

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Carlos Javier Noriega Sánchez

**ANÁLISE DE MISTURAS DE FLUIDOS ORGÂNICOS E  
DIÓXIDO DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM CICLOS DE  
POTÊNCIA**

Florianópolis - SC  
2018



Carlos Javier Noriega Sánchez

**ANÁLISE DE MISTURAS DE FLUIDOS ORGÂNICOS E  
DIÓXIDO DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM  
CICLOS DE POTÊNCIA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Alexandre Kupka da Silva, Ph.D.

Florianópolis - SC

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Noriega Sánchez, Carlos Javier  
Análise de misturas de fluidos orgânicos e  
dióxido de carbono para aplicação em ciclos de  
potência.  
Carlos Javier Noriega Sánchez; orientador,  
Alexandre Kupka da Silva, 2018.  
148 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Ciclo Rankine.
2. Misturas de fluidos orgânicos
3. Misturas de CO<sub>2</sub>.
4. Equações de estado.
5. Otimização multiobjetivo.

I. da Silva, Alexandre Kupka. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

Carlos Javier Noriega Sánchez

**Análise de misturas de fluidos orgânicos e dióxido de carbono para aplicação em ciclos de potência**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, especialidade Engenharia e Ciências térmicas, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de Setembro de 2018

---

**Prof. Jonny Carlos da Silva, Dr.Eng.**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

---

**Prof. Alexandre Kupka da Silva, Ph.D.**  
Presidente - Orientador  
UFSC

---

**Prof. José Alexandre Matelli, Dr. Eng.**  
UNESP

---

**Prof. Edson Bazzo, Dr.Eng**  
UFSC

---

**Prof. Marcelo Lanza, Dr.**  
EQA/UFSC



*Dedico este trabalho a meus pais,  
seres humildes e lutadores que me apoiam em todos os momentos.*





## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda a coragem e por dar-me a oportunidade de conhecer este maravilhoso país, com tantas pessoas boas que têm cruzado meu caminho ultimamente, sem as quais teria sido impossível chegar até este degrau.

Agradeço ao prof. Alexandre Kupka da Silva, pela orientação durante o decorrer deste trabalho, paciência e constante apoio. Por isso, a minha sincera gratidão. De igual forma, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos ao prof. Sergio Colle, coordenador do LEPTEN, por abrir as portas do laboratório para que eu iniciasse esta jornada de pós-graduação.

Agradeço ao prof. Louis Gosselin, pelo imenso apoio e acolhida durante minha estadia no Laboratório LaTTÉ da Universidade do Laval (Québec - Cândia). Ao prof. Marcelo Lanza e ao prof. Jader Barbosa, por permitir-me ingressar em seus laboratórios e facilitar-me todos os elementos necessários para o treinamento e conclusão da parte experimental deste trabalho, portanto, meu sincero agradecimento.

Agradeço a minha filha amada, Nathalie, que fez um grande sacrifício durante minha ausência, e com paciência espera meu retorno para Colômbia. Também quero agradecer à minha namorada e futura esposa, Marcela, pela paciência e compreensão, embora eu estivesse ausente.

Além deles, agradeço ao Josamique V. e Fernando Czubinski, pela ajuda e apoio em várias etapas deste trabalho, então, expreso aqui meu respeito e admiração a estes profissionais. Ao Luigi A. de Araujo, um colega e amigo que ganhei durante esta batalha.

Assim mesmo, quero expressar minha gratidão a Rosângela e a todos meus colegas de laboratório, que sempre estiveram dispostos a me ensinar e ajudar em tudo o que eu precisasse, em especial a Felipe G., Scussel, Evertan, Starke, Hobold, Rubinei, Igor, Juliano, Vinicius, Nassif, Yurako e Mineiro.

Agradeço à Petrobrás/ANNEL pelo subsídio deste trabalho, através do projeto PD-0553-0023/2012, e à CAPES pela bolsa de estudos. À Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de realizar um curso de pós-graduação.



*"Ser humilde com os superiores é um dever; com os iguais, uma mostra de cortesia  
e com os inferiores, uma prova de nobreza."  
Benjamin Franklin*



## RESUMO

O aproveitamento de fontes de média e baixa temperatura em ciclos Rankine de potência, surge como uma importante alternativa para reduzir a emissão de gases de efeito estufa e aumentar a eficiência energética de processos industriais. No entanto, a escolha do fluido de trabalho para esta aplicação torna-se desafiante devido à variedade de fluidos disponíveis e às questões técnicas e ambientais envolvidas. Assim, o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) vem sendo considerado nos últimos anos como um fluido promissor para ciclos de potência. Contudo, parâmetros como temperatura de condensação e pressões de operação limitam seu uso em ciclos Rankine para esse tipo de fontes. Por outro lado, muitos dos fluidos orgânicos adequados para tais níveis de temperatura e tipo de ciclo possuem características negativas no que diz respeito às questões ambientais e de segurança. Diante do exposto, o propósito deste trabalho foi desenvolver um estudo detalhado sobre o uso de misturas binárias com fluidos orgânicos e CO<sub>2</sub> em ciclos Rankine, utilizando rejeito térmico como fonte de calor e considerando-se não só parâmetros de desempenho do sistema, mas também aspectos técnicos e ambientais. Os resultados iniciais obtidos através de otimização multiobjetivo e com misturas de fluidos orgânicos mostraram que o número de misturas ótimas diminui à medida que a temperatura da fonte de calor aumenta, sendo que o R245fa e pentano compõem um grande número destas misturas. Na continuidade do trabalho, demonstrou-se que enquanto misturas com grandes frações de massa de refrigerante tendem termodinamicamente a superar as misturas quase puras de CO<sub>2</sub>, estas últimas são capazes de fornecer níveis competitivos de desempenho, quando parâmetros técnicos e ambientais do ciclo e do fluido de trabalho são considerados. Por fim, caracterizou-se o equilíbrio de fases de uma mistura binária de CO<sub>2</sub>/R161, a qual destacou-se entre os fluidos de trabalho favoráveis para aplicações de ciclos Rankine com fontes de calor residual; obtendo-se assim resultados relevantes para validação experimental de propriedades termodinâmicas desta mistura.

**Palavras-chave:** Ciclo Rankine, misturas de fluidos orgânicos, misturas de CO<sub>2</sub>, equações de estado, otimização multiobjetivo.



## ABSTRACT

The use of medium and low temperature sources in Rankine power cycles appears as an important alternative to reduce the greenhouse gases emission and increase the energy efficiency of industrial processes due to the great affluence of this resource. However, the choice of working fluid for this application becomes challenging, because of the variety of fluids available and technical and environmental issues involved. In this sense, carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) has been considered in recent years as a promising fluid for power cycles. Nevertheless, parameters such as condensation temperature and operating pressures, limit its use in Rankine cycles for that type of sources. On the other hand, many of the organic fluids suitable for such temperature levels and cycle types have negative characteristics with regard to environmental and safety issues. In light of this, the purpose of this work was to develop a detailed study on the use of binary mixtures with organic fluids and  $\text{CO}_2$  in Rankine cycles, using thermal waste as heat source and considering not only system performance parameters, but also technical and environmental aspects. Initial results obtained through multi-objective optimization and organic fluid mixtures showed that the number of optimal mixtures decreases as the heat source temperature increases, with R245fa and pentane composing a large number of these mixtures. In the continuity of the work, it has been shown that while blends with large refrigerant mass fractions tend to thermodynamically overcome the near-pure  $\text{CO}_2$  blends, the latter are able to provide competitive performance levels, when technical and environmental parameters of cycle and working fluid are considered. Finally, the phase equilibrium of  $\text{CO}_2$ /R161 mixture, was determined, which stood out among the favorable working fluids for Rankine cycle applications with waste heat sources; thus obtaining relevant results for experimental validation of thermodynamic properties of this mixture.

**Key-words:** Rankine power cycle, organic fluids mixtures,  $\text{CO}_2$  mixtures, state equations, multiobjective optimization.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emissões de gases de efeito estufa (GEE) por setores econômicos (AFOLU refere-se à Agricultura, silvicultura e outros usos da terra). . . . .	2
Figura 2 – Fluidos de trabalho mais adequados em função da temperatura da fonte de calor. . . . .	16
Figura 3 – Máxima potência elétrica gerada, em função do gradiente de temperatura da fonte de calor com fluidos puros e misturas na sua composição ótima. . . . .	17
Figura 4 – Classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases a alta pressão. . . . .	26
Figura 5 – a) Configuração do ciclo Rankine básico e b) diagrama T-s do ORC subcrítico considerado-se uma mistura de Isopentano/R-245fa com fração mássica de 0,63 de Isopentano. BP e DP indicam as temperaturas de bolha e orvalho, respectivamente. . . . .	35
Figura 6 – Validação do modelo numérico com dados publicados em Li et al. (2014b) com uma mistura de isobutano/R-245fa e fração massica de 0,3 de isobutano. . . . .	41
Figura 7 – Projeções das frentes de Pareto nos planos a) $\dot{W}_{Net}-(UA)_{Total}$ (b) $\eta_{Exe}-(UA)_{Total}$ , e (c) $\dot{W}_{Net}-\eta_{Exe}$ , para uma fonte de calor de 180 °C. . . . .	46
Figura 8 – a) Frentes de Pareto para cada nível de temperatura, após classificação de dominância mediante o NSGA II, e b) frentes de Pareto obtidas com fluidos puros, considerando-se uma fonte de calor de 180 °C. . . . .	48
Figura 9 – Porcentagem de misturas para um determinado fluido em função da $\dot{W}_{Net}$ para: a) 180 °C e b) 80 °C. . . . .	50
Figura 10 – Porcentagem de ocorrência da fração de massa para: a) 180 °C e b) 80 °C. . . . .	52
Figura 11 – Valores ótimos das funções objetivo para a fonte de calor de 180 °C em função da a) $\dot{m}_{cs}$ , b) $T_{Co}$ e c) $P_{Eva}$ . . . . .	54

