0,0026	0,0394	93,80
15	10	0,0427	0,0058	0,0369	86,47

Análise dos Resultados

1. Pressão de F1 a 5 bar:

- Observou-se um $q_{residual}$ praticamente nulo, indicando elevada regeneração do adsorvente.
- A eficiência foi extremamente alta (99,99%), o que sugere um comportamento ideal.
- Estes resultados levantam a necessidade de verificar a coerência das condições de fluxo e a compatibilidade com limites reais do sistema.

2. Pressão de F1 a 10 bar:

- Os resultados mostraram ser mais consistentes, com um $q_{trabalho}$ reduzido, mas ainda com uma eficiência elevada (93,80%).
- Este ponto pode ser considerado como uma referência para operação, pois reflete um equilíbrio razoável entre regeneração e eficiência.

3. Pressão de F1 a 15 bar:

- Um aumento no $q_{residual}$ foi registrado, indicando que o adsorvente reteve mais material, reduzindo a regeneração.
- A eficiência caiu para 86,47%, devido ao maior volume de adsorvato não libertado durante a desorção.

Os resultados indicam que a pressão em F1 tem um impacto direto na eficiência do processo e na regeneração do adsorvente. A pressão de 5 bar apresenta resultados elevados, mas pode refletir um comportamento fora dos limites físicos do sistema. Já as pressões de 10 e 15 bar oferecem uma visão mais realista, sendo que 10 bar aparenta ser um ponto de referência adequado.

4.2.2. Otimização da pressão em F2

O desempenho do processo de desorção em sistemas de adsorção é influenciado por uma série de variáveis operacionais, entre as quais a pressão do gás quente de entrada (F2). Este gás é responsável por fornecer a energia térmica necessária para a regeneração do adsorvente, superando as forças de interação entre os compostos adsorvidos e o leito adsorvente. Assim, a pressão em F2 afeta diretamente a eficiência do processo, o $q_{trabalho}$ e o $q_{residual}$.

Em estudos anteriores, verificou-se que a pressão em F1, responsável pela alimentação no processo de adsorção, impacta significativamente a capacidade do sistema em adsorver e desorver compostos. Com base nestes resultados, pretendeu-se explorar como a variação da pressão em F2 influencia o processo de desorção. Este estudo é essencial para entender as interações entre os parâmetros de pressão e os resultados do processo, além de auxiliar na definição de condições ideais de operação.

Foram definidos diferentes valores de pressão em F2 (5, 10 e 15 bar), mantendo-se a pressão em F1 fixa no valor ideal identificado anteriormente (10 bar). Além disso, as condições de temperatura em F1 e F2 foram mantidas constantes. No processo de adsorção F1 a 16 °C e no processo de desorção F1 e F2 a 150 °C e 140 °C, respetivamente, conforme determinado nos estudos prévios. Analisaram-se parâmetros como $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} , q_{trabalho} e a eficiência do processo, permitindo avaliar a influência da pressão de F2 sobre a eficiência e a eficácia da desorção.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para os diferentes valores de pressão de F2.

Tabela 4.7 – Parâmetros calculados com a variação da pressão em F2.

PF1 (bar)	PF2 (bar)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do Processo (%)
10	5	0,0420	0,0057	0,0364	86,47
10	10	0,0420	0,0026	0,0394	93,80
10	15	0,0420	0,0057	0,0364	86,47

Análise dos Resultados:

- $q_{\text{máximo}}$: Observou-se que o $q_{\text{máximo}}$ permaneceu praticamente constante para todas as pressões de F2, indicando que a quantidade total de adsorvato disponível para desorção não foi afetada pela variação da pressão de F2.
- q_{residual} : A pressão de 10 bar em F2 foi a que proporcionou o menor valor de q_{residual} (0,0026 kmol), o que indica uma maior eficiência na remoção do adsorvato do zeólito 13x. Por outro lado, as pressões de 5 bar e 15 bar apresentaram valores maiores para q_{residual} , sugerindo uma menor eficácia na desorção do adsorvato nessas condições. Isto implica que, a pressões muito baixas ou muito altas, o processo de desorção torna-se menos eficiente, não conseguindo libertar todo o adsorvato do material.

- **qtrabalho:** O **qtrabalho**, que representa a quantidade de adsorvato removida efetivamente durante o processo de desorção, teve melhores resultados para a pressão de 10 bar (0,0394 kmol). Em comparação, as pressões de 5 bar e 15 bar resultaram em valores inferiores de **qtrabalho**, reforçando a ideia de que a pressão ótima para desorção foi de 10 bar.
- **Eficiência do Processo:** A eficiência do processo foi maior para a pressão de 10 bar, com um valor de 93,8%. Este valor foi significativamente superior às pressões de 5 bar (86,47%) e 15 bar (86,47%), demonstrando que a pressão de 10 bar oferece o melhor desempenho entre a remoção do adsorvato e o consumo de energia.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a pressão de 10 bar na entrada de desorção (F2) foi a mais eficiente para o processo de desorção. Esta pressão proporcionou o menor **qresidual**, o maior **qtrabalho** e a maior eficiência do processo. Em contrapartida, pressões de 5 bar e 15 bar resultaram numa menor eficiência e maior **qresidual**, indicando que estes valores de pressão não são ideais para otimizar a desorção no sistema estudado.

A partir dos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que:

- A pressão em F1 deve ser mantida a 10 bar durante a adsorção para garantir um bom desempenho.
- A pressão em F2 deve ser mantida a 10 bar durante a desorção, para obter os melhores resultados de desorção.
- A interação entre os fluxos de F1 e F2, especialmente com o fluxo de F1 aberto durante a desorção, é essencial para maximizar a eficiência do processo.

4.3. Otimização do fluxo de alimentação em F1 e F2

4.3.1. Otimização do fluxo de alimentação em F1

Após a análise e otimização dos parâmetros de temperatura e pressão no sistema, avaliou-se os caudais de alimentação.

Nesta etapa, avaliou-se o impacto de diferentes valores de caudal na entrada F1 sobre os principais parâmetros do processo de adsorção e desorção. O objetivo foi identificar uma configuração que otimizasse **qtrabalho** e a eficiência do processo, garantindo um bom desempenho do sistema.

Foram testados valores reduzidos de caudal em F1 (50%, 70% e 90% do valor de referência), enquanto o caudal em F2 permaneceu constante. Os parâmetros analisados incluem $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} , q_{trabalho} e a eficiência do processo. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados da Variação do Caudal em F1.

Caudal F1 (kmol/s)	Caudal F2 (kmol/s)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
0,005929	0,005929	0,0420	0,0026	0,0394	93,80
0,002964	0,005929	0,0248	0,0034	0,0215	86,49
0,004150	0,005929	0,0323	0,0044	0,0279	86,48
0,005336	0,005929	0,0389	0,0053	0,0337	86,47

Caudal de Referência (0,005929 kmol/s):

- Este valor apresentou o melhor desempenho com q_{trabalho} de 0,0394 kmol e eficiência de 93,80%.
- O q_{residual} foi baixo (0,0026 kmol), indicando uma boa regeneração do adsorvente.

Caudal Reduzido a 50% (0,002964 kmol/s):

- Reduzir o caudal resultou num menor $q_{\text{máximo}}$ (0,02484) e q_{trabalho} (0,0215), com eficiência inferior (86,49%).
- A redução significativa do $q_{\text{máximo}}$ sugere que o menor fluxo em F1 pode ter limitado a capacidade de adsorção.

Caudal Reduzido a 70% e 90%:

- Os resultados mostraram uma recuperação parcial do desempenho conforme o caudal aumentava (0,0323 kmol e 0,0389 kmol de $q_{\text{máximo}}$, respetivamente).
- No entanto, o q_{residual} também aumentou, indicando menor eficiência de desorção.

Caudais Maiores (não testados):

- Foi observado que tentativas de simulação com caudais superiores ao valor de referência geraram erros de integração no software Aspen Adsorption, impossibilitando a análise a valores superiores.

Os resultados indicam que o valor de referência do caudal em F1 (0,005929 kmol/s) apresentou o melhor equilíbrio entre $q_{\text{máximo}}$, q_{trabalho} e eficiência do processo.

