

PEDRO KASSARDJIAN FILHO

**AVALIAÇÃO NUMÉRICA DO DESEMPENHO DE UM DISPOSITIVO DE COLETA
DE ÁGUA POR ADSORÇÃO**

São Paulo
2020

PEDRO KASSARDJIAN FILHO

**AVALIAÇÃO NUMÉRICA DO DESEMPENHO DE UM DISPOSITIVO DE COLETA
DE ÁGUA POR ADSORÇÃO**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como requisito parcial para
formatura.

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.

Orientador: Professor Doutor Maurício
Silva Ferreira.

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação

Filho, Pedro Kassardjian

Avaliação Numérica do Desempenho de um Dispositivo de Coleta de Água
por Adsorção / P. K. Filho -- São Paulo, 2020.

52 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Coleta de água 2.Modelagem 3.MOFs 4.MOF-801 I.Universidade de
São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais II.t.

À minha família e ao meu orientador.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira, pela orientação, conversas, ensinamentos e pelo suporte constante nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. José Luis Pires Camacho, pela excelente didática e orientação durante minha iniciação científica em fenômenos de transporte.

Aos professores da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela formação profissional, pessoal e pelas oportunidades.

À minha família, em especial aos meus pais e minha irmã, Pedro, Cláudia e Priscila, que me incentivam, ensinam e auxiliam incondicionalmente.

À minha namorada, Erica, por todo apoio, incentivo, conselhos e paciência durante todos esses anos.

Aos meus amigos, em especial ao Henrique, por todo suporte e conselhos nesse ano final de graduação.

À Equipe de Remo da Escola Politécnica e ao Clube de Regatas Bandeirante, pelos valores, aprendizados e amizades que levarei comigo sempre. Agradeço aos treinadores Acácio e José Paulo, pelos ensinamentos de perseverança e disciplina e pela amizade.

RESUMO

A escassez hídrica em regiões áridas e semiáridas é um dos principais problemas que impossibilitam o desenvolvimento local, pela falta de infraestrutura e alta demanda energética para obtenção de água limpa. Contudo, uma nova classe de materiais (MOFs – *metallic-organic frameworks*) extremamente porosa e sólida tem demonstrado alta capacidade de adsorção e dessorção de vapor d'água, sendo uma possível solução ou amenização dessa questão. Assim, esse trabalho focou na criação de um modelo matemático capaz de prever a quantidade de água coletada por esses materiais, documentando as equações diferenciais, as condições iniciais e de contorno, e utilizando o Método de Volume Finitos para realizar as simulações e comparar os resultados com dados experimentais.

Palavras-Chave: Coleta de água; Modelagem; MOFs; MOF-801.

ABSTRACT

Water scarcity in arid and semi-arid regions is one of the main problems that hinder local development, due to the lack of infrastructure and high energy demand for obtaining clean water. However, a new class of materials (MOFs - metallic-organic structures) extremely porous and solid has a high capacity for adsorption and desorption of water vapor, being a possible solution or mitigation of this issue. Thus, this work focused on creating a mathematical model capable of predicting the amount of water harvesting by these materials, documenting them as differential equations, such as initial and boundary conditions, and using the Finite Volume Method to perform the simulations and compare the results with experimental data.

Key words: Water harvesting; Modeling; MOFs; MOF-801.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas de adsorção de água do MOF-801.....	18
Figura 2 - Isotermas de MOFs a base de Zr.....	20
Figura 3 - Isoterma de adsorção do MOF-801 a 25 e 65 °C.....	21
Figura 4 - Dispositivo esquemático de coleta de água.....	22
Figura 5 - Esquema das trocas de calor no MOF-801.....	22
Figura 6 - Dispositivo de captação de água.....	25
Figura 7 - Variação durante o ciclo diário da pressão parcial de vapor (a), temperatura ambiente (b) e umidade relativa (c), Saara (SD), Arábia Saudita (SA) e Austrália Central (CA).	26
Figura 8 - Esquema dos volumes finitos do MOF-801.....	29
Figura 9 - Difusividades de vapor intercristalina e no ar.....	40
Figura 10 - Evolução da temperatura em um ciclo diário sem otimização da concentração óptica.	43
Figura 11 - Evolução da temperatura em um ciclo diário com otimização da concentração óptica.	44
Figura 12 - Comparação entre adsorção e difusão.	45
Figura 13 - Solução exata e numérica.....	49
Figura 14 - Solução exata e numérica.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das propriedades e parâmetros utilizados nas simulações. 41

LISTA DE SÍMBOLOS

L_{OTTI}	altura do aerogel OTTI
A_{OTTI}	área do aerogel OTTI
A_{cond}	área do condensador
A_c	área da placa adsorvedora
c_p	calor específico da placa adsorvedora
h_{conv}	coeficiente de transferência térmica por convecção
h_{rad}	coeficiente de transferência térmica por radiação
L	comprimento da placa adsorvedora
Δx	comprimento do volume finito
C_{eq}^t	concentração de equilíbrio de vapor no instante t
C_i^t	concentração de vapor do volume i no instante t
$C_i^{t+\Delta t}$	concentração de vapor do volume i no instante $t + \Delta t$
C_{i-1}^t	concentração de vapor do volume $i - 1$ no instante t
C_{i+1}^t	concentração de vapor do volume $i + 1$ no instante t
C_μ^t	concentração de vapor intracristalino no instante t
C_{s1}^t	concentração de vapor superficial inferior no instante t
C_{s2}^t	concentração de vapor superficial superior no instante t
k	condutividade térmica da placa adsorvedora
k_{OTTI}	condutividade térmica do aerogel OTTI
σ	constante de Stefan-Boltzmann
R	constante universal dos gases perfeitos
ρ	densidade da placa adsorvedora
D_{ar}	difusividade de vapor no ar
D_v	difusividade intercristalina de vapor
D_μ	difusividade intracristalina de vapor
$L_{cond-MOF}$	distância entre a placa adsorvedora e o condensador
ε'	emissividade
h_{ad}	entalpia de adsorção

F_{ij}	fator de forma
F_{sol}	fluxo solar
i	índice do volume finito
t	instante de tempo
Δt	intervalo de tempo
N	número de volumes finitos
ε	porosidade da placa adsorvedora
P_{sat}^T	pressão de saturação de vapor na temperatura T
P^T	pressão de vapor na temperatura T
f_{sol}	quantidade de energia por unidade de tempo transmitida pelo sol
r_c	raio do cristal
$\frac{\partial c_\mu}{\partial t}$	taxa de adsorção
T_∞^t	temperatura ambiental no instante t
T_{OTTI}^t	temperatura do aerogel OTTI no instante t
$T_{céu}^t$	temperatura do céu no instante t
T_{cond}^t	temperatura do condensador no instante t
T_i^t	temperatura do volume i no instante t
$T_i^{t+\Delta t}$	temperatura do volume i no instante $t + \Delta t$
T_{i-1}^t	temperatura do volume $i - 1$ no instante t
T_{i+1}^t	temperatura do volume $i + 1$ no instante t
T_{s1}^t	temperatura superficial inferior no instante t
T_{s2}^t	temperatura superficial superior no instante t
T_r	transmissividade de radiação solar
U_R	umidade relativa
ΔV	volume do volume finito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	16
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1.	GERADOR DE ÁGUA ATMOSFÉRICA	17
3.2.	REDES ORGANOMETÁLICAS.....	18
3.2.1.	SELEÇÃO DA REDE ORGANOMETÁLICA	19
3.3.	DISPOSITIVO	21
3.3.1.	SÍNTESE DO MOF-801	23
3.3.2.	SÍNTESE DO OTTI AEROGEL.....	23
3.3.3.	FABRICAÇÃO	24
3.4.	COLETA DE ÁGUA POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO	25
3.5.	MODELAGEM MATEMÁTICA	27
4	MODELO MATEMÁTICO	29
4.1.	DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES PELO MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS.....	29
4.2.	BALANÇO DE ENERGIA.....	29
4.3.	BALANÇO DE MASSA	31
4.4.	TAXA DE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INTRACRISTALINA	33
4.5.	RESUMO DAS EQUAÇÕES.....	33
5	CONDIÇÕES DE CONTORNO	35
5.1.	PERÍODO NOTURNO	35
5.2.	PERÍODO DIURNO	37
6	CONDIÇÕES INICIAIS E VARIÁVEIS	40
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
7.1.	SIMULAÇÃO SEM OTIMIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO ÓPTICA	42
7.2.	SIMULAÇÃO COM OTIMIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO ÓPTICA.....	43

7.3.	ADSORÇÃO E DIFUSÃO.....	45
7.4.	DISCUSSÃO	45
8	CONCLUSÃO	47
9	REFERÊNCIAS.....	48
10	APÊNDICES	49
10.1.	BARRA ISOLADA COM GERAÇÃO DE ENERGIA	49
10.2.	BARRA ISOLADA SEM GERAÇÃO DE ENERGIA COM CONVECÇÃO E RADIAÇÃO.....	50

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda por água acompanha o aumento da população mundial e ameaça o desenvolvimento sustentável da sociedade, principalmente devido ao elevado consumo pelas pessoas e agricultura irrigada. Estima-se que dois terços da população global sofrem de escassez hídrica severa durante boa parte do ano, principalmente em regiões com condições extremas como o norte da África e o Oriente Médio (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016).

A demanda hídrica vem sendo estudada por diversos setores da sociedade, no que diz respeito obtenção de água limpa. Em regiões áridas, locais onde a escassez está presente a todo instante, a falta de infraestrutura, principalmente devido à alta demanda energética, dificulta a implantação de tecnologias de coleta e purificação hídrica. Visto isso, diversos materiais e métodos estão sendo estudados para amenizar esse problema (KIM et al., 2018).

O ar atmosférico é um recurso natural e possui uma grande quantidade de água em forma de vapor. Uma possibilidade para coleta de água é resfriar grandes volumes de ar, condensando o vapor d'água, porém requer umidade relativa de 100% constante ou grande quantidade de energia, não sendo uma solução viável para o processo. Uma alternativa é a utilização de materiais capazes de adsorver e liberar água com o mínimo de demanda energética, de preferência valendo-se de energia solar. Assim, os materiais que atendem essas condições são os aerogeis de sílica e um novo grupo de materiais porosos, as redes organometálicas (MOFs – *metallic-organic frameworks*), os quais são capazes de coletar água, a partir do ar, através da adsorção com ampla variação de umidade relativa (KIM et al., 2017).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a quantidade de água coletada por um dispositivo descrito na literatura baseado na utilização do MOF-801 ao longo de um dia no deserto. A adsorção ocorre no período da noite, quando da exposição do dispositivo à baixa temperatura efetiva do céu, e dessorção acontece durante o dia, impulsionada pela irradiação solar.