Figura 12 – Normalização de $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$ das soluções ótimas para os níveis de temperatura de 180 °C – 80 °C. . . . .	56
Figura 13 – Variação da $\dot{W}_{max}$ com $[NUT/(2+NUT)]^2$ : comparação direta entre as soluções das frentes de Pareto (símbolos abertos) e os resultados da análise de escala (linhas sólidas) para diferentes temperaturas da fonte de calor. . . . .	58
Figura 14 – Configurações modeladas: a) Ciclo Rankine básico e b) Ciclo Rankine com recuperador de calor. . . . .	63
Figura 15 – Fluxograma de cálculo e otimização dos ciclos simulados.	68
Figura 16 – Efeito da fração da mistura de CO <sub>2</sub> na temperatura de <i>glide</i> para diferentes fluidos secundários. . . . .	71
Figura 17 – Variação da eficiência de primeira lei e da potência do ciclo em função da fração massica de CO <sub>2</sub> em uma mistura com R-161. . . . .	72
Figura 18 – Efeito de T <sub>3</sub> nos parâmetros de mérito tradicionais dos ciclos. . . . .	74
Figura 19 – Variação da pressão de entrada da turbina (P <sub>3</sub> ) para o ciclo Rankine básico, considerando-se T <sub>3</sub> = 200 °C e uma fração de massa de CO <sub>2</sub> de 0,5. . . . .	75
Figura 20 – Máxima potência líquida produzida ( $\dot{W}_{Net,max}$ ) versus frações de CO <sub>2</sub> em diferentes misturas binárias - T <sub>3</sub> = 200 °C. . . . .	77
Figura 21 – Variação de $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$ dos ciclos Rankine, a) Básico e b) Recuperativo para T <sub>3</sub> = 200 °C. . . . .	78
Figura 22 – Condutância global requerida para que $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$ seja maximizada com relação a P <sub>3</sub> , sendo (a) aquecedor, (UA) <sub>He</sub> , e (b) condensador, (UA) <sub>Co</sub> . . . . .	80
Figura 23 – Efeito da temperatura de condensação e da fração mássica sobre: (a) (UA) <sub>Co</sub> , (b) $\eta_{II}$ e (c) <i>Glide</i> , para uma mistura de CO <sub>2</sub> /R134a. . . . .	81
Figura 24 – Área requerida pelos ciclos (a) Básico e (b) Recuperativo, para produzir a máxima potência líquida normalizada. . . . .	86

Figura 25 – Pressão ótima requerida para potência líquida máxima produzida pelo: (a) Ciclo Rankine Básico e (b) Ciclo Rankine Recuperativo. . . . .	87
Figura 26 – Potência líquida normalizada pelo GWP da mistura para um ciclo Rankine básico. . . . .	88
Figura 27 – Vista geral da bancada Experimental. Os seguintes componentes são retratados: Cilindro de refrigerante, CR; bomba de seringa, BS; banho termostático da bomba de seringa, BTB; tanque metálico, TM; banho termostático do tanque metálico, BTT; agitador magnético, AM; refletor, RE. . . . .	91
Figura 28 – Célula de equilíbrio: (a) Componentes principais e conexões, e (b) Corte lateral. TP é transdutor de pressão; RTD, detector de temperatura de resistência; V, válvulas; SF, safira frontal; SD, safira diagonal. . . . .	92
Figura 29 – Detalhe das válvulas e conexões usadas para fazer o vácuo na bancada experimental e o carregamento dos componentes da mistura na célula de equilíbrio. TP e RTD indicam o transdutor de pressão e o detector de temperatura de resistência, respectivamente. . . . .	95
Figura 30 – Célula auxiliar e conexões requeridas para carregar o CO <sub>2</sub> na célula de equilíbrio. . . . .	96
Figura 31 – Diagrama $P - \bar{x}, \bar{y}$ de uma mistura binária com temperatura constante: $C_B$ = composição global do componente B; $\bar{x}_B$ = composição do componente B na fase líquida; $\bar{y}_B$ = composição do componente B na fase vapor. . . . .	98
Figura 32 – Comparação das medidas de pressão de saturação do (a) CO <sub>2</sub> com os dados do REFPROP 9,1, (b) R-161 com os dados de Chen, Hong e Chen (2005) e pressão de bolha da mistura CO <sub>2</sub> /R-22 com os dados de Lee, Lee e Cho (2000). . . . .	103

Figura 33 – Efeito do volume morto na avaliação do ponto de bolha da mistura de CO <sub>2</sub> /R-22. A imagem apresentada nesta figura foi obtida com a câmara instalada de cabeça para baixo. . . . .	105
Figura 34 – Validação numérica dos modelos de EDE e regras de misturas implementados em Matlab para o sistema: a) CO <sub>2</sub> /R-134a e b) CO <sub>2</sub> /Propano. . . . .	109
Figura 35 – Pressão de ponto de bolha experimental e calculada pelo modelo de PR-vdW. . . . .	112
Figura 36 – Diagrama $P - \bar{x}_{CO_2}, \bar{y}_{CO_2}$ com diferentes temperaturas para o sistema CO <sub>2</sub> /R-161. Os símbolos são pontos de bolha experimentais, e as linhas sólidas e tracejadas são os pontos de bolha e de orvalho correlacionados pelo modelo de EDE de PR-vdW, respectivamente. . . . .	113
Figura 37 – Variação do valor $k_{ij}$ com a temperatura para o sistema binário de CO <sub>2</sub> /R-161. . . . .	114
Figura 38 – Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de PR-WS. . . . .	115
Figura 39 – Diagrama $P - \bar{x}_{CO_2}, \bar{y}_{CO_2}$ em diferentes temperaturas para o sistema CO <sub>2</sub> /R-161. Os símbolos são pontos de bolha experimentais, e as linhas sólidas e tracejadas são os pontos de bolha e de orvalho correlacionados pelo modelo de EDE de PR-WS, respectivamente. . . . .	116
Figura 40 – Desvio relativo de pressão dos dados experimentais com os valores calculados a partir do: ●, REFPROP 9.1; ★, PR-WS; em função da temperatura. . . . .	117
Figura 41 – Dados numéricos usados na validação do ORC básico com misturas de fluidos orgânicos na Figura 6 da seção 3.2 ( $\chi^2_{0,05;29}=42,56$ ). . . . .	140
Figura 42 – Dados numéricos usados na validação do ciclo Rankine com misturas de CO <sub>2</sub> na Figura 17 da seção 4.4 ( $\chi^2_{0,05;20}=31,41$ ). . . . .	141
Figura 43 – Dados numéricos e experimentais usados na validação das correlações de condensação da subseção 4.5.2 ( $\chi^2_{0,05;6}=12,59$ ).142	

Figura 44 – Dados numéricos e experimentais usados na validação das regras de mistura de vdW e WS na Figura 34 da seção 5.2 ( $\chi^2_{0,05;10}=18,31$ e $\chi^2_{0,05;6}=12,59$ ). . . . .	143
Figura 45 – Dados numéricos e experimentais usados na modelagem ELV da EDE de PR-vdW na Figura 35 da subseção 5.3.1 ( $\chi^2_{0,05;51}=67,5$ ). . . . .	144
Figura 46 – Dados numéricos e experimentais usados na modelagem ELV da EDE de PR-WS na Figura 38 da subseção 5.3.2 ( $\chi^2_{0,05;51}=67,5$ ). . . . .	145



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de diferentes fluidos orgânicos candidatos para ciclos de potência. . . . .	15
Tabela 2 – Sistemas binários de CO <sub>2</sub> com fluidos refrigerantes HFC publicados. . . . .	27
Tabela 3 – Características da fonte de calor adotadas neste trabalho.	32
Tabela 4 – Fluidos de trabalho puro constituintes das misturas binárias avaliadas. . . . .	34
Tabela 5 – Parâmetros e valores assumidos na modelagem do ORC.	37
Tabela 6 – Misturas ótimas e máximos valores de $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$ para cada fonte de calor considerada. . . . .	55
Tabela 7 – Parâmetros operacionais usados nas análises. . . . .	65
Tabela 8 – Fluidos secundários testados. . . . .	70
Tabela 9 – Validação dos valores de $(UA)$ e $\eta_{II}$ do ciclo Rankine com recuperador de calor. . . . .	73
Tabela 10 – Parâmetros de entrada da EDE cúbica de Peng e Robinson (1976). . . . .	106
Tabela 11 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura CO <sub>2</sub> /R-161. . . . .	111
Tabela 12 – Resumo dos valores de $aad$ e dos parâmetros de interação binário obtidos na modelagem do ELV da mistura de CO <sub>2</sub> /R-161. . . . .	117





## NOMENCLATURA

<i>A</i>	Área	[m <sup>2</sup> ]
<i>A</i> <sub>∞</sub> <sup>E</sup>	Energia livre de Helmholtz em excesso a pressão infinita	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
<i>a</i>	Parâmetro de atração molecular	[kJ m <sup>3</sup> mol <sup>-2</sup> ]
<i>b</i>	Parâmetro de repulsão molecular	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
<i>C</i>	Composição	[mol mol <sup>-1</sup> ]
<i>c<sub>p</sub></i>	Calor específico	[kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<i>D</i>	Diâmetro da casco	[m]
<i>d</i>	Diâmetro do tubo	[m]
<i>Ė</i>	Exergia	[kW]
<i>f</i>	Fator de atrito	[-]
<i>G</i> <sup>E</sup>	Energia de Gibbs em excesso	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
<i>G</i>	Fluxo de massa	[kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
<i>g</i>	Gravidade	[m s <sup>-2</sup> ]
<i>h</i>	Entalpia específica	[kJ kg <sup>-1</sup> ]
<i>h<sub>f,g</sub></i>	Entalpia latente de vaporização	[kJ kg <sup>-1</sup> ]
<i>ñ</i>	Coefficiente convectivo de transferencia de calor	[kW m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
<i>î</i>	Irreversibilidade	[kW]
<i>j</i>	Fator de Colburn	[-]
<i>k</i>	Condutividade térmica	[kW m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<i>ṁ</i>	Vazão mássica	[kg s <sup>-1</sup> ]
<i>nc</i>	Número de componentes	[-]
<i>n</i>	Número de elementos do trocador de calor	[-]
<i>P</i>	Pressão	[MPa]
<i>Pr</i>	Número de Prandtl	[-]
<i>pr</i>	Pressão reduzida	[-]

$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor	[kW]
$R$	Constante universal dos gases	[kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$Re$	Número de Reynolds	[-]
$Re_{LS}$	Número de Reynolds assumindo a fase líquida fluindo sozinha	[-]
$s$	Entropia específica	[kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura	[°C]
$UA$	Condutância global	[kW K <sup>-1</sup> ]
$U$	Coefficiente global de troca de calor	[kW m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
$V$	Volume molar	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\dot{W}$	Potência	[kW]
$x$	Título	[-]
$\dot{x}$	Fração de massa de CO <sub>2</sub>	[kg kg <sup>-1</sup> ]
$\bar{x}$	Fração molar da fase líquida	[mol mol <sup>-1</sup> ]
$\bar{y}$	Fração molar da fase de vapor	[mol mol <sup>-1</sup> ]
$Z$	Fator de compressibilidade	[-]
$Z$	Parâmetro de correlação do <i>Shah</i>	[-]

### Gregos

$\gamma$	Coefficiente de atividade	[-]
$\Delta$	Diferença	[-]
$\eta$	Eficiência	[-]
$\phi$	Fração de massa	[kg kg <sup>-1</sup> ]
$\phi_{He}$	Relação de vazão mássica entre a mistura e a fonte de calor	[-]
$\mu$	Viscosidade dinâmica à temperatura média	[Pa s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Massa específica	[kg m <sup>-3</sup> ]
$\omega$	Fator acêntrico	[-]

$\zeta$  Parâmetro de correção geométrico [-]  
do casco num trocador de calor  
de Casco e Tubo