4.3.2. Otimização do fluxo de alimentação em F2

Nas etapas anteriores foi determinado que, durante a adsorção, manter o caudal de F1 aberto a 15% do valor do caudal de F2 resulta numa operação mais eficiente, favorecendo a regeneração do adsorvente e a remoção eficaz do adsorvato. Este resultado baseou-se em estudos prévios de temperatura e pressão que sugeriram que a abertura parcial de F1 contribui para uma maior estabilidade do sistema.

Com base nestes resultados, esta etapa consistiu em avaliar o impacto da variação do caudal em F2 na eficiência do processo de desorção, mantendo a relação proporcional entre F1 e F2. Para isso, o caudal de F2 foi modificado, desde valores menores (reduções de até 90%) até valores maiores (aumentos de até 50%). Para cada valor de F2, o caudal correspondente de F1 foi ajustado proporcionalmente, seguindo a relação $F1 = 15\% \cdot F2$

Os valores utilizados neste estudo foram definidos como apresentado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Variação do caudal de F2 e o caudal de F1 correspondente.

F1 (kmol/s)	F2 (kmol/s)
0,000800	0,005336
0,000623	0,004150
0,000445	0,002964
0,000978	0,006522
0,001067	0,007115
0,001334	0,008893

Esta abordagem permitiu avaliar os efeitos da variação de F2 no desempenho do processo, especialmente em parâmetros como $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} , q_{trabalho} e eficiência do processo. Além disso, com esta análise pretendeu-se verificar se o ajuste do caudal de F1 proporcional a F2 mantém a consistência dos resultados ou se a relação deve ser ajustada.

Por fim, os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos anteriormente de caudal, pressão e temperatura, consolidando uma visão abrangente sobre as condições ótimas de operação do sistema. Este estudo é essencial para garantir o equilíbrio entre a eficiência energética e a eficácia na remoção do adsorbato, promovendo um processo mais sustentável e eficiente.

Erros de integração no software limitaram a análise para caudais significativamente maiores de F2 (20%, 50% e 100% superiores ao valor padrão).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros calculados com a variação do caudal de F2.

Variação F2	Caudal F1 (kmol/s)	Caudal F2 (kmol/s)	q _{máximo} (kmol)	q _{residual} (kmol)	q _{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
90% menor	0,000800	0,005336	0,0420	0,0056	0,0365	86,71
70% menor	0,000623	0,004150	0,0420	0,0056	0,0364	86,56
10% maior	0,000978	0,006527	0,0420	0,0057	0,0364	86,45
Padrão	0,005929	0,005929	0,0420	0,0026	0,0394	93,80

Análise dos Resultados

1. Variação nos Parâmetros do Processo:

- O q_{máximo} permaneceu constante para os diferentes valores de F2, variando em torno de 0,0420 kmol. Este comportamento sugere que o caudal de F2, na faixa analisada, não alterou significativamente a quantidade total de adsorbato disponível para desorção no leito de zeólito 13X.
- O q_{residual}, que representa a quantidade de adsorbato que permanece no leito após a desorção, aumentou ligeiramente com o aumento do caudal de F2. Para o caudal padrão, q_{residual} foi de 0,0026 kmol, enquanto para um aumento de 10%, chegou a 0,0057 kmol. Este comportamento pode estar relacionado com uma menor eficiência de transferência de massa. (Barrer et al. (1953))
- O q_{trabalho}, que representa a quantidade efetivamente desorvida obteve o valor máximo de 0,0394 kmol para o valor padrão de caudal de F2.

2. Eficiência do Processo:

- A eficiência do processo apresentou uma tendência de redução com o aumento do caudal de F2. Para o valor padrão, a eficiência foi 93,80%, enquanto para o aumento de 10%, a eficiência caiu para 86,45%. Este decréscimo pode ser explicado pelo aumento do $q_{residual}$, que compromete a eficácia global do processo.

No entanto, é necessário equilibrar essas condições com a taxa de alimentação de F1, especialmente na adsorção, para garantir que o sistema opere com segurança e eficiência energética.

Com base nos resultados, recomenda-se utilizar um caudal de 0,005929 kmol/s para maximizar a eficiência do processo e minimizar os valores de $q_{residual}$. A operação fora desses limites pode levar a perdas de eficiência ou falhas no processo devido a limitações do sistema e do modelo de simulação.

4.4. Otimização do tempo

4.4.1. Otimização do tempo de adsorção

A etapa de adsorção é fundamental no processo de separação de água com o adsorvente zeólito 13X, responsável pela captura do adsorvato (água) no leito adsorvente. O tempo de adsorção é um parâmetro crucial, pois influencia diretamente a capacidade de captura de água e a eficiência global do processo. A otimização deste tempo visa maximizar a capacidade de adsorção, enquanto procura um equilíbrio com a eficiência do processo. Nesta análise, foram estudados diferentes tempos de adsorção para avaliar o impacto de diferentes durações (2, 3, 4, 5 e 6 minutos) nos parâmetros de desempenho, como $q_{máximo}$, $q_{residual}$, $q_{trabalho}$ e a eficiência do processo.

Os resultados obtidos com as variações do tempo de adsorção estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetros obtidos na otimização do tempo de adsorção.

Tempo (min)	q_{máximo} (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
2	0,0186	0,0023	0,0164	87,90
3	0,0265	0,0032	0,0233	87,86
4	0,0343	0,0042	0,0301	87,84
5	0,0420	0,0056	0,0365	86,71
6	0,0498	0,0061	0,0437	87,82

Análise dos Resultados:

1. Com o tempo de 2 minutos:

- O q_{máximo} foi o menor entre todos os tempos testados (0,0186 kmol), indicando que a adsorção não atingiu o seu valor máximo devido à curta duração do tempo de adsorção.
- Embora o q_{residual} tenha sido baixo (0,0023 kmol), a eficiência do processo foi a mais alta (87,90%), o que sugere que o leito estava relativamente pouco saturado, embora com baixa capacidade de captura.

2. Com o tempo de 3 minutos:

- O q_{máximo} aumentou para 0,0265 kmol, um valor mais satisfatório que o de 2 minutos, mas ainda abaixo dos tempos mais longos.
- O q_{trabalho} também aumentou para 0,0233 kmol, melhorando em relação ao tempo de 2 minutos, com a eficiência a manter-se alta (87,86%).

3. Com o tempo de 4 minutos:

- O q_{máximo} de 0,0343 kmol mostrou ser um bom compromisso entre uma capacidade de adsorção razoável e uma boa eficiência (87,84%).
- Este tempo pode ser considerado o mais equilibrado, com uma boa combinação de desempenho e eficiência.

4. Com o tempo de 5 minutos:

- O q_{máximo} aumentou para 0,0420 kmol, o maior valor registado, mas com uma leve redução na eficiência do processo (86,71%). Este aumento na capacidade

de adsorção, embora positivo, foi acompanhado por um pequeno decréscimo na eficiência.

5. Com o tempo de 6 minutos:

- O $q_{\text{máximo}}$ foi o mais elevado (0,0498 kmol), indicando que a capacidade de adsorção foi maximizada, mas a eficiência do processo apresentou uma leve queda (87,82%).
- Embora o tempo de 6 minutos ofereça a maior capacidade de adsorção, a leve redução na eficiência sugere que tempos excessivos podem não ser vantajosos em termos de eficiência operacional.

O tempo de 4 minutos de adsorção oferece um bom compromisso entre capacidade de adsorção e eficiência do processo, com um $q_{\text{máximo}}$ de 0,0343 kmol e uma eficiência de 87,84%. Portanto, o tempo de 4 minutos é considerado o mais equilibrado e eficaz para a maioria das aplicações.

4.4.2. Otimização do tempo de desorção

Nos sistemas de adsorção e desorção, como com o par adsorvente/adsorvato zeólito 13X/água, é essencial determinar o tempo de desorção mais eficiente, com um balanço entre a regeneração do adsorvente e a eficiência energética. Os resultados obtidos foram organizados conforme a Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Parâmetros calculados com a variação do tempo de desorção.