Os objetivos específicos são:

1. Desenvolver um modelo matemático transitório e unidimensional para cálculo da transferência de calor e massa no interior do dispositivo e entre este e a vizinhança;
2. Discretizar o sistema de equações diferenciais parciais resultantes utilizando o método dos volumes finitos com uma formulação explícita;
3. Implementar algoritmo para solução das equações discretizadas em Python 3.8.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A Revisão da Literatura foi arquitetada e organizada seguindo um estudo dos meios de resfriamento de vapor d'água, estudos dos MOFs e suas aplicações nos processos de adsorção e dessorção em condições áridas, a correta seleção desses materiais, o dispositivo e sua fabricação utilizado por Kim et al. (2018) e o funcionamento adequado da coleta de água pelo dispositivo. Além disso, é apresentada uma seção referente à modelagem teórica do experimento de coleta de água em regiões áridas.

3.1. GERADOR DE ÁGUA ATMOSFÉRICA

Também conhecido como AWG (*atmospheric water generator*), é um dispositivo capaz de extrair água através da umidade do ar, utilizando a energia solar para refrigeração ou para processos de adsorção-dessorção. No caso da refrigeração, os equipamentos dessa classe realizam o resfriamento do ar, a temperatura abaixo do ponto de orvalho, para condensar o vapor d'água. Contudo, a energia necessária para esse processo aumenta conforme a diminuição da umidade. Em regiões áridas, durante o período de clima seco, a umidade relativa pode estar abaixo de 10%, acarretando um ponto de orvalho extremamente baixo (0 a 5 °C), demandando muita energia para resfriar o ar e coletar a água. Além disso, durante a noite, mesmo a umidade relativa podendo estar acima de 40%, a temperatura ambiente fica próxima dos 20 °C, o que inviabiliza a implementação via refrigeração. Assim, utilizando desse meio para coleta de água nessas regiões está fora de cogitação, uma vez que não há viabilidade energética para refrigeração abaixo do ponto de orvalho (KIM et al., 2018).

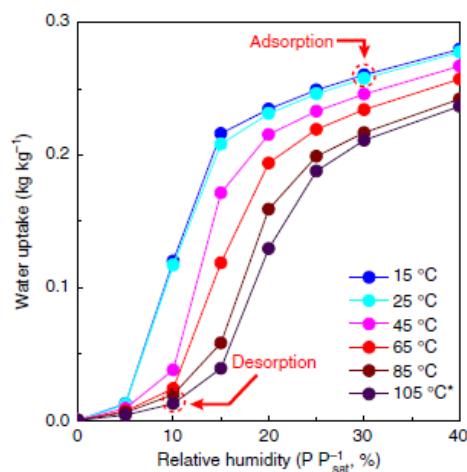
Porém, processos de adsorção e dessorção, com energia solar, estão ganhando atenção e promessas como um meio alternativo de capturar água em regiões áridas ou semiáridas. Para isso, é necessário selecionar um material que seja capaz de saturar com vapor e, em seguida, aquecê-lo para liberar esse vapor. Além disso, é necessária baixa demanda de energia para o processo (KIM et al., 2018).

3.2. REDES ORGANOMETÁLICAS

Redes organometálicas ou MOFs (*metallic-organic frameworks*) são uma nova classe de materiais porosos, resultante de ligantes orgânicos com nós metálicos, que está ganhando espaço e atenção devido às suas propriedades únicas de estrutura, alta área superficial interna, cavidades sintonizáveis e adaptação química. Em duas décadas mais de 20.000 MOFs foram sintetizados e estudados para diversas aplicações como separação de gases, catálise, separação de moléculas pequenas quando os poros são pequenos, incluindo a captação e tratamento de água, entre outras. Na questão fotovoltaica, os MOFs, compostos e derivados de MOFs são vistos como promissores substituintes dos materiais fotovoltaicos tradicionais. O motivo disso é a capacidade elevada de captura de luz e o alto custo de instalação por partes dos materiais utilizados hoje (LI et al., 2020).

Em comparação aos sílica gel e outros sorventes, os MOFs conseguem obter mais água e demandam menos energia, tornando o processo mais viável energeticamente e mais produtivo. Além disso, analisando as isotermas (Figura 1) pode-se concluir que uma mudança pequena na temperatura e/ou na umidade relativa pode acarretar uma grande mudança na coleta e captação de água (KIM et al., 2018).

Figura 1 - Isotermas de adsorção de água do MOF-801.



Fonte: Kim et al. (2018).

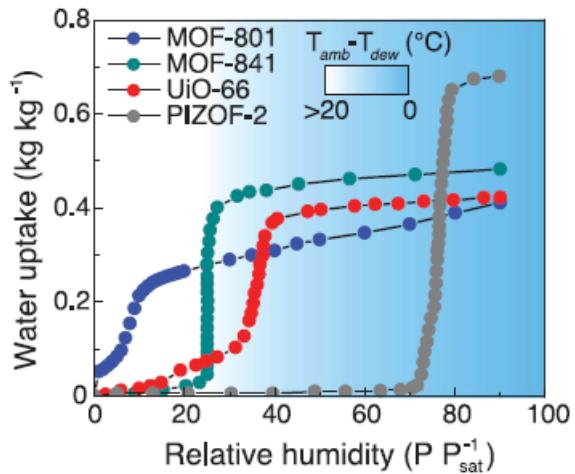
Analisando o gráfico acima (Figura 1), nota-se que, em temperaturas mais amenas, uma pequena variação da umidade relativa é capaz de adsorver uma grande quantidade de água, visto que essa informação seja crucial para o período noturno. Já no período diurno, a umidade relativa fica extremamente baixa e juntamente com a alta temperatura, a dessorção é proporcionada e o vapor de água é eliminado do material.

3.2.1. SELEÇÃO DA REDE ORGANOMETÁLICA

A afinidade do adsorvente pelo vapor de água e a quantidade de água trocada nos ciclos de adsorção/dessorção são fatores críticos na seleção do adsorvente que será utilizado para coletar água do ar ambiente (GORDEEVA et al., 2020).

Para utilizar os MOFs para coletar água com máximo rendimento e menor consumo de energia, é necessário analisar o aumento da captação de água dentro de uma faixa pequena de umidade relativa, a qual permite a máxima dessorção com o mínimo de acréscimo de temperatura. A Figura 2 apresenta as isotermas de algumas redes organometálicas (a base de Zr) a 25 °C, mostrando o acréscimo da capacidade de adsorção (quilograma de água por quilograma de MOF) com a pequena variação da umidade relativa do ambiente (pressão de vapor sobre pressão de saturação). A cor de fundo da Figura 2 apresenta a mínima diferença entre a temperatura ambiente e a de condensação (KIM et al., 2017).

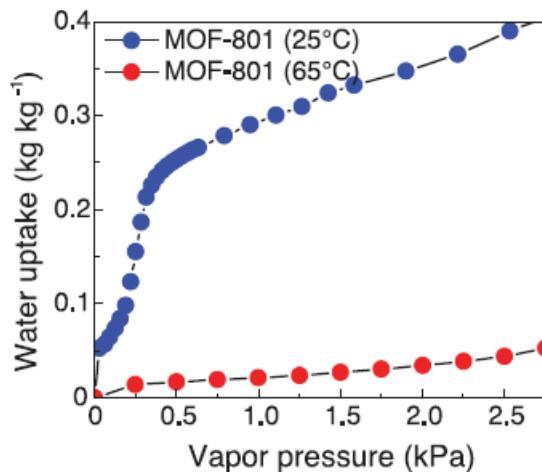
Figura 2 - Isotermas de MOFs a base de Zr.



Fonte: Kim et al. (2017).

Durante a noite, as regiões áridas apresentam, em média, 20% de umidade relativa. Analisando as isotermas, o MOF-801 ($[Zr_6O_4(OH)_4(\text{fumarato})_6]$) possui as melhores qualidades para as condições do ambiente, visto que, com a temperatura entre 25 e 65 °C, é capaz de coletar mais de 0,25 litro de água por quilograma de adsorvente a pressão de vapor acima de 0,6 kPa (Figura 3). Além disso, o MOF-801 possui diversas vantagens como boa performance pela agregação de moléculas de água dentro dos poros do material; estabilidade e reciclagem; e possui componentes baratos e bem conhecidos (KIM et al., 2017).

Figura 3 - Isoterma de adsorção do MOF-801 a 25 e 65 °C.



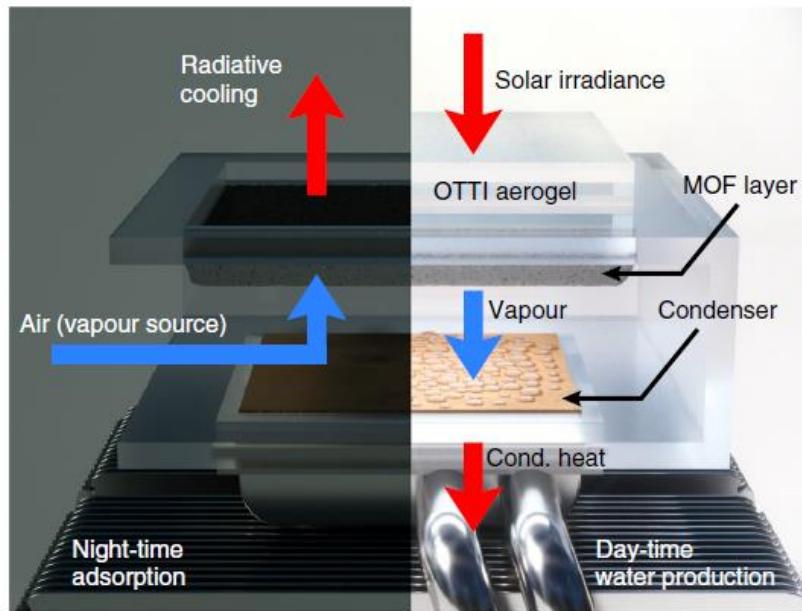
Fonte: Kim et al. (2017).