### Subscritos

0 Estado de referência  
1 – 6 Estados termodinâmicos  
*ar* Ar  
*B* Bomba  
*BP* Ponto de Bolha  
*C* Fluido frio  
*Cal.* Calculada  
*Co* Condensador  
*Crit* Crítica  
*cs* Corrente fria  
*dew* Orvalho  
*Eva* Evaporador  
*Exe* Exergética  
*Exp.* Experimental  
*e* Exterior  
*G* Gerador  
*H* Fluido Quente  
*He* Aquecedor  
*hs* Fonte de calor  
*I* Primeira Lei da Termodinâmica  
*II* Segunda Lei da Termodinâmica  
*i* Interior  
*id* Arranjo de tubos em fluxo cruzado  
*in* Condição de entrada

<i>is</i>	Isentrópico
<i>L</i>	Baixa
<i>l</i>	Líquido
<i>Lam</i>	Laminar
<i>mix</i>	Mistura
<i>M</i>	Mecânica
<i>min</i>	Mínimo
<i>max</i>	Máximo
<i>Net</i>	Líquida
<i>out</i>	Condição de saída
<i>opt</i>	Ótimo
<i>P</i>	Bomba
<i>Rec</i>	Recuperador
<i>ss</i>	Fluido de resfriamento
<i>SP</i>	Substância pura
<i>sh</i>	Carcaça ou casco do trocador de calor
<i>T</i>	Turbina
<i>TD</i>	Degradação térmica
<i>Tran</i>	Transição
<i>v</i>	Vapor
<i>w</i>	Parede
<i>wet</i>	Úmido
<i>wf</i>	Fluido de trabalho

### **Acrônimos**

AG	Algoritmo Genético
BP	Ponto de Bolha
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CFC	Clorofluorcarboneto

CRR	Ciclo Rankine Recuperativo
CRB	Ciclo Rankine Básico
CSD	Carnahan-Starling-DeSantis
DP	Ponto de orvalho
EDE	Equação de Estado
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
GWP	Potencial de aquecimento Global
HC	Hidrocarboneto
HCFC	HidroCloroFluorCarbono
HFC	HidroFluoroCarboneto
HFO	Hidrofluorolefina
LMTD	Diferença de Temperatura Média Logarítmica
NSGA-II	Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II
NUT	Número de unidades de transferência
ODP	Potencial de destruição da camada de ozônio
ORC	Ciclo Orgânico Rankine
PP	Diferença mínima de temperatura ( <i>Pinch-Point</i> )
PR	Peng-Robinson
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
REFPROP	<i>Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties</i>
RKS	Redlich-Kwong-Soave
RTD	Detector de Temperatura de Resistência
TBS	Treble-Bishnoi-Salim
TSP	Turbine Size Parameter
vdW	van der Waals
WS	Wong-Sandler



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação e justificativa	1
1.2	Objetivos e contribuições	5
1.3	Organização do texto	7
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>9</b>
2.1	Fluidos de trabalho para Ciclos de Potência Orgânicos	9
2.2	Misturas como fluidos de trabalho em ORC	14
2.3	Misturas de CO <sub>2</sub> em ciclos Rankine	19
2.4	Modelagem termodinâmica de misturas	21
2.4.1	Equações de estado	22
2.4.2	Modelos de coeficiente de atividade	24
2.4.3	Incorporação de modelos de coeficiente de Atividade nas equações de estado	25
2.5	Métodos experimentais para equilíbrio de fases a alta pressão	26
2.6	Conclusões	28
<b>3</b>	<b>Prospecção de misturas binárias mediante otimização multiobjetivo</b>	<b>31</b>
3.1	Considerações e modelagem de um ORC subcrítico	31
3.1.1	Fonte de calor	31
3.1.2	Fluidos de trabalho	32
3.1.3	Configuração do ORC	33
3.1.3.1	Modelagem dos componentes do ciclo	34
3.1.3.2	Hipóteses simplificativas	37
3.1.3.3	Modelo diferencial dos trocadores de calor e da turbina	38
3.2	Validação	39
3.3	Problema de otimização multiobjetivo	40
3.3.1	Funções objetivo e variáveis de projeto	40
3.3.2	Procedimento de otimização	44
3.4	Resultados da otimização multiobjetivo: Frentes de Pareto	45
3.4.1	Otimização de fluido de trabalho	49

3.4.2	Comportamento das variáveis de projeto nas frentes de Pareto . . . . .	51
3.5	Soluções ótimas normalizadas em termos da condutância global . . . . .	53
3.6	Análise de escala . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Análise técnico-ambiental de misturas binárias com CO<sub>2</sub> .</b>	<b>61</b>
4.1	Modelagem do ciclo e considerações operacionais . . . . .	62
4.2	Procedimento de cálculo . . . . .	66
4.3	Fluidos de trabalho . . . . .	67
4.4	Validação . . . . .	69
4.5	Simulação e Resultados . . . . .	73
4.5.1	Análises paramétricas . . . . .	73
4.5.2	Parâmetros de mérito normalizados . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica de uma mistura binária de CO<sub>2</sub> . . . . .</b>	<b>89</b>
5.1	Descrição da bancada experimental para caracterização de equilíbrio de fases . . . . .	90
5.1.1	Elemento principal: a célula de equilíbrio . . . . .	91
5.1.2	Materiais . . . . .	93
5.1.3	Procedimento experimental . . . . .	94
5.1.4	Análise de incertezas . . . . .	98
5.1.5	Validação do procedimento experimental . . . . .	102
5.2	Equilíbrio de fases por meio de equações de estado cúbicas . . . . .	104
5.3	Resultados e discussões . . . . .	109
5.3.1	Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals uniparamétrica (PR-vdW) . . . . .	110
5.3.2	Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) . . . . .	114
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .</b>	<b>119</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Publicações originadas a partir desta Tese . . . . .</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Teste de hipóteses . . . . .</b>	<b>139</b>



C	Polinômios de ajuste da Pressão de bolha . . . . .	147
---	--	-----



# 1 INTRODUÇÃO

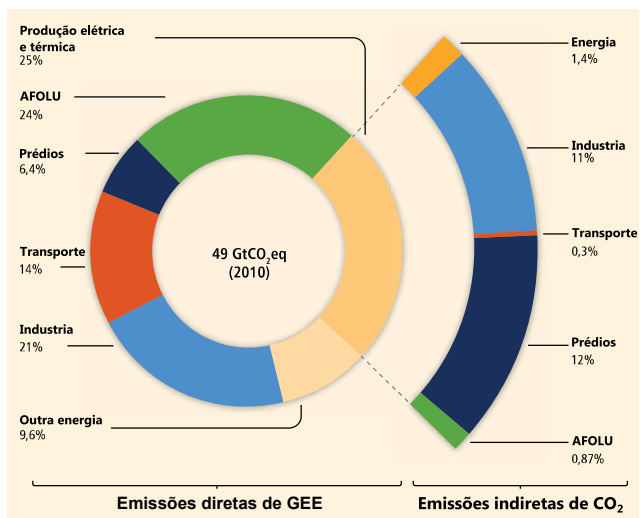
## 1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O acentuado desenvolvimento tecnológico tem levado a melhora nas condições de vida, mas também a evidentes aumentos da população mundial, da produção de alimentos, dos bens de consumo e no gasto de energia. Diversos fatores associados a esta dinâmica vêm produzindo desequilíbrio ambiental, fazendo que o meio ambiente venha se deteriorando além de sua capacidade de se regenerar.

Nesse contexto, o aumento progressivo da temperatura do planeta, devido ao aquecimento global, vem produzindo grandes mudanças climáticas que afetam a flora e a fauna do planeta, além de potencializar eventos de chuvas e secas drásticas. A emissão descontrolada de gases de efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, derivados da queima de combustíveis fósseis, é considerada pela comunidade científica um dos agravantes associados a esse aumento (GARRETT, 1992; SATHRE, 2014). Em particular, a queima destes combustíveis para gerar energia representa 25% das emissões de gases de efeito estufa de todo o mundo (IPCC, 2014). De fato, a geração de energia elétrica e térmica é o setor econômico que lidera o *ranking* dos mais poluidores, seguido pelos setores da agricultura e da indústria (ver Figura 1).

O setor industrial, além de integrar a matriz dos setores emissores de gases efeito estufa, é também um dos que mais consome energia (IEA, 2017). Até o ano de 2015, este setor foi responsável por cerca de 29,9% do consumo mundial de energia. Não obstante, estudos estatísticos indicam que 50% ou mais do total da energia usada em processos industriais é posteriormente rejeitada em forma de calor residual de baixa temperatura (DOE, 2008). Além de aplicações industriais, o calor residual encontra-se disponível em inúmeros campos de aplicação - por exemplo, motores de combustão interna, edificações, sistemas de aquecimento doméstico. Em relação à disponibilidade, esta fonte energética é considerada um recurso com grande potencial futuro, visando fontes de energia diversificadas e menos dependentes de combustíveis fósseis (OLULEYE et al., 2016; PETHURAJAN; SIVAN; JOY, 2018).

Figura 1 – Emissões de gases de efeito estufa (GEE) por setores econômicos (AFOLU refere-se à Agricultura, silvicultura e outros usos da terra).



Fonte: Adaptado de IPCC (2014)

Apesar do calor residual de baixa temperatura possuir um potencial energético reduzido e valor econômico menor do que os resíduos de alta temperatura, esta fonte de calor é muito abundante (ZIVIANI; BEYENE; VENTURINI, 2014; LEBLANC, 2014; LASALA et al., 2014). De fato, cerca de 60% do calor residual apresenta temperaturas inferiores a 230 °C, e cerca de 90% inferiores a 316 °C, como relatado em BCS (2008). Contudo, devido à falta de métodos de recuperação eficientes, o calor residual de baixo grau tem sido geralmente descartado e tornou-se uma preocupação ambiental devido à poluição térmica. Portanto, estratégias focadas em aproveitamento ou conversão desse calor em eletricidade estão despertando muitos interesses. Isto pode não só melhorar a eficiência energética dos processos produtivos - por exemplo de tipo industrial-, como também pode reduzir a poluição térmica causada pela liberação direta deste calor no ambiente.

Os sistemas que usam calor residual para gerar energia elétrica frequentemente aproveitam este calor para gerar vapor e, então, movimentar uma turbina num ciclo de potência. Contudo, restrições econômicas e técnicas limitam o uso deste ciclo de potência em baixas temperaturas (<340 °C) (TCHANICHE et al., 2011; BAO; ZHAO, 2013). Em contrapartida, o ciclo de potência orgânico (ORC)<sup>1</sup> apresenta-se adequado para aproveitar a energia disponível nesses níveis. Os fluidos orgânicos<sup>2</sup> usados em ORC destacam-se por possuírem uma baixa temperatura de ebulição e, em vista disso, têm o potencial de recuperar calor em temperaturas inferiores às aquelas encontradas em ciclos Rankine a vapor de água (QUOILIN et al., 2013; MEINEL; WIELAND; SPLIETHOFF, 2014).

Ainda que a tecnologia ORC esteja bastante consolidada, desafios referentes à prospecção de novos fluidos de trabalho continuam sendo o propósito de vários grupos de pesquisa (LASALA et al., 2014; ABADI; YUN; KIM, 2015). Os desafios inerentes a essa nova classe de fluidos de trabalho relaciona-se com a superação de limitações de segurança e de projeto, de modo a minimizar investimentos iniciais e ampliar sua área de aplicação e, por outro lado, questões ambientais. De fato, muitos dos fluidos considerados ótimos candidatos para ORC vêm sendo gradativamente eliminados e caindo em desuso por terem principalmente impactos sobre o ambiente, isto é, alto potencial de destruição da camada de ozônio e intensificação do aquecimento global (SARBU, 2014; DEVECIOĞLU; ORUÇ, 2015).