Tempo (min)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do Processo (%)
3	0,0343	0,0013	0,0330	96,3
4	0,0343	0,0017	0,0326	95,04
5	0,0343	0,0021	0,0322	93,79
6	0,0343	0,0026	0,0317	92,57
7	0,0343	0,0030	0,0313	91,36
8	0,0343	0,0034	0,0309	90,17
9	0,0343	0,0038	0,0305	88,99
10	0,0343	0,0042	0,0301	87,84
11	0,0343	0,0046	0,0297	86,7
12	0,0343	0,0049	0,0293	85,57

Análise dos Resultados

1. Comportamento Geral

- $q_{\text{máximo}}$: Mantém-se constante (0,0343 kmol) em todos os tempos, representando a capacidade máxima do zeólito.
- q_{residual} : Cresce com o aumento do tempo, indicando que a remoção de adsorvato torna-se menos eficiente em tempos mais longos.
- q_{trabalho} : Diminui progressivamente após atingir um valor próximo do ideal (3-4 minutos), sugerindo menor eficácia na remoção de água.
- Eficiência do Processo: Apresenta um pico em 3 minutos (96,30%) e decresce gradualmente com tempos maiores.

2. Otimização do Tempo

O menor q_{residual} foi observado aos 3 minutos (0,0018 kmol), quando a eficiência do processo atingiu o seu valor máximo (96,30%). Isso sugere que o material adsorvente foi eficientemente regenerado nesse período, garantindo uma boa preparação para o próximo ciclo de adsorção. A partir desse ponto:

- Com o aumento do tempo, q_{residual} cresce marginalmente, enquanto a eficiência e q_{trabalho} decrescem.
- Após 4 minutos, os benefícios da desorção adicional tornam-se insignificantes, indicando que prolongar o processo não é energeticamente vantajoso.

4.4.3. Otimização do tempo de arrefecimento

Para garantir a eficiência do ciclo de TSA, é essencial que o processo de arrefecimento do fluxo F1 atinja uma temperatura próxima de 16 °C, que corresponde à condição inicial do sistema. Este valor garante a máxima eficiência no processo de adsorção. Contudo, alcançar exatamente 16 °C pode exigir energia adicional, e, portanto, é necessário determinar o menor tempo de arrefecimento que seja suficiente para aproximar TD1 a essa temperatura sem comprometer a performance do ciclo.

A análise dos dados permitiu identificar os comportamentos da temperatura do leite (tanques TD1 e TD2) ao longo do tempo de arrefecimento. Observa-se que TD1, que quando se inicia a fase de arrefecimento está a 135,56 °C aos 480 segundos, começa a diminuir rapidamente

e atinge 16,70 °C aos 700 segundos, aproximando-se da temperatura ideal de operação. Após 730 segundos, TD1 já está a 14,88 °C, caindo significativamente abaixo de 16 °C, e estabiliza-se em torno de 13,97 °C após 770 segundos. Este comportamento sugere que prolongar o arrefecimento após 750 segundos não traz benefícios adicionais para a eficiência do processo e aumenta o consumo energético desnecessariamente.

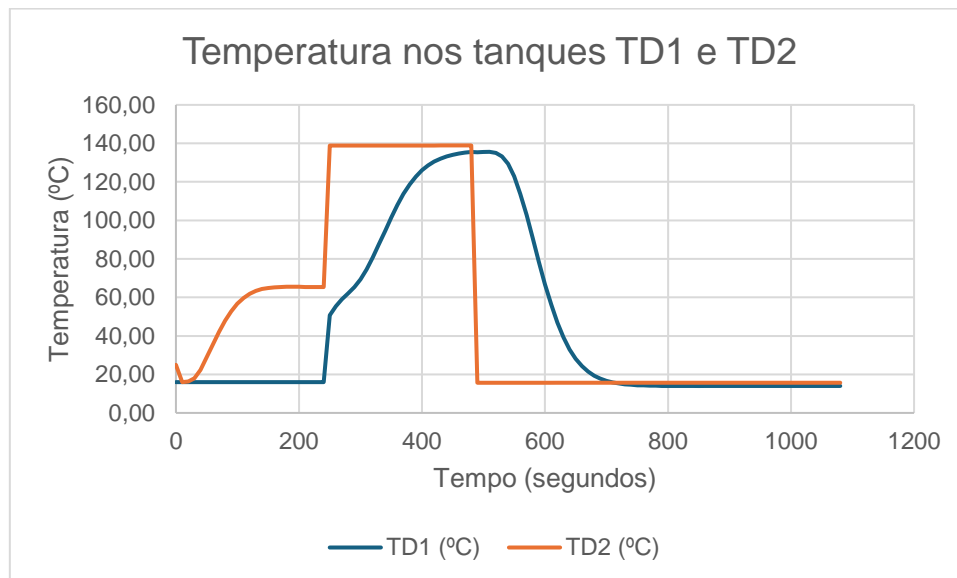


Figura 4.2 – Variação das temperaturas nos tanques TD1 e TD2 ao longo do tempo.

Os dados analisados indicam que, embora o sistema tenha a capacidade de arrefecer TD1 para valores inferiores a 16 °C, esse esforço adicional não é necessário. A eficiência do processo de adsorção não depende de atingir temperaturas muito abaixo da inicial, e operar com um tempo de arrefecimento maior que 750 segundos resulta num desperdício de energia.

Com base nos resultados, tempos de arrefecimento próximos a 700-750 segundos são suficientes para manter TD1 a valores adequados (16 °C ou levemente inferiores), enquanto minimizam o consumo energético e maximizam a produtividade do sistema.

Portanto, concluiu-se que o melhor tempo de arrefecimento para o ciclo TSA neste sistema está na faixa de 700-750 segundos. Este intervalo garante que TD1 atinge as condições ideais de operação (próximas de 16 °C) sem consumir energia desnecessariamente para alcançar temperaturas muito inferiores, mantendo um equilíbrio entre eficiência energética e desempenho operacional. A escolha do tempo exato deve considerar a viabilidade técnica e as condições específicas de operação.

Na Tabela 4.13 é possível observar a análise detalhada dos resultados obtidos para o estudo do tempo de arrefecimento nos primeiros dois ciclos do sistema TSA, considerando os parâmetros $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} , q_{trabalho} e a eficiência do processo.

Tabela 4.13 - Estudo do tempo de arrefecimento nos primeiros dois ciclos do sistema TSA.

	Tempo (s)	$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	q_{residual} (kmol)	q_{trabalho} (kmol)	Eficiência do processo (%)
1º ciclo	200	0,0343	0,0017	0,0326	95,04
1º ciclo	210	0,0343	0,0017	0,0326	95,04
1º ciclo	220	0,0343	0,0017	0,0326	95,04
1º ciclo	230	0,0343	0,0017	0,0326	95,04
1º ciclo	240	0,0343	0,0017	0,0326	95,04
2º ciclo	240	0,0427	0,0015	0,0412	96,49
2º ciclo	230	0,0427	0,0015	0,0412	96,49
2º ciclo	220	0,0427	0,0015	0,0412	96,48
2º ciclo	210	0,0427	0,0015	0,0412	96,48
2º ciclo	200	0,0427	0,0015	0,0412	96,47

Primeiro Ciclo:

- O $q_{\text{máximo}}$ manteve-se constante a 0,03427 kmol para todos os tempos de arrefecimento analisados (200-240 segundos de arrefecimento).
- O q_{residual} , que representa a fração de adsorvato não regenerada, também não variou, permanecendo a 0,0017 kmol.
- O q_{trabalho} apresentou o valor fixo de 0,0326, refletindo a estabilidade do processo durante este ciclo.
- A eficiência do processo foi constante a 95,04%.

Segundo Ciclo:

- A eficiência do processo variou de 96,49% a 96,47%, apresentando um pequeno decréscimo com a redução do tempo de arrefecimento.

Comparação Entre Ciclos

- O $q_{\text{máximo}}$ no segundo ciclo foi maior do que no primeiro ciclo, sugerindo que o adsorvente apresentou maior capacidade de adsorção após o primeiro ciclo, possivelmente devido ao estado inicial do material.
- O q_{residual} foi menor no segundo ciclo, indicando uma regeneração ligeiramente mais eficiente neste estágio.