3.3. DISPOSITIVO

O dispositivo construído por Kim et al. (2018) foi utilizado na região de Tempe, Arizona, Estados Unidos, e esse trabalho foi baseado nesses experimentos e portanto, nesse aparato.

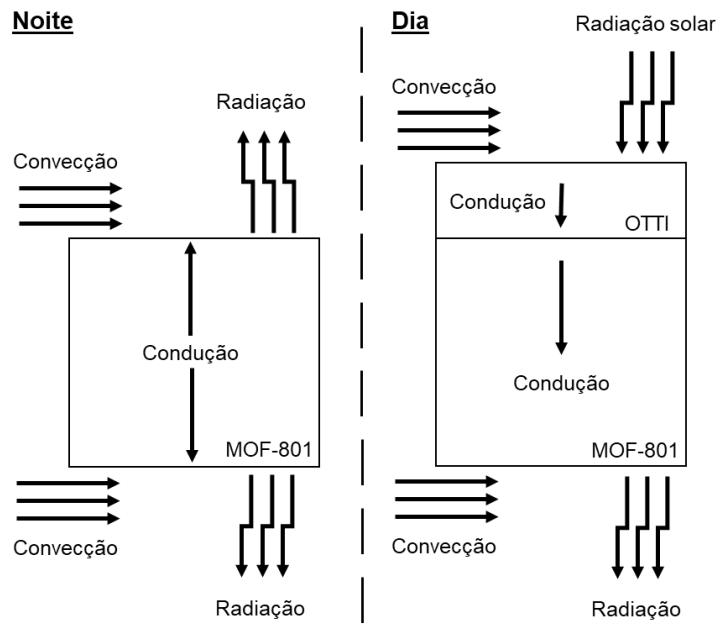
O dispositivo contém dois componentes principais, uma camada adsorvedora, constituída principalmente por MOF-801, e um sistema de condensador que é o responsável pela dissipação de calor (Figura 4). Durante a noite, uma das laterais da caixa é aberta, permitindo um fluxo de ar para dentro do dispositivo, saturando a camada de MOF, o qual perde energia para o céu, através da radiação. Durante o período diurno, a lateral é fechada e a face que receberá energia solar é coberta com isolante térmico transparente (OTTI aerogel). A radiação solar aquece a placa de MOF causando a dessorção do vapor de água devido a um gradiente de temperatura com o condensador. Ocorre a difusão do vapor da camada adsorvedora para o condensador, seguindo um gradiente de concentração, saturando o interior da caixa com vapor de água. O calor de condensação é dissipado para o ambiente, transformando, assim, o vapor d'água em água líquida (KIM et al., 2018).

Figura 4 - Dispositivo esquemático de coleta de água.



Fonte: Kim et al. (2018).

Figura 5 - Esquema das trocas de calor no MOF-801.



Fonte: Elaboração própria.

Fonte: Elaboração própria.

3.3.1. SÍNTESE DO MOF-801

"Em um frasco de 500 mL com tampa de rosca, 5,8 g (50 mmol) de ácido fumárico (Fluka, 99%) e 16 g (50 mmol) de ZrOCl₂ · 8H₂O (Alfa Aesar, 98%) foram dissolvidos em um solvente misto de DMF (dimetilformamida) e ácido fórmico (200 e 70 mL, respectivamente). A mistura foi então aquecida em forno isotérmico, a 130 °C, por 6 horas, para obter MOF-801 ativado como branco precipitado. O precipitado de três frascos de reação foi coletado, por um aparelho de filtração, usando um filtro de membrana (tamanho de poro de 45 µm), lavado três vezes com 100 mL de DMF, três vezes com 100 mL de metanol e seco ao ar estagnado. Amostra MOF foi secada ao ar e transferida para uma câmara de vácuo. A câmara foi evacuada pela primeira vez na temperatura da sala por 5 horas até a pressão ficar abaixo de 1 kPa. Depois disso, a amostra foi aquecida a vácuo a 70 °C por 12 horas e depois a 150 °C por mais 48 horas. Finalmente deu MOF-801 ativado como um pó branco (rendimento: 30 g)" (KIM et al., 2018).

3.3.2. SÍNTESE DO OTTI AEROGEL

"O OTTI aerogel de sílica foi sintetizado por polimerização sol-gel de ortossilicato de tetrametil (TMOS, 131903, Sigma Aldrich), usando uma solução de amônia (NH₃, 2,0 M em metanol, 341428, Sigma Aldrich) como catalisador para promover as reações de hidrólise e condensação. O TMOS foi diluído com metanol (MeOH, 322415, Sigma Aldrich) seguido pela adição de NH₃ e água. A razão molar de mistura de produtos químicos foi NH₃: TMOS: água: metanol = 0,004: 1: 4: 6. Em seguida, a solução foi gelificada em um recipiente de poliestireno. Após 2 semanas, o recipiente foi dissolvido usando acetona. O solvente principal foi substituído por etanol (EtOH, 89234-848, VWR) com o propósito em preparar para secagem por ponto crítico (CPD, modelo 931, Tousimis) como EtOH é miscível com CO₂ líquido. Para secar os géis úmidos em EtOH sem rachaduras, é importante secá-las lentamente para minimizar a pressão capilar durante o processo CPD. Foi utilizada uma taxa de sangramento de 100 psi h⁻¹ para diminuir a pressão da câmara de CPD de, aproximadamente, 1300 psi à pressão ambiente. Após a secagem, os aerogéis monolíticos foram recozidos a 400 °C por 24 horas para maximizar sua transmitância.

O aerogel foi cortado para o tamanho final usando um cortador a laser (Epilog Zing)" (KIM et al., 2018).

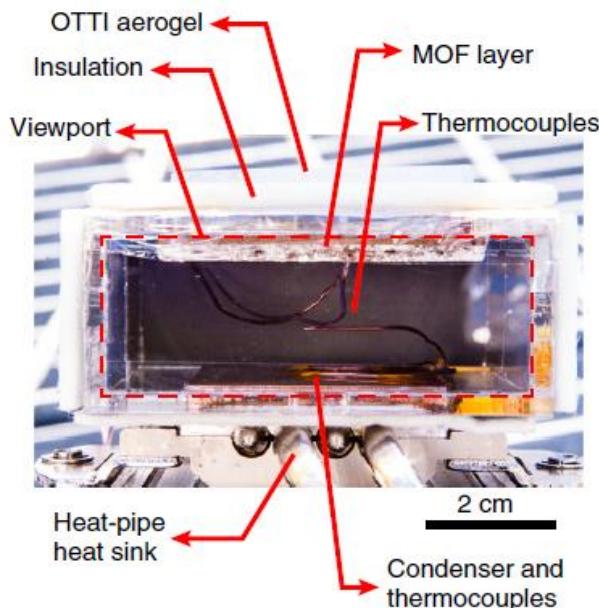
3.3.3. FABRICAÇÃO

"A camada adsorvente foi fabricada pela primeira brasagem de uma espuma porosa de cobre (aproximadamente 100 poros por polegada ou ppi), 0,26 cm de espessura, em uma placa de cobre ($5 \times 5 \times 0,17$ cm). O MOF-801 ativado foi infiltrado nessa estrutura de placa de espuma por *immersion drying* em, aproximadamente, 50% em peso de dispersão aquosa. A espuma de cobre forneceu rigidez estrutural e ajudou a melhorar a condutividade térmica efetiva da camada, fornecendo condutividade térmica intrinsecamente baixa do MOF poroso. A camada foi seca sob vácuo por 4 horas a temperatura de 70 °C e o total MOF-801 desidratado em massa foi caracterizado por 2,98 g. Isso corresponde a uma densidade de empacotamento de 464 kg m^{-3} (seco) e uma porosidade de 0,67. Para melhorar absorção solar, a parte de trás do adsorvedor foi revestida com tinta Pyromark. Este revestimento foi caracterizado opticamente usando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Cary 5000, Agilent) e constatou ter uma capacidade de absorção solar de 0,95.

A camada adsorvente foi então integrada a uma caixa construído com folhas de acrílico (espessura de 0,318 cm). A face superior foi projetada com um recorte, com tamanho igual à camada do adsorvedor ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) e orifícios-piloto para suspender a camada adsorvedora com cordas de nylon. Quaisquer lacunas encontradas entre as paredes laterais da camada adsorvedora e o recorte foram selados com graxa a vácuo de alta temperatura (Dow Corning). Além disso, uma camada de filme transparente de polietileno foi esticada sobre toda a face superior e selada contra as paredes laterais. Ambas as medidas impediram vazamento de qualquer vapor não absorvido. Foi feito isolamento térmico (cor branca) em todas as paredes laterais, exceto na porta de visualização. O lado do adsorvedor foi concluído colocando um pedaço de aerogel OTTI medindo $5 \times 5 \times 1$ cm. A face inferior da caixa foi feita com um recorte de 4×4 cm para permitir a integração com um conjunto de condensador. O conjunto do condensador compreendia uma peça de cobre polida de $4 \times 4 \times 0,6$ cm colado com epóxi térmico de alta condutividade (Omega Therm, Omega

Engineering) para um tubo dissipador de calor (NH-L9x65, Noctua). O calor dissipado na refrigeração do ar consistia em um conjunto de tubos entre aletas com um ventilador que consumia, aproximadamente, 0,9 W de energia elétrica para dissipar o calor da condensação. O dispositivo finalizado mediu $7 \times 7 \times 3,2$ cm (excluindo o dissipador de calor, ventilador, isolamento e aerogel) e foi montado em um plano com inclinação ajustável para permitir experimentos sob o GHI (sem concentração óptica, sem inclinação) e RNB (com concentração óptica de 1,8x e inclinação com ângulos de elevação de 55 a 75° e ângulos de azimute de 100 a 180°” (KIM et al., 2018).

Figura 6 - Dispositivo de captação de água.