Na nova geração de fluidos de trabalho, a expectativa volta-se novamente para fluidos refrigerantes de tipo natural como o CO<sub>2</sub> (PEARSON, 2005; BOLAJI; HUAN, 2013). Este possui muitas vantagens sob o ponto de vista ambiental e de segurança, assim como propriedades termofísicas diferenciadas. O CO<sub>2</sub> exibe alta estabilidade térmica, baixo impacto ambiental, baixo custo e é abundante na natureza. Devido a esses atributos, ultimamente, o CO<sub>2</sub> tem sido considerado um fluido capaz de atender às exigências da nova geração de fluidos de trabalho em ciclos de potência

---

<sup>1</sup> ORC, do inglês: *Organic Rankine Cycle*.

<sup>2</sup> Este componente tipicamente é um refrigerante, um hidrocarboneto ou um óleo de silicone (BAO; ZHAO, 2013).

(DOSTAL; DRISCOLL; HEJZLAR, 2004; YAMAGUCHI et al., 2006). No entanto, sua baixa temperatura crítica (30,98 °C) impõe restrições para o processo de condensação quando usado em ciclos Rankine, já que exige que a temperatura do fluido de resfriamento (ar, água) seja muito baixa (<25 °C), o que é uma limitação para regiões tropicais. Por outro lado, as elevadas pressões de operação do CO<sub>2</sub> em tais ciclos (6-16 MPa) pressupõe desafios quanto ao projeto do sistema.

De igual forma, as misturas zeotrópicas de fluidos orgânicos vêm ganhando espaço no cenário de fluidos de trabalho em aplicações de ORC (CHEN et al., 2011; HEBERLE; PREIBINGER; BRÜGGEMANN, 2012; MODI; HAGLIND, 2017). O fato da criação de novos fluidos de trabalho, em virtude da composição dos seus componentes, encontra-se entre as vantagens associadas às misturas, permitindo contornar limitações técnicas e ambientais, quando comparadas aos seus constituintes puros. Também, esta classe de fluidos mostra-se adequada para fontes de calor de temperatura variável, isto é, de capacitância finita, tais como o calor residual, o que favorece a operação do sistema em níveis de pressão inferiores a do ponto crítico, mais seguros quando comparados aos atingidos em ciclos de potência transcíticos ou supercríticos (ENNIO; MARCO, 2017).

Um desafio inerente ao uso das misturas no ciclos de potência, especialmente aquelas promissoras para esta aplicação, é o cálculo de suas propriedades termodinâmicas, em particular, aquelas requeridas para mensurar parâmetros de mérito destes ciclos. Nesse cenário, muitas pesquisas têm explorado o potencial das misturas para ORC, através de cálculos baseados em trabalhos teóricos. Em geral, esses trabalhos indicam o aumento da eficiência dos ciclos mediante o uso de misturas. Contudo, pode existir uma lacuna entre os cálculos fundamentados na teoria e o desempenho real, já que muitas misturas promissoras incluem componentes para os quais poucos ou nenhum dado experimental encontram-se disponíveis na literatura (OUTCALT; LEMMON, 2013). Tendo em vista esta limitação, e com o intuito de obter resultados confiáveis, uma abordagem de uso frequente na literatura consiste no ajuste de equações de estado via dados experimentais, as quais podem ser usadas para determinar as propriedades termodinâmicas.

Diante do exposto, a análise de ciclos, visando o uso de misturas de

fluidos orgânicos e misturas de CO<sub>2</sub>, surge como uma alternativa mediante a qual novos fluidos de trabalho possam ser considerados em aplicações de ciclos de potência, com fontes de calor residual. Mesmo que essa não seja a faixa de operação mais favorável para o CO<sub>2</sub>, visto que os tradicionais fluidos orgânicos têm se mostrado mais eficientes na maioria dessas aplicações, o CO<sub>2</sub> continua sendo atraente em razão do valor ambiental agregado, sobretudo quando o uso de inúmeros fluidos orgânicos está sendo descontinuado (LE et al., 2014).

Não obstante o número de publicações com fluidos orgânicos para aplicação em ciclos de potência tenha se intensificado, a abordagem com misturas de fluidos orgânicos ainda é escassa (MODI; HAGLIND, 2017). De fato, poucos trabalhos incorporam ferramentas de otimização multiobjetivo ou análises que incluam parâmetros de mérito técnicos e ambientais que auxiliem na escolha da mistura como fluido de trabalho no ciclo, assim como validação experimental de misturas promissoras para ORC advindos de estudos teóricos. Então, ciente de que estes aspectos são conhecimentos inerentes ao desenvolvimento desta área, pode-se concluir que o suprimento destas demandas é uma contribuição relevante a ser implementada, sendo esta a finalidade do presente trabalho.

## 1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES

Diante dos desafios de estabelecer fluidos de trabalho para aplicações de recuperação de calor em ciclos de potência, o principal objetivo desta tese de doutorado consistiu em identificar misturas de fluidos orgânicos e misturas de CO<sub>2</sub> para esta aplicação e caracterizar o equilíbrio de fases de misturas promissoras voltadas para aplicações de ciclos de potência com esse tipo de fontes de energia. A principal contribuição destas análises é avaliar o desempenho de misturas binárias que aproveitem fontes de baixa temperatura, visando à melhora de parâmetros de mérito de ciclos de potência, priorizando aspectos técnicos e ambientais destes sistemas.

Nesse sentido, as primeiras análises (Capítulo 3) têm como propósito a identificação de misturas binárias para ORC operando com fontes de baixa temperatura (<230 °C), considerando-se:

- Parâmetros de mérito de primeira e segunda leis da termodinâmica e do tamanho do sistema;
- Otimização multiobjetivo;
- Fluidos orgânicos do tipo hidrocarbonetos e hidrofluorcarbonos.

Com isso, é possível analisar e mensurar o impacto dos constituintes da mistura, através de parâmetros de mérito de tendências opostas. No mais, é possível vislumbrar fluidos de trabalho adequados em função da temperatura da fonte de calor, como também proporcionar tendências de projeto de ciclos em função de variáveis operacionais destes sistemas.

Cumprida essa primeira parte, as análises são continuadas no Capítulo 4 com o objetivo de investigar a aplicabilidade de misturas zeotrópicas de CO<sub>2</sub> com fluidos orgânicos em ciclos Rankine transcíticos, com fontes de calor residual, procurando-se assim determinar:

- O desempenho termodinâmico de misturas de CO<sub>2</sub> em ciclos de potência transcíticos;
- O efeito da fração de massa do CO<sub>2</sub> na mistura;
- O desempenho do sistema por meio de parâmetros de mérito normalizados;
- A seleção da fração mássica da mistura com base em parâmetros técnicos e ambientais.

Dessa forma, a influência da fração de massa do CO<sub>2</sub> na mistura poderá ser verificada a partir de parâmetros de mérito apropriados, sendo possível avaliar o desempenho do ciclo transcítico em função dos componentes da mistura e das temperaturas de fonte e sumidouro de calor, como também valores ótimos de parâmetros operacionais do ciclo, nas condições especificadas.

Para o fechamento do trabalho, no Capítulo 5 aborda-se o equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de uma mistura constituída por CO<sub>2</sub> e R-161, por meio do método sintético visual, com o intuito de ajustar equações de



estado que permitam determinar as propriedades termofísicas desta mistura como fluido de trabalho, requerendo-se para isso:

- Computar parâmetros de ajuste de misturas binárias de CO<sub>2</sub>, mediante rotinas de ponto de bolha.
- Ajustar equações de estados mediante dados experimentais do ELV.
- Conferir a capacidade das equações de estado para prever pontos de bolha em frações diferentes daquelas determinadas experimentalmente.

Uma vez que modelos termodinâmicos de equações de estado são comumente utilizados para prever as propriedades requeridas na determinação do desempenho de ciclos de potência (entalpia e entropia), as equações aqui ajustadas poderão ser usadas com essa mesma finalidade.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O presente trabalho está dividido em seis capítulos. No primeiro, são apresentadas as motivações, justificativas e objetivos das análises do presente trabalho. O segundo capítulo segue com a revisão bibliográfica sobre o tema abordado, em que é possível verificar os principais trabalhos publicados nesta área. No terceiro capítulo, descrevem-se as análises e os resultados com misturas binárias de fluidos orgânicos, projetadas para ORC subcríticos, a partir de otimização multiobjetivo. No quarto capítulo, apresenta-se um estudo exploratório técnico-ambiental de ciclos Rankine transcíticos operando com numerosas misturas de CO<sub>2</sub>. A bancada experimental usada na determinação do ELV de misturas de CO<sub>2</sub>, junto com os dados experimentais e ajustes das equações de estado, é apresentada no capítulo cinco. Finalmente, o capítulo seis, apresenta algumas considerações finais e ideias de possíveis estudos que podem ser realizados em trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, condensa-se uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos publicados nos últimos anos na área de ciclos de potência, com especial destaque nos fluidos de trabalho puros e misturas. Posteriormente são abordados os fundamentos teóricos básicos para a modelagem termodinâmica de misturas. Na sequência, métodos experimentais usados na caracterização do equilíbrio de fases são apresentados. Finalmente, o encerramento do capítulo é feito mediante as conclusões dos itens antes citados.

### 2.1 FLUIDOS DE TRABALHO PARA CICLOS DE POTÊNCIA ORGÂNICOS

O fluido de trabalho encontra-se entre as variáveis mais relevantes ao projeto dos ORC (MAGO et al., 2008; CHEN; GOSWAMI; STEFANAKOS, 2010). Esta variável acaba sendo determinante para que estes sistemas efetuem o adequado uso da fonte de calor disponível, operem com alta eficiência e possibilitem a viabilidade econômica da instalação (TCHANCHE et al., 2010). A relevância do fluido de trabalho está, de fato, estreitamente relacionada às suas propriedades termofísicas. Por exemplo, a condutividade térmica do fluido impacta no coeficiente de transferência de calor dos trocadores de calor; viscosidade e densidade do fluido influenciam as quedas de pressão no sistema e, por conseguinte, o tamanho dos trocadores de calor e da turbina; o tipo de fluido (seco, úmido ou isentrópico) que define o valor de  $ds/dT$  e, em consequência, a inclinação da curva de saturação em um diagrama  $T-s$  afeta a eficiência do ciclo e a disposição dos equipamentos que o constituem (TCHANCHE et al., 2011). Outros aspectos não menos importantes são relacionados à toxicidade e à inflamabilidade, ao custo, à disponibilidade e à segurança ambiental dada pelo GWP<sup>1</sup> e ODP<sup>2</sup> (BAO; ZHAO, 2013).