- Contudo, a redução do tempo de arrefecimento no segundo ciclo resultou num menor $q_{trabalho}$ e eficiência, destacando a importância de tempos adequados para manter a performance do sistema.

A partir da análise dos dados relativos ao tempo de arrefecimento do sistema TSA, foi possível observar a relação entre a eficiência do processo de adsorção e o consumo energético. A variação do tempo de arrefecimento entre 220 e 240 segundos revelou diferenças mínimas na eficiência do processo, com valores de $q_{máximo}$, $q_{residual}$ e $q_{trabalho}$ praticamente constantes. No entanto, o tempo de arrefecimento de 220 segundos demonstrou ser a opção mais vantajosa, pois apresentou resultados similares em termos de eficiência, enquanto minimizou o consumo de energia.

Considerando o impacto económico, o aumento do tempo de arrefecimento para 240 segundos resultou num pequeno benefício em termos de eficiência, mas o custo adicional de energia não justifica esta diferença. O tempo de 220 segundos não apenas garantiu que o sistema operasse dentro das condições ideais de adsorção, mas também proporcionou uma solução mais económica, reduzindo o custo energético sem comprometer o desempenho do ciclo.

Portanto, conclui-se que o tempo de arrefecimento de 220 segundos é o mais adequado para otimizar o ciclo TSA em termos tanto de eficiência operacional quanto de custo.

5. Conclusões e trabalho futuro

5.1. Conclusões

Os resultados desta investigação confirmam que o Zeólito 13X é um material adequado para aplicações de armazenamento de energia térmica por adsorção, particularmente em sistemas que utilizam o processo TSA. A escolha do Zeólito 13X foi justificada pelas suas propriedades únicas, como a elevada capacidade de adsorção de água, grande estabilidade térmica e elevada densidade de armazenamento de energia. A simulação no Aspen Adsorption permitiu validar o comportamento esperado do sistema, destacando a isotérmica Freundlich Tipo 2 como a mais adequada para representar as condições de operação. O desempenho do sistema foi maximizado pela configuração do ciclo organizador, com etapas de adsorção, desorção e arrefecimento.

Um dos principais desafios enfrentados foi a recorrência de erros de integração durante a execução das simulações, que resultaram frequentemente em resultados incoerentes. Foi necessário um processo contínuo de ajustes para superar estas dificuldades, evidenciando a sensibilidade do software às condições de entrada e reforçando a necessidade de abordagens metodológicas robustas em estudos semelhantes.

A relevância deste estudo está diretamente ligada às necessidades globais de soluções energéticas mais limpas e sustentáveis. O ATES, quando baseado no processo TSA, apresenta vantagens significativas, como o armazenamento de calor a longo prazo e a utilização de fontes de energia térmica de baixa qualidade, que seriam subaproveitadas em sistemas convencionais. Além disso, a viabilidade do Zeólito 13X para usos industriais e domésticos, especialmente em sistemas de aquecimento e refrigeração, reforça a aplicabilidade prática deste trabalho.

5.2. Trabalho futuro

Adicionalmente, o uso de modelos de simulação mais avançados pode ajudar a prever e corrigir erros de integração, aprimorando a precisão e eficiência das análises. Estudos experimentais complementares são igualmente necessários para validar os resultados das simulações e avaliar o desempenho real dos sistemas TSA com diferentes pares adsorvente/adsorvato.

Por fim, a integração de sistemas ATEs em infraestruturas existentes, como edifícios residenciais e industriais, deve ser explorada para avaliar a sua viabilidade em escala comercial. Estas iniciativas podem ajudar a consolidar o papel do armazenamento de energia térmica como uma solução essencial na transição energética global e na luta contra as mudanças climáticas.

Referências bibliográficas

- Al-Yasiri, Q., Szabó, M., & Arıcı, M. (2022). A review on solar-powered cooling and airconditioning systems for building applications. *Energy Reports*, 8, 2888–2907. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.01.172>
- Aristov, Y. I. (2013). Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review. *Applied Thermal Engineering*, 50(2), 1610–1618. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.09.003>
- Aspen Technology, Inc. (2020). *Aspen Adsorption User Guide*. Aspen Technology, Inc.
- Aumeier, B., Dang, H. Q. A., & Wessling, M. (2018). Preliminary Study on the Application of Temperature Swing Adsorption in Aqueous Phase for Pesticide Removal. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 159(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/159/1/012013>
- Be, A. T., Ch, B. G., Cz, C. Y., Ee, D. E. D. K., Fi, E. S., Gb, F. R., Hu, H. R., Is, I. E., Li, I. T., Lu, L. T., Mc, L. v, Mt, M. K., No, N. L., Ro, P. T., Si, S. E., Tr, S. K., & Rs, A. L. B. A. (2009). *Europäische patentanmeldung* (51). 1(19), 1–13.
- Becker, F. G., Cleary, M., Team, R. M., Holtermann, H., & Rabinovich, I. (2015). Análise de indicadores relacionados à saúde em idosos domiciliados: Uma abordagem de estrutura de covariância. *Syria Studies*, 7(1).
- Bonjour, J., Chalfen, J. B., & Meunier, F. (2002). Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(23), 5802–5811. <https://doi.org/10.1021/ie011011j>
- Builes, S., Sandler, S. I., & Xiong, R. (2013). Isosteric Heats of Gas and Liquid Adsorption.
- Cal, M. P., & Hwang, K. J. (2005). "Temperature swing adsorption for carbon dioxide capture." *Separation Science and Technology*, 40(13), 2735-2751.
- Cabeza, L. F., & Schossig, P. (2017). Advances in sorption systems for energy efficient heating and cooling. *Renewable Energy*, 110, 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.054>
- Dawoud, B., Amer, E. H., & Gross, D. M. (2007). Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage. *International Journal of Energy Research*, 31(2), 135–147. <https://doi.org/10.1002/ER.1235>
- de Lange, M. F., van Velzen, B. L., Ottevanger, C. P., Verouden, K. J. F. M., Lin, L. C., Vlucht, T. J. H., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2015). Metal-Organic Frameworks in Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Alcohols as Working Fluids. *Langmuir*, 31(46), 12783–12796. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03272>
- de Lange, M. F., Verouden, K. J. F. M., Vlucht, T. J. H., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2015). Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 115(22), 12205–12250. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00059>

Demir, H., Mobedi, M., & Ülkü, S. (2008). A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2381–2403.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.005>

Dias, J. M. S., & Costa, V. A. F. (2018). Adsorption heat pumps for heating applications: A review of current state, literature gaps and development challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 98(April), 317–327.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.026>

Duan, Z., Ma, H., Zhang, X., & Han, X. (2016). “Thermal energy storage properties of a novel zeolite-based composite adsorbent for heat pump applications.” *Applied Thermal Engineering*, 100, 833-839.

Fernandes, M. S., Brites, G. J. V. N., Costa, J. J., Gaspar, A. R., & Costa, V. A. F. (2014). Review and future trends of solar adsorption refrigeration systems. *Renewable and*

Sustainable Energy Reviews, 39, 102–123. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.081>

Guo, Y., Zhang, H., & Liu, Y. (2018). Desorption characteristics and kinetic parameters determination of molecular sieve by thermogravimetric analysis/differential thermogravimetric analysis technique. *Adsorption Science and Technology*, 36(7–8),

1389–1404. <https://doi.org/10.1177/0263617418772665>

Hassan, H. Z., & Mohamad, A. A. (2012). A review on solar-powered closed physisorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2516–2538.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.068>

Hefti, M., Marx, D., Joss, L., & Mazzotti, M. (2015). Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous and*

Mesoporous Materials, 215, 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.044>

Henninger, S. K., Schmidt, F. P., & Henning, H. M. (2010). Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications. *Applied Thermal Engineering*,

30(13), 1692–1702. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.03.028>

Khaniabadi, Y. O., Jafari, A., Nourmoradi, H., Taheri, F., & Saeedi, S. (2015). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solution using activated carbon synthesized from aloe vera green wastes. *Journal of Advances in Environmental Health Research*,