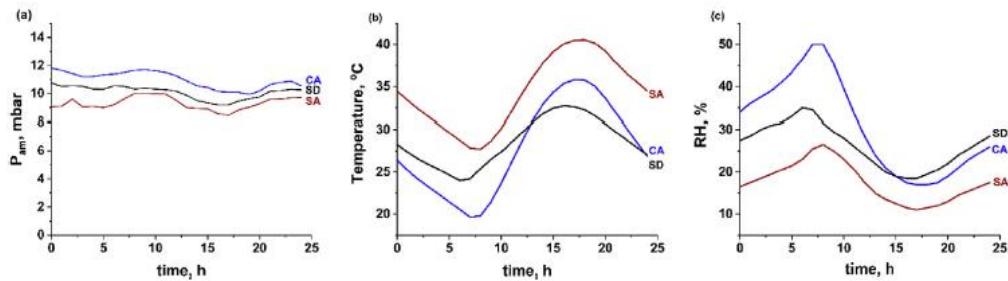


Fonte: Kim et al. (2018).

3.4. COLETA DE ÁGUA POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO

A extração de água proveniente do ar através da adsorção em regiões áridas é relativamente estável durante o ciclo diário. Assim, a pressão parcial de vapor no ar demonstra pequenas variações nesse período. Contudo, a temperatura ambiente e a umidade relativa possuem uma variação considerável. Vide Figura 7. (GORDEEVA et al., 2020).

Figura 7 - Variação durante o ciclo diário da pressão parcial de vapor (a), temperatura ambiente (b) e umidade relativa (c), Saara (SD), Arábia Saudita (SA) e Austrália Central (CA).



Fonte: Gordeeva et al. (2020).

Esse processo consiste em duas etapas. A etapa de adsorção ocorre no período noturno, em que o ar, com uma certa temperatura e pressão parcial de vapor, entra em contato com a camada de MOF-801 (adsorvedor), oco. A etapa de regeneração acontece durante o período diurno, no qual a radiação solar eleva a temperatura do sistema causando a dessorção do vapor coletado pelo adsorvedor durante a noite. O vapor então segue para a cavidade entre a placa e o condensador. Assim, o vapor ao entrar em contato com o dissipador de energia, perde calor e ocorre a condensação e, consequentemente, a coleta de água (GORDEEVA et al., 2020).

Assim, os principais fatores que afetam diretamente a eficiência da captação de água do ar são: as condições climáticas (temperatura ambiente e umidade relativa); fonte de calor para prover energia para dessorção de vapor; condensador que garanta a dissipação de calor necessária; e as propriedades do adsorvente (GORDEEVA et al., 2020).

A fração de água coletada durante a etapa de dessorção é afetada diretamente pela temperatura do condensador e as propriedades do adsorvente. Um dos métodos para elevar a eficiência da fração de água coletada é reduzir a temperatura do condensador, aumentando, por exemplo, a condução de calor nos tubos dissipadores presente no dispositivo (GORDEEVA et al., 2020).

3.5. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático desenvolvido por Kim et al. (2018), objetivou a predição da capacidade do material em coletar água e, assim, simular de acordo com as condições do modelo para averiguar se é ou não possível obter água em regiões áridas.

A modelagem teórica é baseada nos princípios de conservação de massa e energia e desenvolvida para entender e prever os processos de adsorção e dessorção do MOF-801, em que o domínio é a própria placa adsorvedora.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot D_v \nabla C - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \quad (1)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot k \nabla T + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \quad (2)$$

A equação de difusão (1) obtida a partir de um balanço de massa para um volume de controle infinitesimal, permite calcular e construir o perfil da concentração de vapor nos poros, em que C , ε e $\partial C_\mu / \partial t$ são, respectivamente, a concentração de vapor nos poros da placa com o adsorvente (em mol m⁻³), a porosidade da placa e a taxa instantânea média de adsorção no cristal. A concentração de vapor pode ser calculada utilizando a lei do gás ideal, $C = PR^{-1}T^{-1}$, em que P é a pressão (Pa), R é constante universal dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura (K). D_v é difusividade intercristalina do vapor (m² s⁻¹) através do MOF-801 e o fator de compressibilidade do vapor d'água a pressão atmosférica é quase unitário. (KIM et al., 2017).

A equação de condução de calor (2) obtida a partir de um balanço de massa para um volume de controle infinitesimal, permite calcular e construir o perfil da temperatura no interior da placa, omitindo o fenômeno de advecção (relativamente à baixa velocidade do ar através dos poros), em que o termo ρc_p é a capacidade térmica média local (J m⁻³ K⁻¹), k é a condutividade térmica (W m⁻¹ K⁻¹) e h_{ad} é o termo que representa a entalpia de adsorção (J mol⁻¹). A capacidade calorífica e a condutividade térmica incorporam a presença do componente metálico do MOF e o vapor adsorvido (KIM et al., 2017).

Nas equações 1 e 2, C_μ é a concentração de vapor no cristal adsorvente e, a taxa de adsorção instantânea média, $\partial C_\mu / \partial t$, pode ser aproximada conforme o modelo de força motriz linear:

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq} - C_\mu) \quad (3)$$

Sendo r_c o raio do cristal adsorvente (m), D_μ a difusividade intracristalina do vapor nos cristais adsorventes e C_{eq} a concentração de equilíbrio de vapor na temperatura local e pressão de vapor. Vale ressaltar que r_c e D_μ são adquiridos experimentalmente e C_{eq} pode ser estimado com uma interpolação linear das isotermas de adsorção, medido na faixa de temperatura de estudo (KIM et al., 2017).

4 MODELO MATEMÁTICO

O modelo a ser utilizado foi apresentado na seção Revisão da Literatura, utilizando as mesmas equações diferenciais parciais de temperatura e concentração:

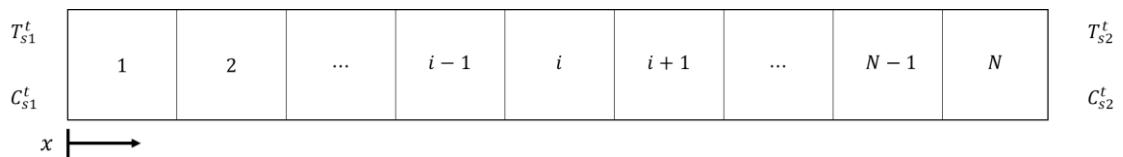
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot D_v \nabla C - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_\mu}{\partial t}$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot k \nabla T + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t}$$

4.1. DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES PELO MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS

Para realização do balanço de conservação de energia e de massa, dividiu-se a placa de MOF-801 em N volumes de dimensões iguais, em que a distância entre o centro de um volume i a outro foi dado por $\Delta x = L/N$, com $i = 1, \dots, N$. Admitiu-se que o problema seja unidimensional, havendo variação de temperatura e concentração em x apenas. Para resolução do problema, utilizou-se o Método dos Volume Finitos Explícito, a qual não é condicionalmente estável.

Figura 8 - Esquema dos volumes finitos do MOF-801.



Fonte: Elaboração própria.

4.2. BALANÇO DE ENERGIA

Inicialmente, foi realizado um balanço de energia para os volumes internos da malha ($1 < i < N$), excluindo os volumes da fronteira. O balanço de energia é dado por:

$$\rho c_p \Delta V \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} = k A_c \frac{T_{i-1}^t - T_i^t}{\Delta x} + k A_c \frac{T_{i+1}^t - T_i^t}{\Delta x} + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \Delta V \quad (4)$$

$$T_i^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\rho c_p} \left[\frac{k}{\Delta x^2} (T_{i-1}^t - 2T_i^t + T_{i+1}^t) + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right] + T_i^t \quad (5)$$

Sendo ρ a massa específica da placa adsorvedora, c_p o calor específico da placa adsorvedora, A_c área da placa adsorvedora e k a condutividade da placa adsorvedora. $T_i^{t+\Delta t}$ a temperatura após um intervalo de tempo (Δt) no volume central, T_i^t a temperatura do volume central no instante de tempo t , T_{i-1}^t a temperatura do volume à esquerda do central no instante de tempo t e T_{i+1}^t a temperatura do volume à direita do central no instante de tempo t . h_{ad} é a entalpia de adsorção, ε é a porosidade da placa e $\frac{\partial C_\mu}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração intracristalina avaliada no instante t .

Em seguida, foi realizado o balanço de energia para o primeiro volume, ou seja, para $i = 1$. O balanço de energia nesse caso será:

$$\rho c_p \Delta V \frac{T_1^{t+\Delta t} - T_1^t}{\Delta t} = k A_c \frac{T_{s1}^t - T_1^t}{\Delta x/2} + k A_c \frac{T_2^t - T_1^t}{\Delta x} + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \Delta V \quad (6)$$

$$T_1^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\rho c_p} \left[\frac{k}{\Delta x^2} (2T_{s1}^t - 3T_1^t + T_2^t) + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right] + T_1^t \quad (7)$$

Sendo $T_1^{t+\Delta t}$ a temperatura após um intervalo de tempo (Δt) no volume 1, T_1^t a temperatura do volume 1 no instante de tempo t , T_2^t a temperatura do volume 2 no instante de tempo t e T_{s1}^t a temperatura superficial no instante de tempo t . h_{ad} é a entalpia de adsorção, ε é a porosidade da placa e $\frac{\partial C_\mu}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração intracristalina.

Analogamente para o outro extremo, foi realizado o balanço para o último volume, ou seja, para $i = N$. O balanço é dado por:

$$\rho c_p \Delta V \frac{T_N^{t+\Delta t} - T_N^t}{\Delta t} = k A_c \frac{T_{s2}^t - T_N^t}{\Delta x/2} + k A_c \frac{T_{N-1}^t - T_N^t}{\Delta x} + h_{ad}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \Delta V \quad (8)$$

$$T_N^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\rho c_p} \left[\frac{k}{\Delta x^2} (2T_{s2}^t - 3T_N^t + T_{N-1}^t) + h_{ad}(1-\varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right] + T_N^t \quad (9)$$

Sendo $T_N^{t+\Delta t}$ a temperatura após um intervalo de tempo (Δt) no último volume, T_N^t a temperatura do último volume no instante de tempo t , T_{N-1}^t a temperatura do penúltimo volume no instante de tempo t e T_{s2}^t a temperatura superficial no instante de tempo t . h_{ad} é a entalpia de adsorção, ε é a porosidade da placa e $\frac{\partial C_\mu}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração intracristalina. As temperaturas superficiais T_{s1}^t e T_{s2}^t são calculadas a partir da aplicação das condições de contorno.