Diante das considerações apresentadas, muitos estudos têm sido

---

<sup>1</sup> *Global Warming Impact*

<sup>2</sup> *Ozone Depletion Potential*

desenvolvidos com o intuito de escolher fluidos de trabalho adequados para serem usados em ORC. O método de *screening* é o mais utilizado na literatura para a seleção do fluido. Este método consiste na construção de um modelo do ciclo de potência em regime estacionário, e executar simulações com diferentes fluidos de trabalho, a fim de confrontar seu comportamento no sistema (MACCHI; PERDICHIZZI, 1981).

Nesse sentido, Badr, Probert e O'Callaghan (1985) descreveram o processo de seleção para um ciclo Rankine de baixa potência ( $< 10 \text{ kW}$ ), operando com temperatura da fonte de calor entre  $40^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$ . Os autores consideraram 67 potenciais fluidos de trabalho bem como vários parâmetros termofísicos, entre os quais: temperatura crítica, pressões de evaporação e condensação, e viscosidade. Embora nenhum dos fluidos tenha se sobressaído em todos os critérios, as análises mostraram que o R-11 apresentou a maior eficiência. No entanto, este apresenta estabilidade térmica limitada a  $120^\circ\text{C}$  concluindo-se que o R-113 ( $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ) é o fluido de trabalho mais adequado para tal fim.

Fluidos orgânicos também foram analisados por Hung, Shai e Wang (1997). Eles compararam o desempenho termodinâmico de cinco fluidos de trabalho (benzeno, R-11, R-12, R-134a e R-113) em um ciclo Rankine, considerando temperaturas de entrada na turbina de  $67^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ . Observou-se que os fluidos isentrópicos (R-11, R-12, R-134a) são mais adequados para a recuperação de calor residual de baixa temperatura. Em sua análise, os autores escolheram a água como o fluido de referência e concluíram que, na faixa de temperaturas avaliadas, este fluido não é apropriado devido à sua baixa eficiência.

Similarmente, Hung (2001) avaliou o potencial de recuperação de calor de fluidos orgânicos, para uma fonte de calor de  $10 \text{ MW}$  e  $327^\circ\text{C}$ , considerando como fluidos de trabalho benzeno, tolueno, p-xileno, R-113 e R-123. Nesta análise, o sistema apresentou uma maior eficiência e menor irreversibilidade com o p-xileno (um fluido seco). O autor indicou que a operação eficiente do ORC depende muito das condições de ciclo e das propriedades termodinâmicas do fluido. Os refrigerantes R-113 e R-123 apresentaram desempenho relativamente melhor com a diminuição da temperatura da fonte de calor. Contudo, estes fluidos são relativamente caros,

podendo adicionar custo significativo à instalação se eles forem requeridos em grandes quantidades.

A fim de estudar a eficiência térmica do sistema e a eficiência total de recuperação de calor, Liu, Chien e Wang (2004) modelaram um ciclo Rankine ideal simples considerando uma fonte de baixa temperatura e analisaram o desempenho de fluidos úmidos, secos, e isentrópicos no sistema. Os autores determinaram que as ligações de hidrogênio na água, na amônia e no etanol resultam em fluidos úmidos que são inadequados para um ORC de baixa temperatura. Os resultados da simulação previram que a eficiência térmica é uma função fraca da temperatura crítica do fluido. Mesmo assim, foi observado que fluidos com temperatura crítica baixa proporcionam uma eficiência de recuperação de calor menos eficaz.

A seleção do fluido de trabalho adequado para um ciclo de potência depende da faixa de temperatura do sistema. Desta maneira, não há um único fluido considerado ótimo para todas as aplicações (TENG; REGNER; COWLAND, 2007). Nesta perspectiva, Mago, Chamra e Somayaji (2007) quantificaram o desempenho de sete fluidos de trabalho em um ORC, sendo cinco deles refrigerantes (R-134a, R-113, R-245ca, R-245fa, R-123) e dois hidrocarbonetos (iso-butano<sup>3</sup> e propano<sup>4</sup>), em três faixas de temperatura (<107 °C, 107-157 °C, >157 °C). Os resultados mostraram que, para cada faixa de temperatura o fluido de trabalho, o ponto de ebulição mais elevado proporciona a mais alta eficiência (como o R-113): os piores resultados de eficiência foram alcançados por fluidos com ponto de ebulição mais baixo (como o propano).

O desempenho de 20 fluidos orgânicos em um sistema que utilizou energia solar para produzir água a 90 °C foi avaliado por Tchanche et al. (2009). Os autores indicaram que o R-134a foi o fluido de trabalho mais adequado para aplicações do tipo solar de pequeno porte. Nessa análise, R-152a, iso-butano, n-butano e propano mostraram desempenhos atrativos, embora requeira precauções de segurança por serem fluidos inflamáveis. Nesse mesmo ano, Chacartegui et al. (2009) empregaram fluidos orgânicos

<sup>3</sup> Na indústria de refrigeração é conhecido como R-600a.

<sup>4</sup> Na indústria de refrigeração é conhecido como R-290.

do tipo refrigerantes (R-113 e R-245fa) e hidrocarbonetos (iso-buteno<sup>5</sup>, tolueno, ciclo-hexano e iso-pentano) para recuperar o calor residual de gases de uma turbina a gás de elevada relação de pressão. Os resultados indicaram que o aumento estimado no custo do ciclo combinado é baixo quando o ORC opera com o tolueno e o ciclo-hexano. Além disso, as maiores eficiências do sistema foram obtidas com estes dois fluidos de trabalho.

Utilizando uma metodologia de pesquisa similar, Roy, Mishra e Misra (2011) avaliaram o desempenho dos fluidos R-123, R-134a, R-12 e amônia em um ORC. Dois tipos de fontes de calor foram analisadas no estudo, sendo uma com temperatura constante de 277 °C e outra com temperatura variável. Em cada caso, o R-123 produziu a máxima eficiência (~19%) e a mais baixa irreversibilidade dentre os fluidos analisados. Junto às análises termodinâmicas, ODP e GWP também foram ponderados. Baseados nestes parâmetros, os autores concluíram que o R-12<sup>6</sup> contribui tanto para o aquecimento global quanto para destruição da camada de ozônio, de forma contínua por até dois anos. O R-134a<sup>7</sup> é um fluido com zero ODP mas tem um alto GWP. Por sua vez, o R-123<sup>8</sup> possui valores baixos de ODP e GWP. No caso da amônia<sup>9</sup> o impacto desses parâmetros é desprezível. Os autores estabelecem que as preocupações ambientais restringem o uso de muitos dos fluidos discutidos em trabalhos iniciais e, com isto em vista, propõem que ORC devem utilizar somente fluidos de trabalho com baixo GWP e zero ODP. Com base nesta consideração, preferem-se refrigerantes naturais ou hidrocarbonetos os HCFCs e HFCs fornecem menos efeitos negativos do que os CFCs (ROY; MISHRA; MISRA, 2011).

Dentre os fluidos naturais, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) destaca-se em virtude de aspectos ambientais e características termodinâmicas desejáveis e, portanto, seu uso tem sido recomendado em aplicações de refrigeração e geração de potência (BOLAJI; HUAN, 2013). O interesse pelo uso de refrigerantes naturais, especialmente o CO<sub>2</sub>, reapareceu no final da década de 1980 devido a maior conscientização da nocividade ambiental dos fluo-

<sup>5</sup> Também conhecido como Isobutileno (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

<sup>6</sup> É um CloroFluoroCarboneto (CFC).

<sup>7</sup> É um HidroFluoroCarboneto (HFC).

<sup>8</sup> É um HidroCloroFluorCarbono (HCFC).

<sup>9</sup> A amônia é considerado um refrigerante natural (BOLAJI; HUAN, 2013).

rocarbonetos. Em vista disso, estudos recentes tem sido desenvolvidos com o propósito de compará-lo com outros fluidos utilizados em aplicações de ciclos Rankine.

Dessa forma, Chen et al. (2006) compararam o potencial de recuperação de calor do CO<sub>2</sub> operando num ciclo Rankine transcrito com R-123 num ORC subcrítico. Para ambos os ciclos, a fonte de calor residual tinha uma temperatura de 150 °C. Os dois ciclos foram otimizados a fim de trabalhar na condições ótimas de pressão e uma temperatura média termodinâmica foi definida como temperatura de referência, nos processos de adição e rejeição de calor de cada ciclo. Os autores indicaram que, ao utilizar um fonte de calor de baixa energia, o ciclo com CO<sub>2</sub> apresentou uma potência líquida ligeiramente superior à do ciclo com R-123. Além disso, o ciclo com CO<sub>2</sub> é mais compacto e mais ecológico do que o ciclo com o fluido orgânico.

Por sua vez, Zhang et al. (2006) investigaram teoricamente um ciclo Rankine acionado por energia solar utilizando o CO<sub>2</sub> supercrítico como fluido de trabalho. Nesse sistema, CO<sub>2</sub> foi utilizado para gerar calor e energia elétrica, e os resultados obtidos com o CO<sub>2</sub> foram comparados com os de amônia, água e R-134a em condições de operação semelhantes – pressão de alta e de baixa de 9 e 6,5 MPa, respectivamente, e temperatura máxima nos coletores de 180 °C. Concluiu-se do estudo teórico que a eficiência anual da geração de eletricidade poderia chegar a 11,4% e a 36,2% para fornecimento de calor, ainda, foi ressaltado que, quando comparado a outros fluidos de trabalho pra ciclos com energia solar, o CO<sub>2</sub> tem o melhor comportamento.

O potencial de conversão de calor do CO<sub>2</sub> em potência mecânica também foi avaliado por Chen et al. (2011). Nesse sentido, os autores compararam o desempenho de CO<sub>2</sub> com R-32 operando em ciclos transcritos com temperaturas da fonte de calor variando entre 120 °C e 180 °C. Nessa análise, a equação de estado de Peng Robinson foi utilizada para computar as propriedades termodinâmicas dos fluidos de trabalho. Desta vez, os resultados mostraram que, em condições similares de operação, a eficiência térmica do ciclo com R-32 foi superior (12,6 - 18,7%) aquela obtida pelo ciclo com CO<sub>2</sub>. Ainda, o ciclo com R-32 opera com níveis de pressão mais

baixos.

Resultados similares foram obtidos por Le et al. (2014). Nesse estudo, os autores avaliaram a eficiência de recuperação de calor de 8 fluidos de trabalho com baixo GWP, incluindo o CO<sub>2</sub>. Desta vez, a fonte de calor teve uma temperatura de 150 °C e as configurações básica e regenerativa em ciclos Rankine transcíticos foram consideradas. A comparação de desempenho termodinâmico dos ciclos feita pelos autores demonstrou que, para cada cenário de otimização, os demais fluidos de trabalho tiveram melhor desempenho do que o CO<sub>2</sub> nas condições avaliadas.

Apesar de vários estudos indicarem que fluidos de trabalho orgânicos mostram-se mais adequados para fontes de baixa temperatura do que o CO<sub>2</sub> (CAYER; GALANIS; NESREDDINE, 2010; SHENGJUN; HUAIXIN; TAO, 2011; VETTER; WIEMER; KUHN, 2013; LE et al., 2014), todos estes convergem nas inúmeras vantagens de tipo ambientais e de segurança obtidas com este fluido de trabalho em ciclos de potência.