3(November), 120–129. <https://doi.org/10.22102/jaehr.2015.40194>

Labik, L. K., Kwakye-Awuah, B., Sefa-Ntiri, B., Abavare, E. K. K., Nkrumah, I., & Williams, C. (2020a). Electricity Generation Using a Hybridized Zeolite Adsorption Heat Pump and Heat Engine. *Applied Physics Research*, 12(4), 75. <https://doi.org/10.5539/apr.v12n4p75>

Labik, L. K., Kwakye-Awuah, B., Sefa-Ntiri, B., Abavare, E. K. K., Nkrumah, I., & Williams, C. (2020b). Electricity Generation Using a Hybridized Zeolite Adsorption Heat Pump and Heat Engine. *Applied Physics Research*, 12(4), 75. <https://doi.org/10.5539/apr.v12n4p75>

- Lausund, K. B., & Eikevik, T. M. (2020). "A review of standards for thermal energy storage systems in heating, ventilation and air conditioning (HVAC) applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117, 109530.
- Lefebvre, D., & Tezel, F. H. (2017). A review of energy storage technologies with a focus on adsorption thermal energy storage processes for heating applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 116–125. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.08.019>
- Li, Y., He, J., Zhang, K., Liu, T., Hu, Y., Chen, X., Wang, C., Huang, X., Kong, L., & Liu, J. (2019). Super rapid removal of copper, cadmium and lead ions from water by NTA-silica gel. *RSC Advances*, 9(1), 397–407. <https://doi.org/10.1039/C8RA08638A>
- Nasruddin, Djubaedah, E., & Wulandari, D. A. (2020). Characterization and potential use of Indonesian natural zeolite from Pangandaran-West Java for thermal energy storage application. *AIP Conference Proceedings*, 2255. <https://doi.org/10.1063/5.0014844>
- Ntiamoah, A., Ling, J., Xiao, P., Webley, P. A., & Zhai, Y. (2016). CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO₂-Rich Gas for Regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(3), 703–713. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01384>
- Ozaydin, S., Kocer, G., & Hepbasli, A. (2006). Natural zeolites in energy applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 28(15), 1425–1431. <https://doi.org/10.1080/15567240500400804>
- Ramancharla, P. K. (2014). REVIEW OF NUCLEAR ENERGY DEMAND IN URBANAREAS OF INDIA ; VIS-À- REVIEW OF NUCLEAR ENERGY DEMAND IN URBANAREAS OF INDIA ; VIS-À-VIS SEISMIC DISTURBANCES by. October 2011.
- Rezaei, F., & Webley, P. A. (2010). "Structured adsorbents in gas separation processes." *Separation and Purification Technology*, 70(3), 243-256.
- Riaz, N., Sultan, M., Noor, S., Sajjad, U., Farooq, M., Khan, M. U., Hanif, S., & Riaz, F. (2022). Recent developments in adsorption heat pumps for heating applications. *Advances in Mechanical Engineering*, 14(4), 168781322210894. <https://doi.org/10.1177/16878132221089444>
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, Inc.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *Separation process principles: Chemical and biochemical operations* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Sławiński, W. A., Wragg, D. S., Akporiaye, D., & Fjellvåg, H. (2014). Intergrowth structure modelling in silicoaluminophosphate SAPO-18/34 family. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.024>

Son, K. N., Richardson, T.-M. J., & Cmarik, G. E. (2019). Equilibrium adsorption isotherms for H₂O on zeolite 13X. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(4), 1063–1071. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00961>

Tatsidjodoung, P., le Pierrès, N., Heintz, J., Lagre, D., Luo, L., & Durier, F. (2016). Experimental and numerical investigations of a zeolite 13X/water reactor for solar heat storage in buildings. *Energy Conversion and Management*, 108, 488–500.

<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2015.11.011>

Xu, S. Z., Lemington, Wang, R. Z., Wang, L. W., & Zhu, J. (2018). A zeolite 13X/magnesium sulfate–water sorption thermal energy storage device for domestic heating. *Energy Conversion and Management*, 171, 98–109.

<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.05.077>

Xu, S. Z., Wang, R. Z., Wang, L. W., & Zhu, J. (2019). Performance characterizations and thermodynamic analysis of magnesium sulfate-impregnated zeolite 13X and activated alumina composite sorbents for thermal energy storage. *Energy*, 167, 889–901. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.200>

Wood, K. R., Liu, Y. A., & Yu, Y. (2018). Design, simulation, and optimization of adsorptive and chromatographic separations: A hands-on approach. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527815029>

Zhao, Y., Su, J., & Wang, R. Z. (2014). “Performance analysis of adsorption-based thermal energy storage system with zeolite–water working pair.” *Energy Conversion and Management*, 87, 1020-1028.

Anexos

Anexo I: Determinação da Isotérmica de Adsorção

Dados Brutos de Adsorção:

Tabela A1 - Dados experimentais utilizados para ajustar os modelos isotérmicos.
(Son, Richardson, & Cmarik, 2019)

T (°C)	P (bar)	q (mmol/g)	q (mol/g)
16	0,00003	0,023	2,3E-05
16	0,00004	1,763	0,00176
16	0,00006	5,383	0,00538
16	0,00009	6,316	0,00632
16	0,00011	7,257	0,00726
16	0,00013	8,2	0,0082
16	0,00015	9,125	0,00913
16	0,00018	10,47	0,01047
16	0,00019	11,04	0,01104
16	0,00021	11,26	0,01126
16	0,00044	12,04	0,01204
16	0,00065	12,53	0,01253
16	0,00087	12,87	0,01287
16	0,00114	13,05	0,01305
16	0,00138	13,39	0,01339
16	0,00157	13,57	0,01357
16	0,00182	13,75	0,01375
16	0,00203	13,9	0,0139
16	0,00228	14,04	0,01404
16	0,00355	14,55	0,01455
16	0,0047	14,9	0,0149
16	0,00583	15,17	0,01517
16	0,00705	15,43	0,01543
16	0,00823	15,64	0,01564
16	0,00929	15,82	0,01582
16	0,01052	16	0,016
16	0,01159	16,15	0,01615
16	0,01287	16,33	0,01633
16	0,01401	16,48	0,01648
16	0,01522	16,65	0,01665
16	0,01625	16,8	0,0168
16	0,01744	16,99	0,01699
16	0,01863	17,22	0,01722
16	0,01978	17,5	0,0175

16	0,021	17,97	0,01797
16	0,02118	18,09	0,01809
16	0,02138	18,25	0,01825
16	0,02164	18,44	0,01844
16	0,02186	18,63	0,01863
16	0,02208	18,86	0,01886

Anexo II: Capacidade de trabalho do adsorvente

Neste anexo são apresentados os dados brutos recolhidos durante as simulações de adsorção e desorção, incluindo as concentrações de entrada e saída de adsorvato, assim como os fluxos volumétricos e Q correspondentes.

Tabela A2 – Dados de adsorção.

Tempo (s)	Concentração Entrada (kmol/kmol)	Concentração Saída (kmol/kmol)	Fluxo Volumétrico (kmol/s)
0	0,0308	0	0,0059288
10	0,0308	3,02254E-05	0,0059288
20	0,0308	0,000171041	0,0059288
30	0,0308	0,000689493	0,0059288
40	0,0308	0,00194564	0,0059288
50	0,0308	0,00370682	0,0059288
60	0,0308	0,00537156	0,0059288
70	0,0308	0,00661212	0,0059288
80	0,0308	0,00744741	0,0059288
90	0,0308	0,00799788	0,0059288
100	0,0308	0,00832766	0,0059288
110	0,0308	0,00852828	0,0059288
120	0,0308	0,00864896	0,0059288
130	0,0308	0,00872068	0,0059288
140	0,0308	0,00876496	0,0059288
150	0,0308	0,00879363	0,0059288
160	0,0308	0,00881381	0,0059288
170	0,0308	0,0088296	0,0059288
180	0,0308	0,00884322	0,0059288
190	0,0308	0,00885583	0,0059288
200	0,0308	0,00886799	0,0059288
210	0,0308	0,00887992	0,0059288
220	0,0308	0,00889184	0,0059288
230	0,0308	0,00890364	0,0059288
240	0,0308	0,00891544	0,0059288
250	0,0308	0,00892724	0,0059288
260	0,0308	0,00893897	0,0059288
270	0,0308	0,0089507	0,0059288
280	0,0308	0,00896242	0,0059288
290	0,0308	0,00897409	0,0059288
300	0,0308	0,00898576	0,0059288

Tabela A3 – Dados de desorção.