4.3. BALANÇO DE MASSA

De início, realizou-se o balanço de massa para os volumes internos da malha ($1 < i < N$). O balanço é dado pela seguinte forma:

$$\varepsilon \Delta V \frac{C_i^{t+\Delta t} - C_i^t}{\Delta t} = \varepsilon A_c D_v \frac{C_{i-1}^t - C_i^t}{\Delta x} + \varepsilon A_c D_v \frac{C_{i+1}^t - C_i^t}{\Delta x} - (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \Delta V \quad (10)$$

Sendo $C_i^{t+\Delta t}$ a concentração de água após um intervalo de tempo (Δt) no volume central, C_i^t a concentração de água no volume central no instante de tempo t , C_{i-1}^t a concentração de água no volume à esquerda do central no instante de tempo t e C_{i+1}^t a concentração de água no volume à direita do central no instante de tempo t . Também, D_v é a difusividade intercristalina do vapor no ar nos poros, ε é a porosidade do material, em que será armazenado água e $\frac{\partial C_\mu}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração intracristalina.

Rearranjando,

$$C_i^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{D_v}{\Delta x^2} (C_{i-1}^t - 2C_i^t + C_{i+1}^t) - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right] + C_i^t \quad (11)$$

O balanço de massa no volume 1 é dado por:

$$\varepsilon \Delta V \frac{C_1^{t+\Delta t} - C_1^t}{\Delta t} = \varepsilon A_c D_v \frac{C_{s1}^t - C_1^t}{\Delta x / 2} + \varepsilon A_c D_v \frac{C_2^t - C_1^t}{\Delta x} - (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \Delta V \quad (12)$$

Sendo $C_1^{t+\Delta t}$ a concentração de água após um intervalo de tempo (Δt) no volume 1, C_1^t a concentração de água no volume 1 no instante de tempo t , C_2^t a concentração de água no volume 2 no instante de tempo t , C_{s1}^t a concentração de vapor no ar na superfície da placa. Também, D_v é a difusividade intercristalina do vapor no ar nos poros, ε é a porosidade da placa, em que será armazenado água e $\frac{\partial C_\mu}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração intracristalina.

Portanto,

$$C_1^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{D_v}{\Delta x^2} (2C_{s1}^t - 3C_1^t + C_2^t) - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right] + C_1^t \quad (13)$$

Finalizando, para o volume $i = N$, o balanço de massa no volume N é dado por:

$$\varepsilon \Delta V \frac{C_N^{t+\Delta t} - C_N^t}{\Delta t} = \varepsilon A_c D_v \frac{C_{N-1}^t - C_N^t}{\Delta x} + \varepsilon A_c D_v \frac{C_{s2}^t - C_N^t}{\Delta x / 2} - (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \Delta V \quad (14)$$

Sendo $C_N^{t+\Delta t}$ a concentração de água após um intervalo de tempo (Δt) no volume N , C_N^t a concentração de água no volume N no instante de tempo t , C_{N-1}^t a concentração de água no volume $N - 1$ no instante de tempo t e C_{s2}^t a concentração de vapor no ar presente na superfície da placa. Também, D_v é a difusividade intercristalina de vapor, ε é a porosidade do material, em que será armazenado água e $\frac{\partial C_\mu}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração intracristalina.

Rearranjando,

$$C_N^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{D_v}{\Delta x^2} (C_{N-1}^t - 3C_N^t + 2C_{s2}^t) - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right] + C_N^t \quad (15)$$

As concentrações superficiais C_{s1}^t e C_{s2}^t são calculadas a partir da aplicação das condições de contorno.

4.4. TAXA DE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INTRACRISTALINA

A taxa de variação da concentração de água nos vazios entre os cristais é calculada como:

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{C_\mu^{t+\Delta t} - C_\mu^t}{\Delta t} \quad (16)$$

Sendo $C_\mu^{t+\Delta t}$ a concentração nos vazios no instante $t + \Delta t$, C_μ^t a concentração nos vazios no instante t e Δt é o intervalo de tempo.

Usando o modelo de força motriz linear (*linear driving force model*) (NARAYANAN et al., 2014), a taxa média de adsorção em um único cristal adsorvente é dada por:

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \quad (17)$$

Sendo r_c o raio do cristal adsorvente, D_μ a difusividade intracristalina e C_{eq}^t a concentração de equilíbrio do vapor adsorvido e é dado pelas isotermas de adsorção em função da umidade relativa no cristal (NARAYANAN et al., 2014). Na Figura 1 estão as isotermas de adsorção do MOF-801.

Assim, igualando as equações 16 e 17:

$$\frac{C_\mu^{t+\Delta t} - C_\mu^t}{\Delta t} = \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \quad (18)$$

$$C_\mu^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + C_\mu^t \quad (19)$$

4.5. RESUMO DAS EQUAÇÕES

A seguir, está um resumo das equações utilizadas nas simulações discretizadas pelo Método dos Volumes Finitos Explícito. Vale lembrar que esse método possui certa instabilidade e, portanto, não é um método estável numericamente.

Para $1 < i < N$:

$$T_i^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\rho c_p} \left[\frac{k}{\Delta x^2} (T_{i-1}^t - 2T_i^t + T_{i+1}^t) + h_{ad}(1-\varepsilon) \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + T_i^t$$

$$C_i^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{D_v}{\Delta x^2} (C_{i-1}^t - 2C_i^t + C_{i+1}^t) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + C_i^t$$

Para $i = 1$:

$$T_1^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\rho c_p} \left[\frac{k}{\Delta x^2} (2T_{s1}^t - 3T_1^t + T_2^t) + h_{ad}(1-\varepsilon) \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + T_1^t$$

$$C_1^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{D_v}{\Delta x^2} (2C_{s1}^t - 3C_1^t + C_2^t) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + C_1^t$$

Para $i = N$:

$$T_N^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\rho c_p} \left[\frac{k}{\Delta x^2} (T_{N-1}^t - 3T_N^t + 2T_{s2}^t) + h_{ad}(1-\varepsilon) \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + T_N^t$$

$$C_N^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{D_v}{\Delta x^2} (C_{N-1}^t - 3C_N^t + 2C_{s2}^t) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + C_N^t$$

Equação para o cristal:

$$C_\mu^{t+\Delta t} = \Delta t \left[\frac{15}{r_c^2} D_\mu (C_{eq}^t - C_\mu^t) \right] + C_\mu^t$$

5 CONDIÇÕES DE CONTORNO

As temperaturas superficiais T_{s1}^t e T_{s2}^t são, respectivamente, a temperatura superficial na superfície inferior da placa, ou seja, para $x = 0$, a qual está dentro do dispositivo, e a temperatura na superfície exposta ao céu, $x = L$, ambas no instante t . A concentração superficial nas superfícies inferior e superior, no instante t , são definidas como C_{s1}^t e C_{s2}^t , respectivamente. Além disso, a área da placa de MOF, do aerogel e do condensador são iguais ($A_c = A_{OTTI} = A_{cond}$).

5.1. PERÍODO NOTURNO

Para determinar a temperatura em $x = 0$, foi considerado a transferência de calor por radiação entre a placa e a superfície do condensador e a transferência de calor por convecção natural entre a placa e o ar quiescente no espaço entre a placa e o condensador. O balanço é dado por:

$$q_1 = q_{conv} + q_{rad} \quad (20)$$

Sendo q_1 a transferência de calor proveniente da condução do primeiro volume para a superfície da placa, q_{conv} a transferência de calor por convecção e q_{rad} a transferência de calor por radiação.

A transferência de calor por radiação pode ser calculada por:

$$q_{ij} = A_i F_{ij} \sigma (T_i^4 - T_j^4) \quad (21)$$

Sendo A_i é a área da superfície que emite radiação, F_{ij} é o fator de forma, o qual consiste na fração de radiação que deixa a superfície i e alcança a superfície j , σ é a constante de Stefan-Boltzmann, T_i é a temperatura da superfície i e T_j é a temperatura na superfície j . Então,

$$A_c k \frac{T_1^t - T_{s1}^t}{\Delta x / 2} = A_c h_{conv}(T_{s1}^t - T_\infty^t) + A_c F \sigma (T_{s1}^{t^4} - T_{cond}^{t^4}) \quad (22)$$

T_∞^t é a temperatura do ar no instante t , T_{cond}^t a temperatura do condensador no instante t , T_1^t a temperatura do volume 1 no instante t , A_c a área da placa e h_{conv} coeficiente de transferência de calor por convecção natural.

Em $x = L$, a placa está exposta ao ar ambiente e ao céu. Durante o período da noite, ocorre transferência de calor por convecção com o ar e por radiação com o céu.

Assim, na superfície superior, o balanço é da seguinte forma:

$$q_N = q_{conv} + q_{rad} \quad (23)$$

Em que q_N é a transferência de calor por condução proveniente do último volume à superfície superior da placa, q_{conv} é a transferência de calor por convecção com ar e q_{rad} é a transferência de calor por radiação entre a superfície da placa e o céu.

$$q_{rad} = A_c h_{rad}(T_{s2}^t - T_{céu}^t) \quad (24)$$

Sendo $T_{céu}^t$ a temperatura do céu efetiva no instante t e h_{rad} o coeficiente linearizado de transferência de calor por radiação dado por:

$$h_{rad} \equiv \varepsilon' \sigma (T_{s2}^t + T_{céu}^t)(T_{s2}^{t^2} + T_{céu}^{t^2}) \quad (25)$$

E sendo ε' a emissividade da superfície superior da placa, admitindo-se comportamento de corpo cinza, então na equação 23:

$$A_c k \frac{(T_N^t - T_{s2}^t)}{\Delta x / 2} = A_c h_{conv}(T_{s2}^t - T_\infty^t) + A_c \varepsilon' \sigma (T_{s2}^{t^4} - T_{céu}^{t^4}) \quad (26)$$

Sendo T_∞^t a temperatura do ambiente no instante t e $T_{céu}^t$ a temperatura do céu responsável pelo resfriamento por radiação no instante t .

Para as concentrações superficiais, como não há mudança de estado físico e admitindo que não há diferença de concentração de vapor no ar e na superfície da placa, a concentração superficial inferior é dada por:

$$C_{s1}^t = \frac{P^t}{RT_\infty^t} \quad (27)$$

Sendo P^t a pressão de vapor no instante t , R a constante universal dos gases perfeitos e T_∞^t a temperatura do ar no instante t . Também:

$$P^t = P_{sat}^T U_R \quad (28)$$

Sendo P_{sat}^T a pressão de saturação de vapor na temperatura T e U_R a umidade relativa ambiental.