Os fluidos orgânicos do tipo hidrocarbonetos (HCs) também encaixam-se entre os fluidos de tipo natural com aspectos ambientais desejáveis para aplicações de ciclos de potência. Por exemplo, Aljundi (2011) comparou o efeito que fluidos refrigerantes e hidrocarbonetos secos tinham sobre a eficiência de um ORC. O autor concluiu que, termodinamicamente, os hidrocarbonetos exibem um desempenho superior quando comparados aos refrigerantes, e que poderiam ser considerados como a próxima geração de fluidos de trabalho para sistemas geotérmicos ou de recuperação de calor.

Com base no que foi consultado, na Tabela 1, resume-se uma coletânea de alguns dos fluidos de trabalho considerados candidatos para produção de potência, assim como algumas de suas propriedades. Por outro lado, a Figura 2 apresenta fluidos de trabalho adequados para ORC em função da temperatura da fonte de calor (WANG et al., 2013).

## 2.2 MISTURAS COMO FLUIDOS DE TRABALHO EM ORC

Pode ser visto que os estudos anteriores concentram-se em identificar fluidos puros promissores em aplicações de ORC. Contudo percebe-se que vários fluidos destacados como promissores ainda possuem limitações



Tabela 1 – Propriedades de diferentes fluidos orgânicos candidatos para ciclos de potência.

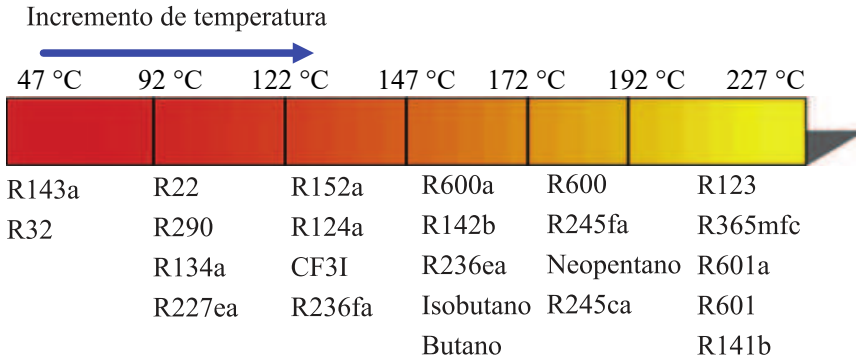
Fluido	ODP	GWP 100 anos	Grupo de segurança	P <sub>Crit</sub> [MPa]	T <sub>Crit</sub> [°C]	ds/dT [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> ]
<b>HCs</b>						
Propileno	0	0	A3	4,66	92,6	-1,77
Tolueno	0	2,7	-	4,13	318,6	-0,21
Isopentano	0	4 - 6	A3	3,38	187	-
Butano	0	≤10	A3	3,79	152	1,03
Propano	0	10	A3	4,25	369,8	-0,79
Isobutano	0	~20	A3	3,64	135	1,03
Pentano	0	~20	-	3,36	196	1,51
Neopentano	0	4 - 6	A3	3,2	151	-
Ciclopropano	0	~20	A3	5,58	121,2	-1,54
<b>HFC's</b>						
R-152a	0	124	A2	4,52	113,3	-1,14
R-32	0	716	A2Lr	5,74	78	-4,33
R-245ca	0	726	-	3,93	174,4	0,6
R-245fa	0	1030	B1	3,65	154	0,19
R-134a	0	1370	A1	4,06	101,1	-0,39
R-236ea	0	1410	A1	3,5	139,3	0,76
R-125	0	2800	A1	3,62	66,2	-1,08
<b>HFO's</b>						
HFO-1234yf	0	≤ 4, 4	A2	3,38	94,7	-
<b>Inorgânicos</b>						
CO <sub>2</sub> (R-744)	0	1	A1	7,38	30,98	-8,27

Fonte: Adaptado de Chen, Goswami e Stefanakos (2010), Bao e Zhao (2013), Ennio e Marco (2017)

Nota: (A) Menor toxicidade; (B) Maior toxicidade; (1) Não inflamável; (2) Baixa inflamabilidade; (3) Alta inflamabilidade; (A2L): Baixa inflamabilidade com uma velocidade máxima de queima ≤10 cm/s; r: Para alteração ou acréscimo.

quanto à questão ambiental, principalmente por seu valor de GWP ou pelo potencial de risco por serem inflamáveis. Outra desvantagem que recai sobre estes fluidos é que a sua evaporação ocorre a temperaturas constantes, que não é o adequado para fontes de calor sensível como calor residual. Diante disso, as misturas zeotrópicas vêm sendo consideradas como fluidos de trabalho em ciclos de potência com fontes de média e baixa temperaturas (WANG; ZHAO, 2009; WANG; ZHAO; WANG, 2010; CHEN et al.,

Figura 2 – Fluidos de trabalho mais adequados em função da temperatura da fonte de calor.



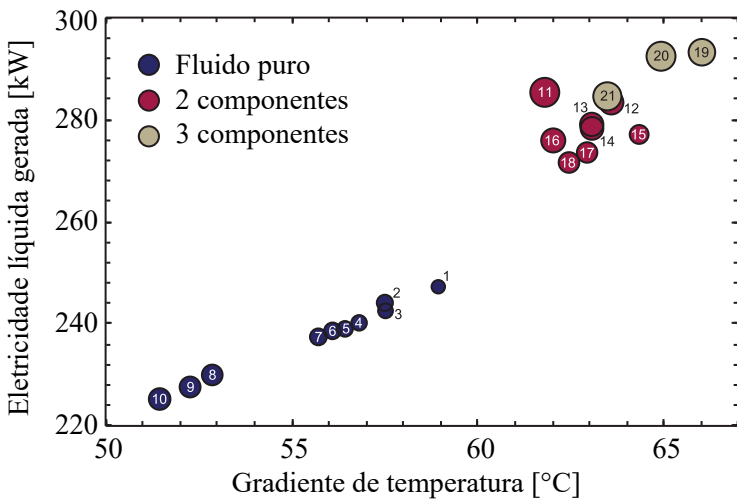
Fonte: Adaptado de Wang et al. (2013)

2011; CHYS et al., 2012; HEBERLE; PREIßINGER; BRÜGGEMANN, 2012; ANDREASEN et al., 2014; BRAIMAKIS et al., 2015; LUO; MAHMOUD; COGSWELL, 2015). Durante o processo de mudança de fase (líquido-vapor), uma mistura zeotrópica apresenta temperatura variável. Esta peculiaridade pode ser aproveitada para produzir um melhor acompanhamento dos perfis de temperatura, entre mistura e fluido de transferência de calor na etapa de condensação e/ou na etapa de evaporação e, assim, as irreversibilidades do sistema podem ser minimizadas. Outra vantagem da mistura é que estas podem adquirir propriedades termodinâmicas semelhantes as de seus constituintes puros, combinando-se frações dos componentes. Isso poderia estender a gama de fluidos de trabalho para ORC com fontes de calor nas condições de temperatura antes citadas (WANG; ZHAO; WANG, 2010).

O impacto de misturas zeotrópicas em um ciclo Rankine pôde ser constatado através do trabalho de Chys et al. (2012). Nesse estudo, os autores avaliaram o potencial de recuperação de calor de 12 fluidos orgânicos puros, assim como de suas misturas binárias e ternárias, considerando-se duas temperaturas da fonte de calor (150 °C e 250 °C). Na análise, Chys et al. (2012)

determinam a concentração ótima a fim de produzir a máxima saída de potência sem risco de fracionamento<sup>10</sup> da mistura. Os resultados mostraram que as misturas zeotrópicas tiveram um efeito positivo no desempenho do sistema, melhorando em até 20% a geração de energia elétrica com a fonte de 150 °C, sendo este aumento menos pronunciado com a fonte de 250 °C. Os autores concluíram que a inclusão de um terceiro componente na mistura tem pequenos impactos nos parâmetros de desempenho do sistema. Na Figura 3, mostram-se os resultados obtidos com a fonte de calor de 150 °C, em que o raio do disco é proporcional à eficiência do sistema.

Figura 3 – Máxima potência elétrica gerada, em função do gradiente de temperatura da fonte de calor com fluidos puros e misturas na sua composição ótima.



Fonte: Adaptado de Chys et al. (2012)

Fluidos naturais do tipo HCs, assim com suas misturas binárias, também foram avaliadas por Braimakis et al. (2015). Neste estudo, os autores analisaram a capacidade de recuperação de calor residual de cinco refrige-

<sup>10</sup> O fracionamento ocorre em uma mistura quando um dos componentes encontra-se altamente concentrado na fase de vapor enquanto os outros permanecem, na sua maior parte, na fase líquida.

rantes naturais (Butano, Ciclopentano, Hexano, Pentano e Propano) e suas misturas binárias em ORC. Os autores indicaram que, o uso de misturas zeotrópicas em vez de refrigerantes puros como fluidos de trabalho pode melhorar a eficiência exergética do sistema para toda a faixa das temperaturas da fonte de calor investigada (150 °C - 300 °C), tanto em condições subcríticas quanto transcíticas do ciclo.

Uma das outras vantagens que as misturas oferecem é a possibilidade de ajustar finamente a composição do fluido ao contexto para o qual o ORC está sendo projetado. A ideia de ORCs dinâmicos em que a composição do fluido pode mudar no tempo, dependendo das condições de operação, foi proposta por Collings, Yu e Wang (2016). Uma abordagem sistemática também foi desenvolvida por Luo, Mahmoud e Cogswell (2015) para uma avaliação rápida de grandes conjuntos de fluidos e misturas. Os autores descobriram que, para o nível de temperatura considerado nesse estudo (138 °C), uma mistura de R365mfc/R1234yf levou a 10% mais potência e valores similares de eficiência sem expansão úmida na turbina, quando comparada ao melhor fluido puro (R1234ze), com expansão úmida.

O potencial das misturas zeotrópicas também foi abordado por meio de otimização multiobjetivos. No trabalho de Sadeghi et al. (2016), dez misturas zeotrópicas predefinidas e R245fa como fluido de trabalho puro foram avaliados para três configurações de ORC usando água geotérmica como fonte de calor. A potência líquida e o TSP<sup>11</sup> (parâmetro de tamanho da turbina) foram as duas funções objetivo avaliadas. Os resultados mostraram que o uso de misturas zeotrópicas leva a uma maior geração de energia em todas as configurações com os menores valores de TSP. A composição do fluido não foi otimizada explicitamente nesse trabalho. Assim mesmo, Feng et al. (2015) efetuaram uma otimização multiobjetivo dos ORCs com base na eficiência exergética e no custo LEC<sup>12</sup>, considerando-se fluidos puros e misturas como potenciais fluidos de trabalho. Apesar de uma única mistura ter sido considerada, Feng et al. (2015) verificaram que as misturas normalmente tinham melhor eficiência exergética, mas um LEC maior, em comparação com fluidos puros. Também uma otimização multiobjetivo

<sup>11</sup> TSP: *Turbine Size Parameter*

<sup>12</sup> LEC: *Levelized Energy Cost*.

custo - potência com fontes de baixa temperatura foi feita por Oyewunmi e Markides (2016). Os resultados mostraram que os fluidos de trabalho de tipo misturas mostram uma melhoria termodinâmica sobre os fluidos puros, mas também estão associados a custos mais elevados.