Tempo (s)	Concentração Entrada (kmol/kmol)	Concentração Saída (kmol/kmol)	Fluxo Volumétrico (kmol/s)
310	0	0,00158183	0,0059288
320	0	0,00161016	0,0059288
330	0	0,00162929	0,0059288
340	0	0,00164486	0,0059288
350	0	0,00165901	0,0059288
360	0	0,00167174	0,0059288
370	0	0,00168215	0,0059288
380	0	0,00168948	0,0059288
390	0	0,00169368	0,0059288
400	0	0,00169526	0,0059288
410	0	0,00169491	0,0059288
420	0	0,00169326	0,0059288
430	0	0,00169074	0,0059288
440	0	0,00168765	0,0059288
450	0	0,00168423	0,0059288
460	0	0,00168059	0,0059288
470	0	0,00167679	0,0059288
480	0	0,00167291	0,0059288
490	0	0,00166897	0,0059288
500	0	0,00166499	0,0059288
510	0	0,00166098	0,0059288
520	0	0,00165698	0,0059288
530	0	0,00165296	0,0059288
540	0	0,00164894	0,0059288
550	0	0,00164492	0,0059288
560	0	0,0016409	0,0059288
570	0	0,00163688	0,0059288
580	0	0,00163287	0,0059288
590	0	0,00162887	0,0059288
600	0	0,00162489	0,0059288
610	0	0,0016209	0,0059288
620	0	0,00161693	0,0059288
630	0	0,00161297	0,0059288
640	0	0,00160902	0,0059288
650	0	0,00160507	0,0059288
660	0	0,00160114	0,0059288
670	0	0,00159721	0,0059288
680	0	0,0015933	0,0059288
690	0	0,00158939	0,0059288
700	0	0,0015855	0,0059288
710	0	0,00158161	0,0059288
720	0	0,00157774	0,0059288

730	0	0,00157386	0,0059288
740	0	0,00157001	0,0059288
750	0	0,00156616	0,0059288
760	0	0,00156232	0,0059288
770	0	0,00155849	0,0059288
780	0	0,00155467	0,0059288
790	0	0,00155086	0,0059288
800	0	0,00154706	0,0059288
810	0	0,00154326	0,0059288
820	0	0,00153948	0,0059288
830	0	0,0015357	0,0059288
840	0	0,00153194	0,0059288
850	0	0,00152818	0,0059288
860	0	0,00152444	0,0059288
870	0	0,0015207	0,0059288
880	0	0,00151698	0,0059288
890	0	0,00151325	0,0059288
900	0	0,00150954	0,0059288

Cálculos Detalhados de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho}

Aqui, são apresentados os cálculos detalhados utilizados para determinar as quantidades de adsorvato nas fases de adsorção e desorção.

Cálculo de $q_{\text{máximo}}$

O valor de $q_{\text{máximo}}$ foi calculado através da integração das concentrações de entrada e saída durante a fase de adsorção. A fórmula utilizada foi a seguinte:

$$q_{\text{máximo}} = \int_0^{t_{\text{ads}}} (C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}}(t)) \cdot Q \, dt \quad (\text{A1})$$

Após a integração dos valores $C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}}(t)$ multiplicou-se pelo fluxo Q , obteve-se o valor de $q_{\text{máximo}}$.

Cálculo de q_{residual}

O valor de q_{residual} foi calculado através de uma integração similar, mas com os valores da concentração de saída durante a fase de desorção. A fórmula foi a seguinte:

$$q_{\text{residual}} = \int_0^{t_{\text{des}}} C_{\text{saída}}(t) \cdot Q \, dt \quad (\text{A2})$$

A integração foi feita de maneira semelhante à da adsorção, utilizando o método dos trapézios para calcular q_{residual} .

Resultados Calculados de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho}

Aqui são apresentados os resultados obtidos para as variáveis calculadas:

Tabela A4 – Resultados calculados de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} .

Parâmetro	Valor (kmol)
$q_{\text{máximo}}$ (kmol)	0,0420
q_{residual} (kmol)	0,0057
q_{trabalho} (kmol)	0,0364

O gráfico a seguir mostra a variação da concentração de adsorvato do sistema durante a fase de adsorção.

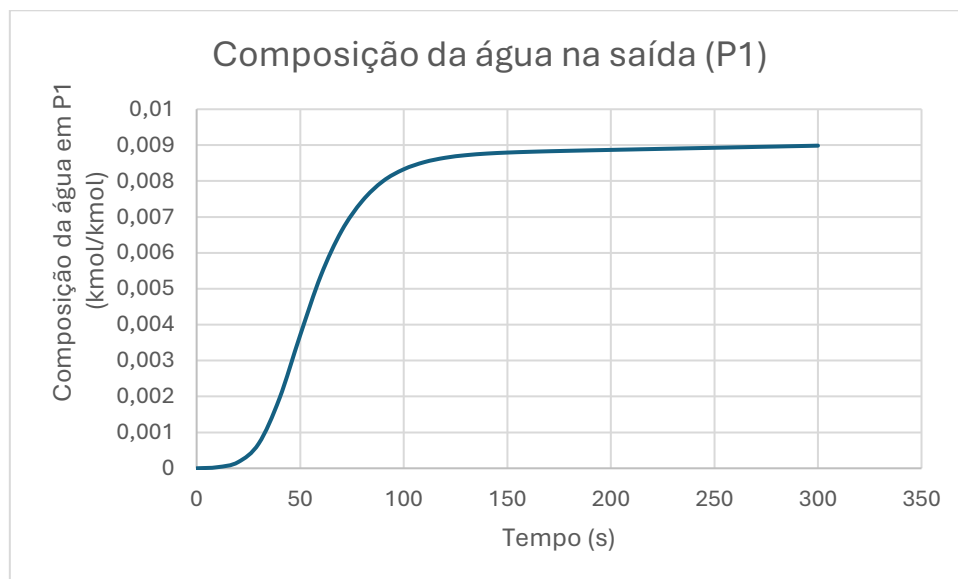


Figura A1 – Composição da água na saída (P1).

O seguinte gráfico mostra a variação da concentração de adsorvato durante a fase de desorção, onde a quantidade de adsorvato começa a ser libertada do adsorvente.

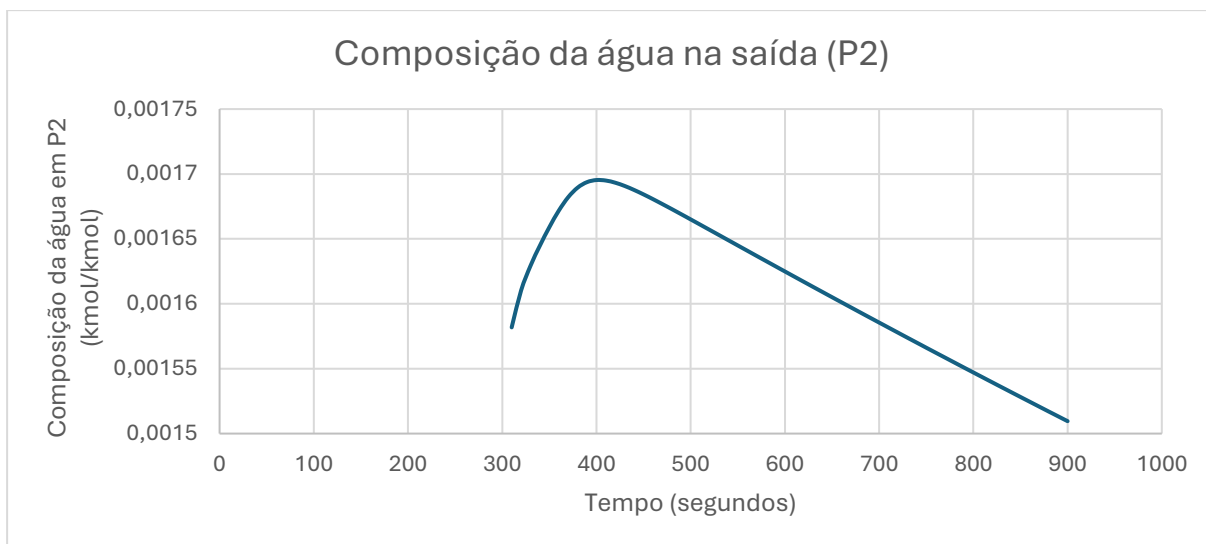


Figura A2 - Composição da água na saída (P2).