Para a concentração superficial superior, os autores utilizaram uma tinta preta para pintar a superfície de modo que a radiação seja mais eficiente e, pela explicação deles, a entrada de vapor na placa é através da superfície inferior. Portanto, a concentração na superfície superior é igual a concentração no volume N .

$$C_{s2}^t = C_N^t \quad (29)$$

5.2. PERÍODO DIURNO

Durante o período diurno, na superfície inferior, para o cálculo da temperatura superficial foi considerado a transferência de calor por convecção com o ar aprisionado na caixa e a transferência de calor por radiação com o condensador.

$$A_c k \frac{T_1^t - T_{s1}^t}{\Delta x / 2} = A_c h_{conv}(T_{s1}^t - T_{cond}^t) + A_c F \sigma (T_{s1}^{t^4} - T_{cond}^{t^4}) \quad (30)$$

Sendo T_{cond}^t a temperatura do condensador no instante t , T_1^t a temperatura do volume 1 no instante t , A_c a área da placa e h_{conv} o coeficiente de transferência térmica por convecção.

Já na superfície superior, foi inserido o OTTI aerogel para reduzir drasticamente a transferência de calor para a vizinhança. O aerogel é opaco ao infravermelho e semitransparente à irradiação solar. O fluxo solar será responsável pelo grande

aumento de temperatura da placa durante o dia. Assim, o balanço térmico fica da seguinte forma:

$$q_N + F_{sol} = q_{cond}^{OTTI} + q_{conv}^{OTTI} \quad (31)$$

Sendo q_N o fluxo de calor por condução proveniente do último volume à superfície superior da placa, q_{cond}^{OTTI} a transferência de calor por condução do contato entre a superfície e o aerogel, q_{conv}^{OTTI} a transferência de calor por convecção entre a superfície do aerogel e o ar, q_{rad} a transferência de calor da superfície da placa para o céu e F_{sol} o valor do fluxo solar durante o período. Assim,

$$A_c k \frac{T_N^t - T_{s2}^t}{\Delta x / 2} + A_c F_{sol} = \frac{A_c k_{OTTI}}{L_{OTTI}} (T_{s2}^t - T_{OTTI}^t) + A_c h_{conv} (T_{OTTI}^t - T_\infty^t) \quad (32)$$

Sendo k_{OTTI} e L_{OTTI} a condutividade térmica e a altura do aerogel respectivamente, T_{OTTI}^t a temperatura do aerogel no instante t e T_∞^t a temperatura do ambiente no instante t .

Ainda, podemos utilizar da analogia com a eletricidade e determinar a resistência térmica equivalente (R_{eq}), entre a placa e o aerogel, e da convecção, entre o ar e o aerogel.

$$R_{eq} = \frac{1}{A_c h_{conv}} + \frac{L_{OTTI}}{A_c k_{OTTI}} \quad (33)$$

Rearranjando,

$$A_c k \frac{T_N^t - T_{s2}^t}{\Delta x / 2} + A_c T_r f_{sol} = \frac{1}{R_{eq}} (T_{s2}^t - T_\infty^t) \quad (34)$$

Sendo T_r a transmissividade do aerogel à radiação solar e f_{sol} a taxa com que a radiação solar incide sobre o aerogel.

Para a concentração superficial, como o aerogel está obstruindo a passagem de vapor na superfície superior, a concentração C_{s2}^t possui o mesmo valor que a concentração do volume N , ou seja, não há difusão entre o centro do último volume e a superfície da placa. Ou seja,

$$C_{s2}^t = C_N^t \quad (35)$$

Já para a superfície inferior, o contorno é dado por um gradiente de concentração entre o primeiro volume da placa de MOF e a superfície do condensador, em que o transporte de vapor desse volume até o condensador é dado pela difusão até a superfície da placa e a difusão no ar confinado. Assim:

$$\frac{A_c D_v}{\Delta x / 2} (C_1^t - C_{s1}^t) = \frac{A_c D_{ar}}{L_{cond-MOF}} (C_{s1}^t - C_{cond}^t) \quad (36)$$

Sendo D_{ar} a difusividade de vapor d'água no ar, $L_{cond-MOF}$ a distância entre a superfície inferior da placa de MOF e o condensador e C_{cond}^t a concentração de vapor na superfície do condensador no instante t , que é calculado como:

$$C_{cond}^t = \frac{P_{sat}^{T_{cond}}}{R T_{cond}^t} \quad (37)$$

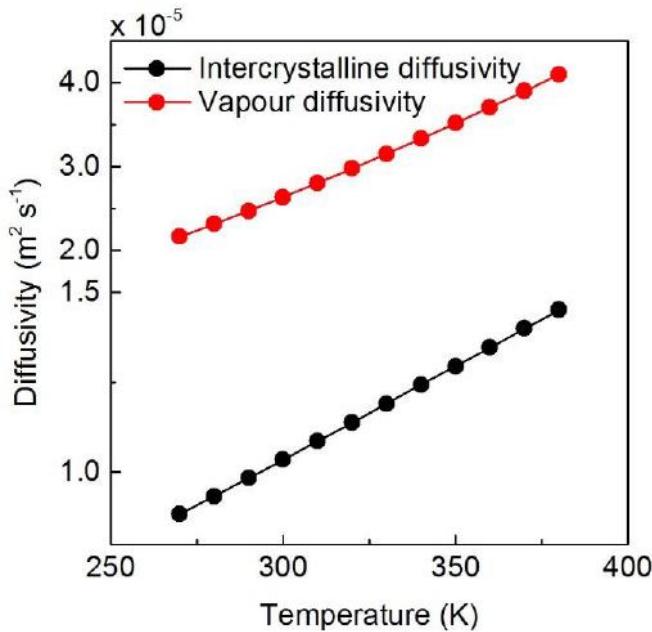
Sendo $P_{sat}^{T_{cond}}$ a pressão de saturação de vapor na temperatura do condensador e T_{cond} a temperatura do condensador no instante t .

6 CONDIÇÕES INICIAIS E VARIÁVEIS

Inicialmente, foi aproximada a variação da temperatura ambiental e umidade relativa por funções de 1º grau, em que os pontos foram retirados das curvas de temperatura do experimento de Kim et al. (2018). Além disso, a curva de pressão de saturação de vapor d'água foi gerada a partir de tabela de propriedades termodinâmicas da água, em que relaciona a temperatura e a pressão, aproximando essas combinações em uma função exponencial. Mas, pode ser utilizada a equação do tipo Antoine também.

Em relação à difusividade, a curva relacionada à intracristalina foi obtida realizando uma aproximação de função exponencial através dos valores obtidos experimentalmente pelos autores em temperaturas de 25 °C e 65 °C. Já as difusividades intercristalina e no ar, foram obtidas através da Figura 9.

Figura 9 - Difusividades de vapor intercristalina e no ar.



Fonte: Kim et al. (2018).

Para as condições de temperatura e concentração, a temperatura do céu foi determinada realizando diversas simulações do período noturno de modo que a

diferença entre o ambiente e a superfície do MOF ficasse, aproximadamente, em 3 °C. Assim, foi determinado que a temperatura do céu é de -15 °C e constante durante o período. Para as temperaturas superficiais e dos volumes no início da simulação, todos estavam em equilíbrio térmico com o ambiente e com valor de 28 °C e o condensador, desde o início até a exposição ao sol, acompanhou o equilíbrio com o ambiente e, em seguida, ficou constante a 33 °C. A placa foi desidratada pelos autores antes do experimento, portanto, as concentrações de vapor nos volumes e nos cristais são nulas. Por último, o fluxo solar foi considerado 1 kW.m⁻² para as simulações sem otimização da concentração e óptica e 1,5 kW.m⁻² para as simulações com otimização da concentração óptica.

Tabela 1 - Valores das propriedades e parâmetros utilizados nas simulações.

Constantes	Valores
N	5
L	0,00257 m
ρ	464 kg.m ⁻³
c_p	760 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
k	4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
A_c	0,0025 m ²
ε	0,67
r_c	0,5 μm
h_{conv}	10 W.m ⁻² .K ⁻¹
k_{OTTI}	0,02 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
L_{OTTI}	0,01 m
$L_{cond-MOF}$	0,018 m
σ	56,7 nm
ε'	0,98
R	8,3144 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
h_{ad}	55 kJ.mol ⁻¹
T_r	0,83

Fonte: Adaptado de Kim et al. (2018).

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para todas as simulações foram consideradas as mesmas condições iniciais, de contorno e condições relacionadas ao ambiente, como temperatura do céu, temperatura do ar e umidade relativa. Fora isso, muitos parâmetros e condições, como as de contorno, não foram documentadas por Kim et al. (2018) e explicadas. Uma grande dificuldade foi na determinação da temperatura do céu, a qual é de extrema importância pois ela que determina a taxa de resfriamento da placa adsorvedora que, por consequência, eleva a umidade relativa na superfície do MOF.

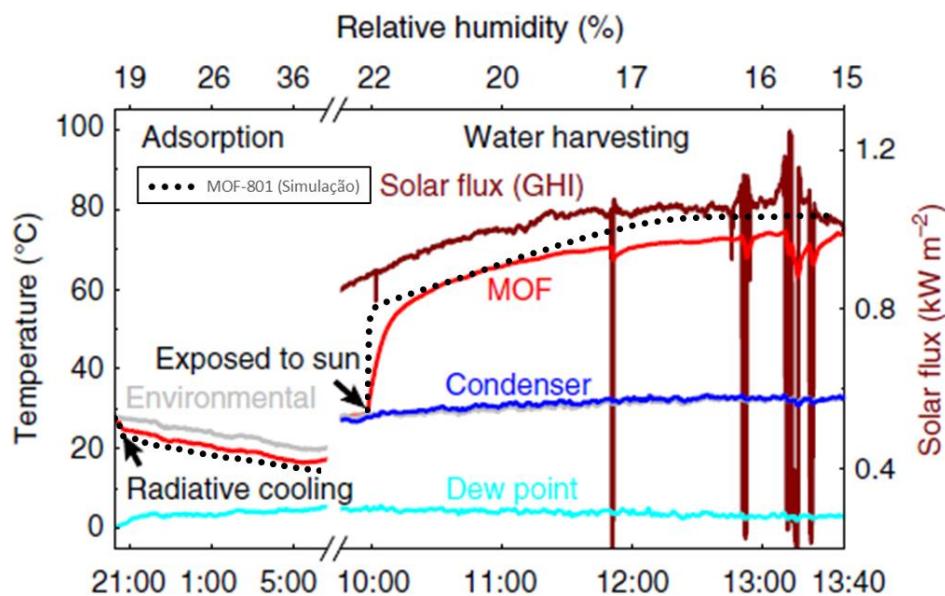
As simulações reproduziram as condições dos experimentos realizados por Kim et al. (2018) incluindo os de otimização da concentração óptica, em que foram colocadas lentes biconvexas, que leva a uma concentração do fluxo solar. Através dessas simulações, foi possível calibrar o modelo, visto que algumas variáveis, principalmente, ligadas aos cristais, como volume dos vazios.