Os trabalhos antes citados manifestam o potencial de melhora nos parâmetros de desempenho do sistema quando misturas otimizadas são utilizadas como fluidos de trabalho. Contudo tais misturas continuam não apresentando soluções quanto à inflamabilidade, à toxicidade e a aspectos ambientais. Justamente estas questões têm sido contornadas em vários trabalhos através de misturas de CO<sub>2</sub>. Em geral, tais misturas demonstraram uma supressão da inflamabilidade de hidrocarbonetos quando a proporção de CO<sub>2</sub> é superior de 30 %. Ainda mais, o valor de GWP decresce com o aumento do CO<sub>2</sub> na solução. Portanto, vislumbra-se que, além de superar limitações de segurança e ambientais, as misturas de CO<sub>2</sub> fornecem parâmetros de desempenho aceitáveis (NICOLA et al., 2005; KIM; CHO; KIM, 2008; SARKAR; BHATTACHARYYA, 2009; AFROZ; MIYARA, 2011).

### 2.3 MISTURAS DE CO<sub>2</sub> EM CICLOS RANKINE

Poucos são os trabalhos publicados na literatura referentes a misturas de CO<sub>2</sub> e fluidos orgânicos em ciclos Rankine. Por exemplo, Garg et al. (2013) avaliaram a supressão da inflamabilidade de hidrocarbonetos<sup>13</sup> em misturas de CO<sub>2</sub>, assim como seu desempenho em um ciclo Rankine. Em ambas as misturas considerou-se 30% de fração em massa de CO<sub>2</sub>. Nas análises, os autores consideraram irreversibilidades nos componentes do sistema, quedas de pressão e valores de *pinch point*<sup>14</sup> de 5 °C e 10 °C no recuperador e nos trocadores de calor, respectivamente. A temperatura de condensação foi de 30 °C e da fonte de calor sensível foi de 300 °C. Os resultados mostraram que as misturas de CO<sub>2</sub> e isopentano apresentam alta irreversibilidade, principalmente no recuperador, devido ao elevado valor

<sup>13</sup> Isopentano e propano foram os fluidos considerados nessa análise.

<sup>14</sup> Define-se o *pinch point* de um trocador de calor, como a mínima diferença de temperatura entre o fluido de trabalho do ciclo e o fluido de transferência de calor.

da temperatura de *glide*<sup>15</sup> (100 °C). A mistura de CO<sub>2</sub> e propano, entretanto, demonstra-se semelhante ao propano puro, mas com uma pressão mais elevada (>10 MPa). A eficiência do ciclo exibe melhoras consideráveis, de forma mais evidente com a mistura de CO<sub>2</sub> e propano (15–18%).

Misturas de SF<sub>6</sub> e CO<sub>2</sub> também foram estudadas por Yin et al. (2013). Este trabalho teve por alvo determinar o impacto da concentração de SF<sub>6</sub> na mistura sobre o tamanho dos componentes (área de troca de calor), coeficientes de transferência de calor e eficiência do ciclo assumindo uma fonte de calor do tipo geotérmica a 160 °C. Os autores elucidam que, apesar do SF<sub>6</sub> possuir um elevado GWP<sup>16</sup>, ele apresenta uma elevada densidade que acaba diminuindo o trabalho de compressão da bomba e, por conseguinte, aumenta a potência líquida produzida pelo ciclo. Os resultados mostram que, devido a variações da viscosidade e condutividade térmica da mistura, os coeficientes de transferência de calor decrescem quando a fração de SF<sub>6</sub> aumenta. Os autores mostraram que, nas condições modeladas, uma fração molar de 20% de SF<sub>6</sub> produziu a maior eficiência do ciclo (15 %).

Recentemente Dai, Li e Ma (2014) realizaram uma análise qualitativa considerando misturas zeotrópicas de CO<sub>2</sub> com vários fluidos refrigerantes, particularmente HFCs. Neste estudo, o ciclo operou na condição trans-crítica e temperaturas de 150 °C e 12 °C foram assumidas para a fonte de calor sensível e para o fluido de resfriamento, respectivamente. As propriedades nos diferentes pontos do sistema foram obtidas do REFPROP. Nos resultados, os autores ressaltam as vantagens das misturas quanto aos seus aspectos ambientais (inflamabilidade, GWP e toxicidade) e destacam as misturas de CO<sub>2</sub>/R-161, CO<sub>2</sub>/R-1234ze e CO<sub>2</sub>/R-1234yf como fluidos de trabalho apropriados para sistemas de recuperação de calor. Um ciclo similar também foi estudado por Pan, Wei e Shi (2015) com uma mistura de CO<sub>2</sub>/Propano, em que os valores ótimos de potência líquida e eficiência do ciclo, para várias pressões supercríticas de alta (nas quais foi adicionado o calor ao sistema), foram apresentados.

Por serem análises teóricas, os resultados obtidos para misturas de

<sup>15</sup> Em uma mistura zeotrópica, o valor do *glide* é a diferença entre as temperaturas de orvalho e de bolha a uma pressão dada durante um processo de evaporação ou condensação.

<sup>16</sup> O valor de GWP do SF<sub>6</sub> é de 22800.

CO<sub>2</sub> baseiam-se em dados oriundos de pacotes de propriedades validados na literatura e com ampla aceitação. No caso de fluidos puros, esta não seria uma prática discutível, já que cada fluido dispõe de um modelo específico validado e referenciado. No entanto, para misturas, certos cuidados devem ser adotados. De forma geral, esses pacotes trabalham com um modelo de equação de estado generalizada através do qual calculam-se as propriedades das misturas. No caso do REFPROP, o GERG-2008 é o modelo usado para esta finalidade (KUNZ; WAGNER, 2012; NIST, 2013). Por conseguinte, quando dados experimentais para essas misturas não se encontram disponíveis ou não tenham sido atualizados na sua base de dados, certos parâmetros desse modelo são ajustados e, portanto, as propriedades estimadas. Foca-se particularmente o REFPROP por ser a base de dados constantemente referenciada em estudos de ORC. Embora este não seja um argumento eloquente, este demonstra que há clara e manifesta necessidade de se desenvolver análises mais abrangentes e criteriosas, de modo a esclarecer e explorar o verdadeiro potencial dessas misturas em ciclos de potência. Sendo assim, na seguinte seção, são apresentados os diferentes modelos e as abordagens teóricas disponíveis na literatura para o tratamento de misturas, em particular aquelas de CO<sub>2</sub>.

## 2.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA DE MISTURAS

O conhecimento de dados de equilíbrio a alta pressão são de vital importância para a compreensão e a otimização de inúmeros processos. No sentido de buscar tais informações, a abordagem experimental demanda altos custos e tempo. Tendo isto em mente, tem-se desenvolvido uma grande variedade de abordagens alternativas, que vão desde correlações empíricas ou semi-empíricas a modelos moleculares embasados na mecânica estatística, a partir das quais é possível prever o equilíbrio de fases e, por consequência, reduzir a quantidade de trabalho experimental necessário (SANDLER; DEKKER, 1994; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SMITH; NESS; ABBOTT, 2013). Na presente seção, não se pretende avaliar todas as abordagens existentes, mas sim especialmente aquelas aplicadas na caracterização de equilíbrio de misturas de CO<sub>2</sub>.

### 2.4.1 Equações de estado

Uma equação de estado (EDE) é uma função deduzida empiricamente que fornece uma relação entre a pressão, a temperatura e o volume molar. No caso de uma mistura de  $n$  componentes,  $n - 1$  composições  $\bar{x}_i$  também precisam ser definidas.

A primeira EDE com fundamentos moleculares foi proposta por van der Waals em 1873 (WAALS, 1873). Apesar da sua precisão limitada, ela foi a primeira equação cúbica capaz de representar a coexistência das fases líquida e vapor. A equação de van der Waals é dada por,

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad (2.1)$$

em que  $Z$  é o fator de compressibilidade ( $Z=PV/RT$ ),  $P$  é a pressão,  $T$  a temperatura,  $V$  o volume molar e  $R$  a constante universal do gás. O parâmetro  $a$  esta relacionado às forças atrativas entre as moléculas, e o parâmetro  $b$  é o volume ocupado pelas moléculas. Estes dois parâmetros são determinados a partir das propriedades críticas do fluido. A Equação 2.1 considera as moléculas como esferas rígidas, havendo contribuições intermoleculares atrativas e repulsivas. A equação apresenta uma descrição qualitativa das fases líquida e vapor e a transição entre estas (WEI; SADUS, 2000), mas é pouco precisa para cálculos de equilíbrio de fases. A EDE de van der Waals, também pode ser extensiva no caso de misturas se forem observadas as chamadas regras de mistura de um fluido de van de Waals. Nesta abordagem, os parâmetros  $a$  e  $b$  são expressos como:

$$a = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} \bar{x}_i \bar{x}_j a_{ij} \quad (2.2)$$

$$b = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} \bar{x}_i \bar{x}_j b_{ij} \quad (2.3)$$

em que  $a_{ii}$  e  $b_{ii}$  são os parâmetros da EDE para o componente puro  $i$ , e os parâmetros cruzados  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  ( $i \neq j$ ) são determinados por uma regra de combinação adequada, com ou sem parâmetros binários (WEI; SADUS, 2000).



O sucesso qualitativo da equação de van der Waals para descrever as fases líquida e de vapor e sua transição, incluindo o ponto crítico, estimulou o desenvolvimento de EDE melhoradas. Grande parte desses trabalhos centraram-se na modificação do termo atrativo ( $a/V^2$ ) da equação de van der Waals. Dentre elas podem ser citadas as equações de Redlich e Kwong (1949), de Soave (1972)<sup>17</sup> e de Peng e Robinson (1976).

Peng e Robinson (1976) mantiveram o modelo da esfera rígida de van der Waals e redefiniram a dependência da temperatura do parâmetro de atração do modelo de Soave (1972). Para melhorar a determinação da densidade de líquidos, Peng e Robinson (1976) propuseram uma dependência volumétrica diferente. A EDE de Peng-Robinson em termos do fator de compressibilidade e as expressões para os parâmetros  $a$  e  $b$  são apresentados a seguir:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT[V(V+b)+b(V-b)]} \quad (2.4)$$

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{Crit}^2}{P_{Crit}^2} \left\{ 1 + k \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{Crit}} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (2.5)$$

$$k = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2 \quad (2.6)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_{Crit}}{P_{Crit}} \quad (2.7)$$

Segundo Elliot e Lira (1999), a equação de Peng-Robinson (PR) é capaz de prever com precisão dados de equilíbrio líquido-vapor, uma vez que a introdução do fator acêntrico ( $\omega$ )<sup>18</sup> ajuda especificar a curva de pressão de vapor, já que este é definido em função da pressão de vapor do composto em questão. Apesar disso, a equação de PR fornece uma estimativa fraca das densidade de líquidos e, em geral, o método de translação do volume é aplicado a fim de corrigir esta deficiência (WEI; SADUS, 2000).