A eficiência de regeneração do adsorvente foi calculada com base nos valores de $q_{\text{máximo}}$ e q_{residual} . A fórmula utilizada foi:

$$\text{Eficiência de Regeneração} = \frac{q_{\text{trabalho}}}{q_{\text{máximo}}} \times 100 \text{ (A3)}$$

Tabela A5 – Resultado para o cálculo da eficiência de regeneração.

Parâmetro	Valor
Q_{máximo} (kmol)	0,0420
q_{residual} (kmol)	0,0364
Eficiência do Processo (%)	86,47

Anexo III: Cálculo Detalhado dos Parâmetros para Diferentes Temperaturas de Alimentação

Neste anexo, são apresentados os cálculos detalhados de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} para as temperaturas testadas: 10°C, 16°C, 20°C, 30°C e 40°C. Os valores foram obtidos utilizando a integração numérica pelo método dos trapézios a partir dos dados de concentração de entrada e saída ao longo do tempo.

Tabela A6 – Dados para o cálculo de $q_{\text{máximo}}$, q_{residual} e q_{trabalho} .

Fase do Ciclo	T (°C)	Tempo (s)	Concentração Entrada (kmol/kmol)	Concentração Saída (kmol/kmol)	Fluxo Volumétrico (Q) (kmol/s)
Adsorção (300 s)	10	0	0,0308	0,0000	0,005929
	10	10	0,0308	0,0000	0,005929
	10	20	0,0308	0,0001	0,005929
	10	30	0,0308	0,0005	0,005929
	10	40	0,0308	0,0014	0,005929
	10	50	0,0308	0,0028	0,005929
	10	60	0,0308	0,0042	0,005929
	10	70	0,0308	0,0053	0,005929
	10	80	0,0308	0,0061	0,005929
	10	90	0,0308	0,0066	0,005929
	10	100	0,0308	0,0069	0,005929
	10	110	0,0308	0,0071	0,005929
	10	120	0,0308	0,0072	0,005929
	10	130	0,0308	0,0072	0,005929
	10	140	0,0308	0,0073	0,005929
	10	150	0,0308	0,0073	0,005929
	10	160	0,0308	0,0073	0,005929
	10	170	0,0308	0,0073	0,005929
	10	180	0,0308	0,0074	0,005929
	10	190	0,0308	0,0074	0,005929
	10	200	0,0308	0,0074	0,005929
	10	210	0,0308	0,0074	0,005929
	10	220	0,0308	0,0074	0,005929
	10	230	0,0308	0,0074	0,005929
	10	240	0,0308	0,0074	0,005929
	10	250	0,0308	0,0074	0,005929
	10	260	0,0308	0,0074	0,005929
	10	270	0,0308	0,0075	0,005929
	10	280	0,0308	0,0075	0,005929
	10	290	0,0308	0,0075	0,005929
10	300	0,0308	0,0075	0,005929	

Desorção (600 s)	140	300	0	0,0000	0,005929
	140	310	0	0,0016	0,005929
	140	320	0	0,0017	0,005929
	140	330	0	0,0017	0,005929
	140	340	0	0,0017	0,005929
	140	350	0	0,0017	0,005929
	140	360	0	0,0018	0,005929
	140	370	0	0,0018	0,005929
	140	380	0	0,0018	0,005929
	140	390	0	0,0018	0,005929
	140	400	0	0,0018	0,005929
	140	410	0	0,0018	0,005929
	140	420	0	0,0018	0,005929
	140	430	0	0,0018	0,005929
	140	440	0	0,0018	0,005929
	140	450	0	0,0018	0,005929
	140	460	0	0,0018	0,005929
	140	470	0	0,0018	0,005929
	140	480	0	0,0018	0,005929
	140	490	0	0,0018	0,005929
	140	500	0	0,0018	0,005929
	140	510	0	0,0017	0,005929
	140	520	0	0,0017	0,005929
	140	530	0	0,0017	0,005929
	140	540	0	0,0017	0,005929
	140	550	0	0,0017	0,005929
	140	560	0	0,0017	0,005929
	140	570	0	0,0017	0,005929
	140	580	0	0,0017	0,005929
	140	590	0	0,0017	0,005929
	140	600	0	0,0017	0,005929
	140	610	0	0,0017	0,005929
	140	620	0	0,0017	0,005929
	140	630	0	0,0017	0,005929
140	640	0	0,0017	0,005929	
140	650	0	0,0017	0,005929	
140	660	0	0,0017	0,005929	
140	670	0	0,0017	0,005929	
140	680	0	0,0017	0,005929	
140	690	0	0,0017	0,005929	
140	700	0	0,0017	0,005929	
140	710	0	0,0017	0,005929	
140	720	0	0,0017	0,005929	

140	730	0	0,0017	0,005929
140	740	0	0,0017	0,005929
140	750	0	0,0016	0,005929
140	760	0	0,0016	0,005929
140	770	0	0,0016	0,005929
140	780	0	0,0016	0,005929
140	790	0	0,0016	0,005929
140	800	0	0,0016	0,005929
140	810	0	0,0016	0,005929
140	820	0	0,0016	0,005929
140	830	0	0,0016	0,005929
140	840	0	0,0016	0,005929
140	850	0	0,0016	0,005929
140	860	0	0,0016	0,005929
140	870	0	0,0016	0,005929
140	880	0	0,0016	0,005929
140	890	0	0,0016	0,005929
140	900	0	0,0016	0,005929

(Os restantes dados experimentais seguiram a mesma estrutura, variando apenas os valores para cada temperatura testada.)

Fórmulas Utilizadas

1. Cálculo de qmáximo:

$$q_{\text{máximo}} = \int_0^{t_{\text{ads}}} (\text{Centrada} - C_{\text{saída}}(t)) \cdot Q \, dt \quad (\text{A4})$$

2. Cálculo de qresidual:

$$q_{\text{residual}} = \int_0^{t_{\text{des}}} C_{\text{saída}}(t) \cdot Q \, dt \quad (\text{A5})$$

3. Cálculo de qtrabalho:

$$q_{\text{trabalho}} = q_{\text{máximo}} - q_{\text{residual}} \quad (\text{A6})$$

3. Cálculos para Cada Temperatura

3.1. Temperatura: 10°C

1. Dados:

- Centrada=0,0308 kmol/kmol
- Csaída
- Q= 0,005929 kmol/s

2. Cálculo de qmáximo:

- Integração pelo método dos trapézios:

$$q_{\text{máximo}} = Q \times \frac{\Delta t_2}{2} \times \sum_{i=0}^{n-1} [(Centrada - C_{saída, i}) + (Centrada - C_{saída, i+1})]$$

(A7)

- Resultado: qmáximo=0,0443 kmol.

3. Cálculo de qresidual:

- Integração do mesmo modo para a fase de desorção.
- Resultado: qresidual= 0,0060 kmol.

4. Cálculo de qtrabalho:

$$q_{\text{trabalho}} = 0,0383 \text{ kmol.}$$

(Resultados semelhantes foram calculados para todas as outras temperaturas, seguindo o mesmo método.)

Tabela A7 - Tabela Resumo dos Resultados.

Temperatura (°C)	qmáximo (kmol)	qresidual (kmol)	qtrabalho (kmol)	Eficiencia do processo (%)
10	0,0443	0,0060	0,0383	86,48
16	0,0420	0,0057	0,0364	86,47
20	0,0405	0,0055	0,0350	86,46
30	0,0365	0,0049	0,0315	86,44
40	0,0323	0,0044	0,0279	86,43

Para a variação da temperatura de desorção os dados utilizados são apresentados de seguida.