O período da simulação foi de 17 horas, ou seja, um único ciclo diário tendo início às 21:00 e finalizando às 14:00 do dia seguinte e, inicialmente, a placa de MOF estava totalmente sem vapor de água e em equilíbrio térmico com o ar ambiente. Além disso, foi considerado que todo vapor que sai da placa adsorvedora é transformado em água líquida e não foram levadas em conta as limitações cinéticas.

7.1. SIMULAÇÃO SEM OTIMIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO ÓPTICA

Nessa simulação, o resultado obtido foi uma quantidade de água coletada de, aproximadamente, 0,20 kg de água por kg de MOF-801 e vapor residual na placa de 0,085 kg de água por kg de MOF-801. Comparando com os resultados obtidos por Kim et al. (2018), o valor da simulação foi 0,19 kg de água por kg de MOF-801 com quantidade residual de 0,09 kg de água por kg de MOF-801. A Figura 10 apresenta as temperaturas da simulação do modelo desenvolvido e as temperaturas medidas no experimento em campo dos autores.

Figura 10 - Evolução da temperatura em um ciclo diário sem otimização da concentração óptica.



Fonte: Elaboração própria.

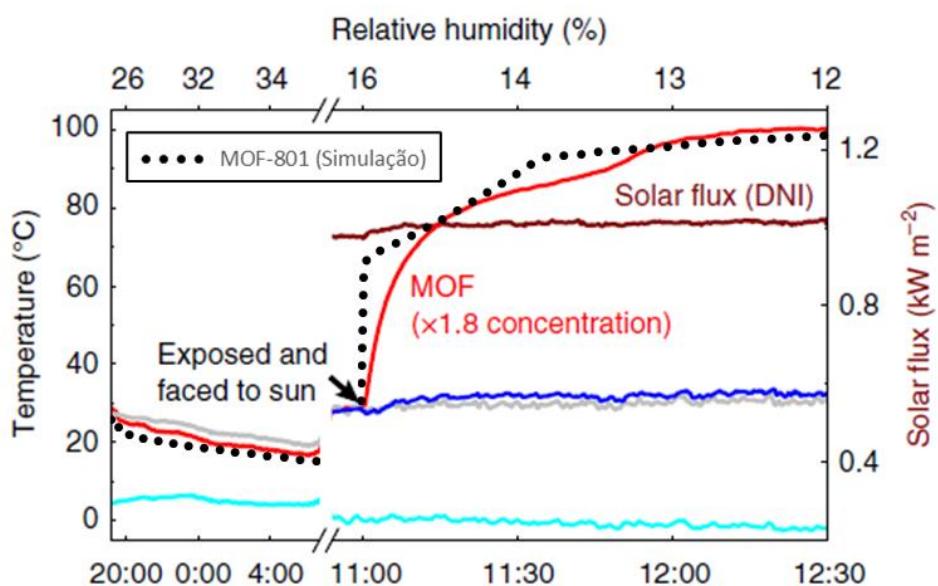
Analizando a Figura 10, pode-se notar que durante o período noturno ambas as curvas, numérica (pontos pretos) e experimental (linha vermelha), mantiveram o perfil, porém com uma diferença de 37% entre elas. Já no período diurno, a temperatura no modelo sobe rapidamente ao incidir o fluxo solar, afastando-se da curva experimental logo nesse momento. No período das 6:00 até 10:00, os autores não documentaram o que realmente ocorreu, inclusive nas curvas geradas por eles só é possível notar que, momentos antes de expor o dispositivo ao sol, o condensador, o MOF e o ambiente estão em equilíbrio térmico. Portanto, no modelo foi considerado que, na placa, não entraria vapor e nem sairia, havendo apenas difusão de vapor nos poros e adsorção ou dessorção nos cristais.

7.2. SIMULAÇÃO COM OTIMIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO ÓPTICA

Com otimização óptica, a temperatura final ficou bem acima quando comparada com a sem as lentes biconvexas. Por esse motivo, a dessorção ocorreu de forma mais rápida e mais intensa, levando a uma geração de água maior e, consequentemente,

menor quantidade residual de água. A predição dessa situação resultou em uma capacidade de captação de, aproximadamente, 0,27 kg de água por kg de MOF-801 e resíduo de 0,015 kg por kg de adsorvedor, aproximadamente, e a medição de Kim et al. (2018) foi de 0,28 kg de água captada por kg de MOF-801. Assim, o modelo também atingiu resultados muito satisfatórios para essa situação.

Figura 11 - Evolução da temperatura em um ciclo diário com otimização da concentração óptica.



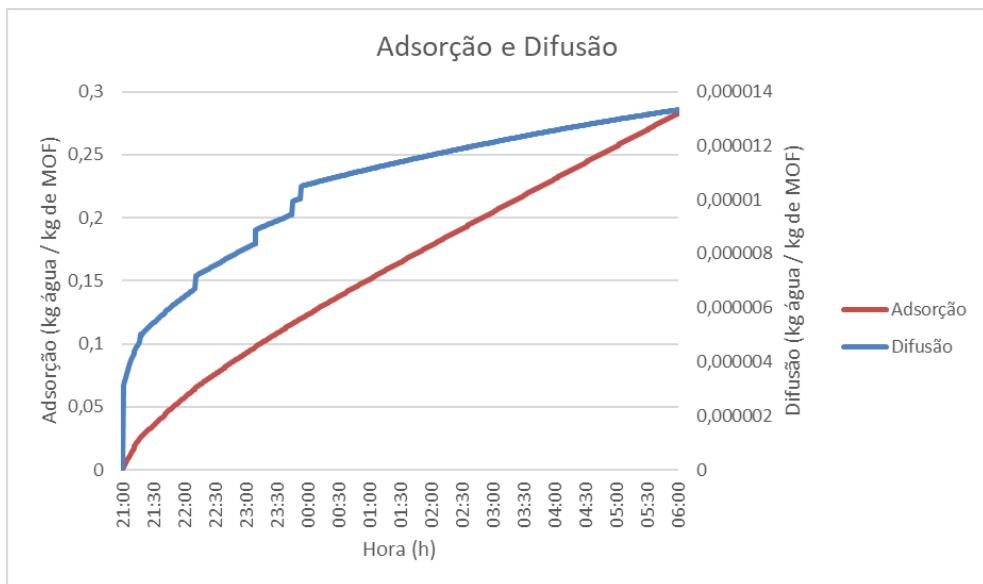
Fonte: Elaboração própria.

Analizando a Figura 11, durante o período noturno, as curvas de temperatura mantiveram o perfil e a diferença de 37% em relação à experimental, assim como aconteceu no outro experimento. Além disso, a curva de temperatura, bem como a temperatura final, condiz com o resultado experimental, chegando próxima dos 100 °C. Segundo Kim et al. (2018), para esse caso, a questão das limitações cinéticas foi suprimida devido à elevada temperatura que a placa permaneceu.

7.3. ADSORÇÃO E DIFUSÃO

Sobre a cinética entre difusão nos poros da placa e a adsorção nos cristais, foram levantados os pontos para avaliação da velocidade desses processos em função do tempo. Vide Figura 12.

Figura 12 - Comparação entre adsorção e difusão.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 12 apresenta a curva de difusão de vapor nos poros da placa e adsorção de vapor nos cristais durante o período noturno. Analisando o gráfico, a taxa com que o vapor d'água difunde nos poros da placa é maior que a taxa de vapor adsorvida nos cristais. Contudo, em questões de valores absolutos, a adsorção é a responsável pela capacidade de água armazenada durante as horas noturnas.

7.4. DISCUSSÃO

Sobre o perfil de temperatura, houve uma diferença de 37% na temperatura da placa da simulação e do experimento dos autores. A grande questão de todo o trabalho foi a falta de informações relacionadas às condições de contorno e os valores dos parâmetros utilizados. Durante o período noturno, a temperatura do céu é o maior

impactante no perfil de temperatura durante a adsorção e não está documentado o valor desse fator, ou seja, ele requer uma atenção especial e o valor utilizado foi determinado através de simulações.

No período de dessorção, as curvas de temperaturas das simulações possuem o perfil bem próximo das curvas experimentais com exceção de que estão deslocadas por uma certa angulação. Esse deslocamento é devido ao aquecimento extremamente rápido da placa, pelo fluxo solar, em relação ao experimento e esse fato é causado pelos valores dos parâmetros de transferência de calor não estarem de acordo com os casos reais, como por exemplo condutividade térmica do OTTI e o coeficiente de transferência térmica por convecção. Uma simples brisa é suficiente para elevar o valor de h_{conv} e diminuir esse aquecimento acelerado e não se tem a informação a respeito disso.

A respeito dos pontos de inflexão da curva de difusão de vapor nos poros (Figura 12), visto que é gerada a partir de uma equação diferencial parcial, sem restrição no domínio, uma possível explicação para esse acontecimento é não ter envolvido algum fator nas condições de contorno que envolve a concentração de vapor na superfície da placa. A outra explicação é que podem ser erros vindos de aproximações numéricas, visto que o modelo é unidimensional e a formulação do método é explícita, o qual não é estável numericamente. As equações estão corretas uma vez que na seção APÊNDICES está documentada as validações dessas equações em problemas mais simples da literatura como forma de verificação do método e da implementação computacional.

Por último, apesar das inconsistências, o modelo foi capaz de reproduzir os experimentos com diferença de, aproximadamente, 5% de quantidade de água captada em relação aos dados experimentais, e a mesma diferença para o vapor d'água residual nos poros da placa.

8 CONCLUSÃO

A partir do trabalho realizado, pode-se concluir que o desenvolvimento do modelo matemático transitório e unidimensional para o cálculo da transferência de calor e massa no interior do dispositivo e sua vizinhança foi atendido com sucesso. Além disso, o Método dos Volumes Finitos com formulação explícita foi suficiente para discretizar as equações diferenciais parciais resultantes.

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização em escala maior desse material venha a diminuir a questão hídrica em regiões que passam grandes períodos de seca. Portanto, uma possível continuação deste trabalho seja a simulação e possível experimentação na caatinga brasileira e averiguar qual melhor MOF se adequa a região e qual a capacidade de coletar água.

9 REFERÊNCIAS

- GORDEEVA, L. G. et al. Potable water extraction from the atmosphere: Potential of MOFs. **Renewable Energy**, v. 148, p. 72–80, 2020.
- KIM, H. et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. **Science**, v. 356, n. 6336, p. 430–434, 2017.
- KIM, H. et al. Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2018.
- LI, X. et al. Metal–organic frameworks as a platform for clean energy applications. **EnergyChem**, v. 2, n. 2, p. 100027, 2020.
- MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity. **American Association for the Advancement of Science**, 2016.
- NARAYANAN, S. et al. Optimization of adsorption processes for climate control and thermal energy storage. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 77, p. 288–300, 2014.
- SOLEIMANI DORCHEH, A.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, n. 1, p. 10–26, 2008.
- THEODORE L. BERGMAN, ADRIENNE S. LAVINE, FRANK P. INCROPERA, D. P. D. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 8th Edition | Wiley**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- WILSON, S. M. W.; GABRIEL, V. A.; TEZEL, F. H. Adsorption of components from air on silica aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 305, n. May, p. 110297, 2020.

10 APÊNDICES

Os apêndices são comparações dos resultados das simulações com soluções analíticas de problemas mais simples para fins de verificação do método numérico e implementação computacional.

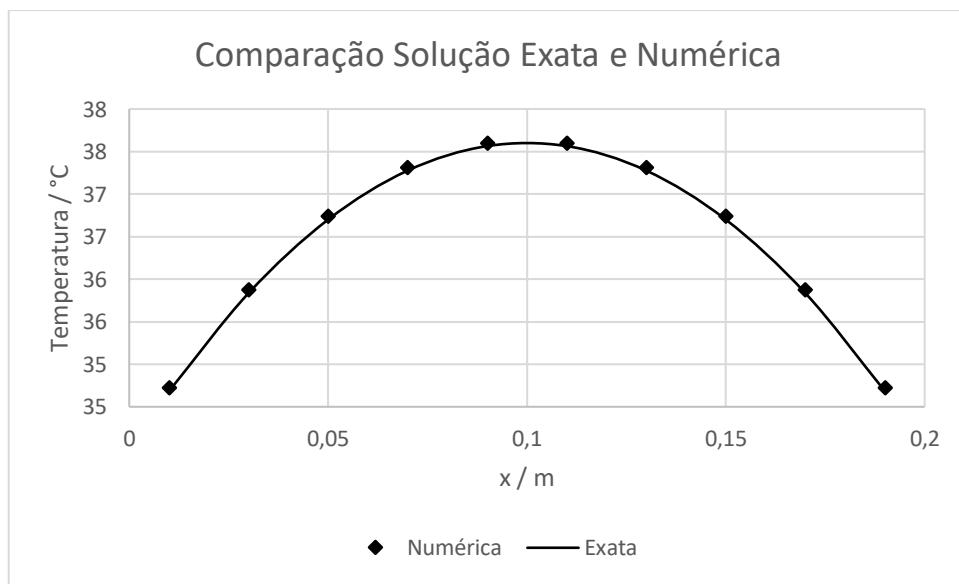
10.1. BARRA ISOLADA COM GERAÇÃO DE ENERGIA

Nesse problema, foi considerado uma barra de seção retangular (A_c) com temperaturas superficiais nas extremidades mantidas a T_{s1} e T_{s2} e energia térmica gerada a uma taxa volumétrica (q''') uniforme. k , ρ e c são, respectivamente, a condutividade térmica, a densidade e o calor específico do material. A solução analítica desse problema é dada pela equação:

$$T(x) = \frac{q'''L^2}{8k} \left(1 - 4\frac{x^2}{L^2}\right) + (T_{s2} - T_{s1})\frac{x}{L} + \frac{T_{s2} + T_{s1}}{2} \quad (38)$$

Em que L é o comprimento da barra.

Figura 13 - Solução exata e numérica.



Fonte: Elaboração própria.

O gráfico (Figura 13) compara a solução exata com a numérica encontrada, em que a solução numérica foi fidedigna e bem próxima à aproximada, comprovando o funcionamento adequado do código para regime permanente.

10.2. BARRA ISOLADA SEM GERAÇÃO DE ENERGIA COM CONVEÇÃO E RADIAÇÃO

A equação que será resolvida é:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (39)$$

Com condição inicial e contorno dadas por:

$$T(x, 0) = Ti \quad (40)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (41)$$

$$\left. -k \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = h(T(L, t) - T_{op}) \quad (42)$$

Em que:

$$h = h_{convecção} + h_{radiação} \quad (43)$$

$$T_{op} = \frac{h_{convecção} T_\infty + h_{radiação} T_{céu}}{h} \quad (44)$$

E:

$$h_{radiação} = \varepsilon \sigma (T_{superficial} + T_{céu}) (T_{superficial}^2 + T_{céu}^2) \quad (45)$$

Para a alcançar a solução exata é interessante utilizar o artifício de adimensionalizar.

$$\theta^* = \frac{\theta}{\theta_i} = \frac{T - T_{op}}{T_i - T_{op}} \quad (46)$$

$$x^* = \frac{x}{L} \quad (47)$$

$$t^* = \frac{\alpha t}{L^2} = Fo \quad (48)$$

Assim, substituindo nas equações iniciais, a equação de calor é definida como:

$$\frac{\partial^2 \theta^*}{\partial x^{*2}} = \frac{\partial \theta^*}{\partial Fo} \quad (49)$$

E as condições de início e contorno são:

$$\theta^*(x^*, 0) = 1 \quad (50)$$

$$\left. \frac{\partial \theta^*}{\partial x^*} \right|_{x^*=0} = 0 \quad (51)$$

$$\left. \frac{\partial \theta^*}{\partial x^*} \right|_{x^*=1} = -Bi \theta^*(1, t^*) \quad (52)$$

A solução exata para o problema é dada pela forma:

$$\theta^* = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-\zeta_n^2 Fo) \cos(\zeta_n x^*) \quad (53)$$

Em que $Fo = \alpha t / L^2$, e o coeficiente C_n é definido como:

$$C_n = \frac{4 \sin(\zeta_n)}{2\zeta_n + \sin(2\zeta_n)} \quad (54)$$

$$\zeta_n \tan(\zeta_n) = Bi \quad (55)$$

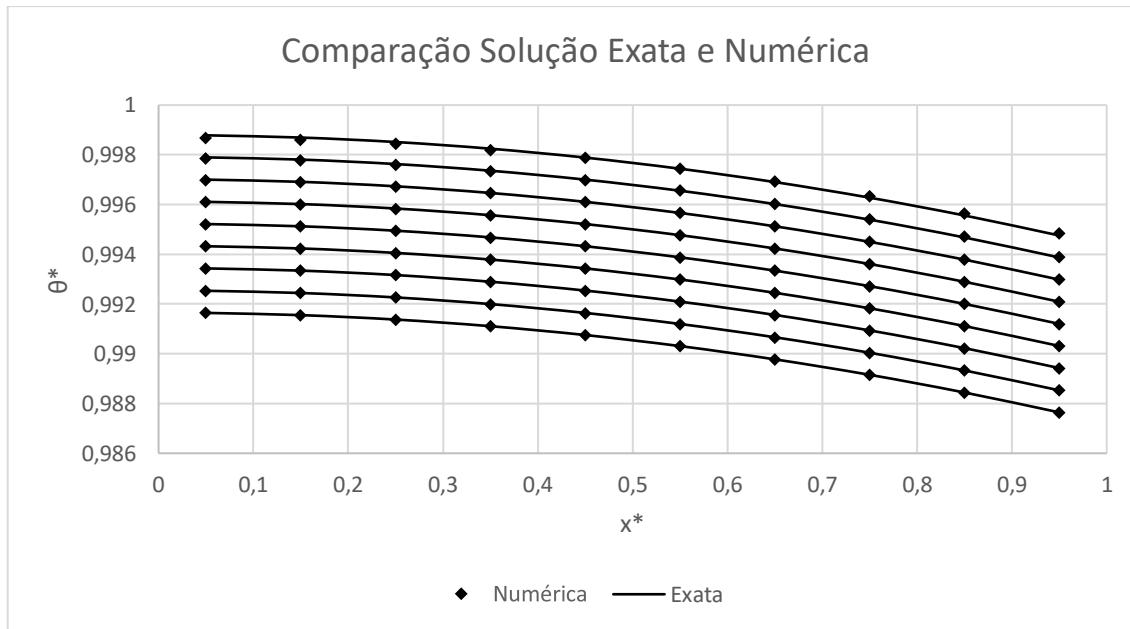
Para $Fo > 0.2$, a solução da série infinita pode ser aproximada para o primeiro termo da série, ou seja, $n = 1$. Assim, a solução aproximada da distribuição da temperatura é dada como:

$$\theta^* = C_1 \exp(-\zeta_1^2 Fo) \cos(\zeta_1 x^*) \quad (56)$$

Para determinar a solução da equação 54, foi utilizado o método de Newton, com erro de 10^{-6} e $Bi = 0,0089$. Após as iterações, o valor de $\zeta_1 = 0,0947$ e, utilizando a equação 53, o resultado é $C_1 = 1,0015$.

Foi gerado um gráfico para alguns $Fo > 0,2$ com resultados utilizando a solução aproximada do problema e a gerada numericamente através do código programado. Vide gráfico (Figura 14). Note que a solução numérica possui uma proximidade ótima da solução aproximada, comprovando o funcionamento correto do código para regimes transientes.

Figura 14 - Solução exata e numérica



Fonte: Elaboração própria.