Tabela A8 – Dados experimentais para a variação da temperatura de 140 °C.

Fase do Ciclo	T (°C)	Tempo (s)	Concentração da saída (kmol/kmol)	Concentração entrada (kmol/kmol)	Fluxo Volumétrico (kmol/s)
Adsorção (300 segundos)	16	0	0	0,0308	0,005929
	16	10	3,02E-05	0,0308	0,005929
	16	20	1,71E-04	0,0308	0,005929
	16	30	6,89E-04	0,0308	0,005929
	16	40	0,00194564	0,0308	0,005929
	16	50	0,00370682	0,0308	0,005929
	16	60	0,00537156	0,0308	0,005929
	16	70	0,00661212	0,0308	0,005929
	16	80	0,00744741	0,0308	0,005929
	16	90	0,00799788	0,0308	0,005929
	16	100	0,00832766	0,0308	0,005929
	16	110	0,00852828	0,0308	0,005929
	16	120	0,00864896	0,0308	0,005929
	16	130	0,00872068	0,0308	0,005929
	16	140	0,00876496	0,0308	0,005929
	16	150	0,00879363	0,0308	0,005929
	16	160	0,00881381	0,0308	0,005929
	16	170	0,0088296	0,0308	0,005929
	16	180	0,00884322	0,0308	0,005929
	16	190	0,00885583	0,0308	0,005929
	16	200	0,00886799	0,0308	0,005929
	16	210	0,00887992	0,0308	0,005929
	16	220	0,00889184	0,0308	0,005929
	16	230	0,00890364	0,0308	0,005929
	16	240	0,00891544	0,0308	0,005929
	16	250	0,00892724	0,0308	0,005929
	16	260	0,00893897	0,0308	0,005929
	16	270	0,0089507	0,0308	0,005929
	16	280	0,00896242	0,0308	0,005929
	16	290	0,00897409	0,0308	0,005929
16	300	0,00898576	0,0308	0,005929	
Desorção (600 segundos)	140	310	0,00158183	0	0,005929
	140	320	0,00161016	0	0,005929
	140	330	0,00162929	0	0,005929
	140	340	0,00164486	0	0,005929
	140	350	0,00165901	0	0,005929
	140	360	0,00167174	0	0,005929
	140	370	0,00168215	0	0,005929
	140	380	0,00168948	0	0,005929
	140	390	0,00169368	0	0,005929
	140	400	0,00169526	0	0,005929
	140	410	0,00169491	0	0,005929
	140	420	0,00169326	0	0,005929

140	430	0,00169074	0	0,005929
140	440	0,00168765	0	0,005929
140	450	0,00168423	0	0,005929
140	460	0,00168059	0	0,005929
140	470	0,00167679	0	0,005929
140	480	0,00167291	0	0,005929
140	490	0,00166897	0	0,005929
140	500	0,00166499	0	0,005929
140	510	0,00166098	0	0,005929
140	520	0,00165698	0	0,005929
140	530	0,00165296	0	0,005929
140	540	0,00164894	0	0,005929
140	550	0,00164492	0	0,005929
140	560	0,0016409	0	0,005929
140	570	0,00163688	0	0,005929
140	580	0,00163287	0	0,005929
140	590	0,00162887	0	0,005929
140	600	0,00162489	0	0,005929
140	610	0,0016209	0	0,005929
140	620	0,00161693	0	0,005929
140	630	0,00161297	0	0,005929
140	640	0,00160902	0	0,005929
140	650	0,00160507	0	0,005929
140	660	0,00160114	0	0,005929
140	670	0,00159721	0	0,005929
140	680	0,0015933	0	0,005929
140	690	0,00158939	0	0,005929
140	700	0,0015855	0	0,005929
140	710	0,00158161	0	0,005929
140	720	0,00157774	0	0,005929
140	730	0,00157386	0	0,005929
140	740	0,00157001	0	0,005929
140	750	0,00156616	0	0,005929
140	760	0,00156232	0	0,005929
140	770	0,00155849	0	0,005929
140	780	0,00155467	0	0,005929
140	790	0,00155086	0	0,005929
140	800	0,00154706	0	0,005929
140	810	0,00154326	0	0,005929
140	820	0,00153948	0	0,005929
140	830	0,0015357	0	0,005929
140	840	0,00153194	0	0,005929
140	850	0,00152818	0	0,005929
140	860	0,00152444	0	0,005929
140	870	0,0015207	0	0,005929
140	880	0,00151698	0	0,005929

	140	890	0,00151325	0	0,005929
	140	900	0,00150954	0	0,005929

Os cálculos foram feitos com base na equação A8.

$$q_{\text{residual}} = \int_0^{t_{\text{des}}} C_{\text{saída}}(t) \cdot Q \, dt \quad (\text{A8})$$

Anexo IV: Variação da temperatura do leite ao longo do tempo

Neste anexo são apresentados os valores da temperatura dos tanques TD1 e TD2 ao longo do tempo. O tempo de adsorção de 4 minutos (240 segundos), o tempo de desorção de 4 minutos (240 segundos) e o tempo de arrefecimento de 10 minutos (600 segundos).

Tabela A9 – Variação da temperatura do leite ao longo do tempo de um ciclo.

Tempo (s)	TD1 (°C)	TD2 (°C)
0	16,00	25,00
10	16,00	16,04
20	16,00	16,37
30	16,00	17,99
40	16,00	22,29
50	16,00	28,71
60	16,00	35,68
70	16,00	42,16
80	16,00	47,84
90	16,00	52,73
100	16,00	56,67
110	16,00	59,72
120	16,00	61,93
130	16,00	63,42
140	16,00	64,38
150	16,00	64,94
160	16,00	65,25
170	16,00	65,40
180	16,00	65,46
190	16,00	65,48
200	16,00	65,47
210	16,00	65,45
220	16,00	65,42
230	16,00	65,40
240	16,00	65,37
250	50,81	138,93
260	55,46	138,93
270	58,99	138,93
280	62,07	138,94
290	65,36	138,94
300	69,44	138,94
310	74,54	138,94
320	80,63	138,94
330	87,45	138,94
340	94,54	138,94

350	101,49	138,94
360	108,00	138,94
370	113,73	138,94
380	118,71	138,94
390	122,73	138,94
400	125,99	138,94
410	128,56	138,94
420	130,55	138,94
430	132,08	138,94
440	133,24	138,94
450	134,11	138,94
460	134,75	138,94
470	135,22	138,94
480	135,56	138,94
490	135,37	15,68
500	135,58	15,68
510	135,61	15,68
520	135,09	15,68
530	133,27	15,68
540	129,32	15,68
550	122,84	15,68
560	113,80	15,68
570	102,85	15,68
580	90,80	15,68
590	78,54	15,68
600	66,82	15,68
610	56,17	15,68
620	46,88	15,67
630	39,21	15,67
640	32,95	15,67
650	28,08	15,67
660	24,30	15,67
670	21,45	15,67
680	19,36	15,67
690	17,82	15,67
700	16,70	15,67
710	15,88	15,67
720	15,30	15,67
730	14,88	15,67
740	14,59	15,67
750	14,39	15,67
760	14,25	15,67
770	14,15	15,67
780	14,08	15,67
790	14,04	15,67
800	14,01	15,67

810	13,99	15,67
820	13,98	15,67
830	13,97	15,67
840	13,97	15,67
850	13,97	15,67
860	13,97	15,67
870	13,97	15,67
880	13,97	15,67
890	13,97	15,67
900	13,97	15,67
910	13,97	15,67
920	13,98	15,67
930	13,98	15,67
940	13,98	15,67
950	13,98	15,67
960	13,99	15,67
970	13,99	15,67
980	13,99	15,67
990	13,99	15,67
1000	14,00	15,67
1010	14,00	15,67
1020	14,00	15,67
1030	14,00	15,67
1040	14,01	15,67
1050	14,01	15,67
1060	14,01	15,67
1070	14,01	15,67
1080	14,01	15,67