<sup>17</sup> A equação de Soave (1972) é uma modificação da equação de Redlich e Kwong (1949) e por isto é conhecida como a equação de Redlich-Soave-Kwong (SRK).

<sup>18</sup> O fator acêntrico é nulo para moléculas esféricas, tais como argônio e xenônio. Valores diferentes de zero indicam moléculas que se desviam da simetria esférica e, portanto, denominam-se acêntricas.

Devido a sua simplicidade e maturidade em relação ao grande número de banco de dados existentes, a equação de PR é uma das EDE mais amplamente utilizadas na indústria. Ela apresenta um bom desempenho com moléculas não polares tais como hidrocarbonetos leves ou em misturas como aquelas contidas em gás natural. Resultados razoáveis também podem ser encontrados em sistemas mais complexos, e até mesmo para moléculas polares, mas não para sistemas que possuem alguma classe de associação molecular, por exemplo, ligações de hidrogênio (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996; ANDERKO, 2000).

#### 2.4.2 Modelos de coeficiente de atividade

Um método que busca contornar o comportamento de misturas fortemente não ideais (ou seja, com fortes associações moleculares ou fluidos altamente polares) consiste em estimar a fugacidade dos componentes na fase líquida usando um modelo de energia de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) ou um modelo de coeficiente de atividade ( $\gamma$ )<sup>19</sup>.

Em geral, o objetivo dos modelos de coeficiente de atividade é representar tais coeficientes como função da temperatura e da composição a pressão constante. Vários destes modelos adquirem a forma de expressões empíricas contendo um conjunto de parâmetros os quais podem ser obtidos pelo ajuste com os dados experimentais do ELV da mistura. Os modelos chamados de composição local NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) de Renon e Prausnitz (1968) e UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) de Abrams e Prausnitz (1975) apresentam-se com grande destaque na literatura por correlacionarem com boa precisão dados de equilíbrio. Estes modelos, além de retratar uma dependência aproximada dos parâmetros com a temperatura, possuem uma fundamentação teórica mais consistente. Uma outra alternativa para determinar os parâmetros do modelo de coeficiente de atividade é através do método de contribuição de grupos UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). A ideia do método é considerar as moléculas como um conjunto de grupos funcionais, de cujas interações o comporta-

<sup>19</sup> A energia de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) e o modelo de coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) estão relacionados por:  $G^E = RT \ln(\gamma)$  (SMITH; NESS; ABBOTT, 2013).

mento global da mistura pode ser previsto.

### 2.4.3 Incorporação de modelos de coeficiente de atividade nas equações de estado

A limitação das EDE no caso de misturas com comportamento fortemente não ideais também pode ser amenizado escolhendo-se uma regra de mistura adequada. Uma forma atrativa de combiná-las é incorporar um modelo de coeficiente de atividade na regra de mistura usada na EDE. A ideia por trás dessa abordagem é determinar os parâmetros  $a$  e  $b$  da EDE, igualando-se a energia de Gibbs em excesso predita pela EDE com aquela dada por um modelo do coeficiente de atividade. A convergência é atingida em uma única pressão, visto que a energia de Gibbs em excesso avaliada por uma EDE é uma função da pressão, enquanto os modelos do coeficiente de atividade não o são. Com base nisto, distinguem-se dois tipos de modelos, que dependem se a ligação é feita a pressão infinita ou a pressão zero (SANDLER; DEKKER, 1994).

No modelo de pressão infinita, a regra de mistura de Wong e Sandler (1992) têm fornecido bons resultados para correlacionar/predizer o comportamento de misturas de CO<sub>2</sub> e diversos fluidos orgânicos, especialmente do tipo refrigerantes e hidrocarbonetos leves. Especialmente, tal regra de mistura preserva a dependência quadrática com a composição do segundo coeficiente do virial, fazendo que a EDE prediga a mesma energia livre de Helmholtz em excesso a pressão infinita ( $A_{\infty}^E$ ) que aquela obtida através de um modelo de coeficiente de atividade, isto é,

$$G^E(T, P, \bar{x}) = A_{\infty}^E \quad (2.8)$$

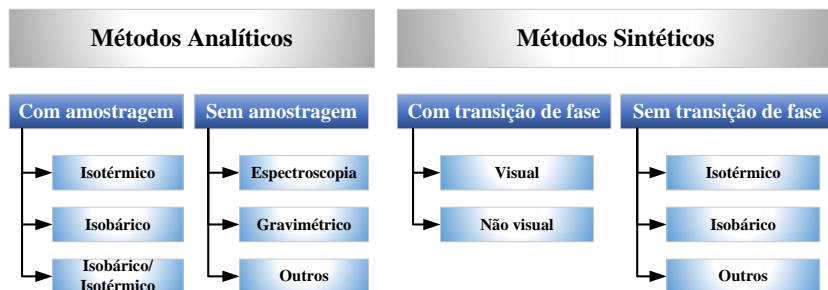
Nesta seção, uma breve discussão dos modelos de EDE empregadas na literatura para a modelagem de misturas, especialmente de CO<sub>2</sub>, é apresentada. Como um dos objetivos do presente trabalho consiste em correlacionar dados de equilíbrio de misturas de fluidos orgânicos e CO<sub>2</sub>, na Tabela 2 é apresentado um resumo de vários pares binários caracterizados experimentalmente junto a seu modelo de EDE, especialmente com fluidos refrigerantes que possuem zero ODP. Já o número de trabalhos que

abordam o estudo de equilíbrio de fases de misturas de  $\text{CO}_2$  e HCs é muito amplo e pode ser facilmente consultado na literatura.

## 2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO

Diferentes técnicas experimentais para determinação do equilíbrio de fases a altas pressões são apresentadas e discutidas na literatura (DOHRN; BRUNNER, 1995; CHRISTOV; DOHRN, 2002; DOHRN; PEPPER; FONSECA, 2010). Conforme apresentado na Figura 4, esses métodos podem ser classificados em dois grupos: métodos analíticos e métodos sintéticos.

Figura 4 – Classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases a alta pressão.



Fonte: Adaptado de Dohrn, Fonseca e Peper (2012).

O método analítico prevê a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise. Embora isto acarrete uma complicação para o aparato experimental, vantagens adicionais, como a possibilidade de investigação de sistemas multifásicos, fazem com que este método seja bastante utilizado. A suposição básica deste método é o fato de que amostras relativamente pequenas possam ser retiradas das fases sem causar distúrbios significativos no estado de equilíbrio no que se refere a mudanças na homogeneidade e composição durante o transporte das amostras até instrumentos de análise.

Tabela 2 – Sistemas binários de CO<sub>2</sub> com fluidos refrigerantes HFC publicados.

Fluido	Referência	T [K]	P [MPa]	Método	EIDE
HFC-134a	(LIM; JIN; YOO, 2008)	323–343	1,6–7,1	Análítico	PR
	(DURAN-VALENCIA et al., 2002)	252–292	0,1–2	Análítico	PR
	(SILVA; GALICIA, 2002)	330–354	2–7,4	Análítico	PR
HFC-152a	(KORDIKOWSKI et al., 1996)	300–372	4–7,5	Sintético	-
	(NICOLA et al., 2007)	223–343	0,06–3,8	Sintético	CSD
HFC-125	(JEONG et al., 2007)	313–333	2–6,4	Análítico	PR
	(NICOLA et al., 2002)	284–304	1,6–3,3	Análítico	CSD
HFC-32	(NICOLA et al., 2002)	287–294	1,3–3,5	Sintético	CSD
	(DIEFENBACHER; TURK, 2001)	304–351	5,7–7,4	Sintético	RKS, PR, TBS
HFC-1234yf	(DIEFENBACHER; TURK, 2002)	280–318	1,6–7,5	Sintético	RKS, PR, TBS
	(RIVOLLET et al., 2004)	283–343	1,1–7,4	Análítico	PR
	(JUNTARACHAT et al., 2014)	283–353	0,8–7,5	Análítico	PR
	(DINICOLA et al., 2012)	223–373	0,062–2,3	Análítico	CSD
HFC-41	(DINICOLA et al., 2005)	220–360	0,57–6	Sintético	CSD
HFC-R227ea	(VALTZ et al., 2003)	276–367	0,21–7,4	Análítico	PR

Nora: PR=Peng-Robinson; CSD=Carnahan-Starling-DeSantis; RKS=Redlich-Kwong-Soave;  
TBS=Trebble-Bishnoi-Salim.

Vale ainda ressaltar que quanto mais próxima uma mistura estiver do seu ponto crítico maiores serão os distúrbios causados durante a amostragem e, conseqüentemente, maiores serão os erros experimentais. Desta forma, este método não é recomendado para uso nesta região. A composição das fases é analisada com amostragem e análise pressão ambiente ou sem amostragem através da análise físico-química no interior da câmara a pressão do ensaio.

Diferentemente do método analítico, o método sintético procura observar o comportamento de fases em uma câmara de equilíbrio de uma mistura cuja composição global seja conhecida com precisão. As condições de pressão e temperatura são previamente ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. Como a amostragem não é necessária, os métodos sintéticos podem ser aplicados em situações em que os métodos analíticos falhem, por exemplo, na vizinhança do ponto crítico, onde a separação de fases é difícil devido à semelhança das densidades das fases coexistentes. Os métodos sintéticos podem ser aplicados a sistemas com ou sem transição de fase e são utilizados principalmente para sistemas binários (FONSECA; DOHRN; PEPPER, 2011).

Nos métodos sintéticos com transição de fase, valores de temperatura e pressão são ajustados até a mistura atingir uma única fase homogênea. Em seguida, ou a temperatura ou pressão é variada, até ser observado o início da formação de uma segunda fase. A composição da primeira fase define uma composição global conhecida. Já a composição da segunda fase (fase menor), não é conhecida. Cada experimento produz um ponto do envelope de fase  $P - T - \bar{x}$ . Uma descrição mais detalhada a cerca de cada método, assim como suas vantagens e desvantagens podem ser encontradas em Dohrn, Fonseca e Peper (2012).

## 2.6 CONCLUSÕES

Este capítulo mostra muito do que já foi desenvolvido com relação ao uso de fluidos orgânicos, misturas e CO<sub>2</sub> como fluidos de trabalho em ciclos de potência Rankine, focando a recuperação de fontes de baixa temperatura. Diante do exposto, tornam-se evidentes as qualidades das misturas para este tipo de aplicação, sendo portanto, uma opção apropriada para ser

inserida na proposta deste trabalho. Ademais, as diferentes abordagens das EDE para o cálculo e modelagem do equilíbrio de fases de misturas e as técnicas experimentais para obtenção de dados de equilíbrio também foram exploradas.

Verificou-se na primeira seção que a escolha do fluido de trabalho em um ORC é uma tarefa complexa devido às condições de trabalho, às suas propriedades termofísicas, a ampla variedade de fontes de calor e à quantidade de fluidos considerados nas análises. Assim, não há um único fluido que tenha sido identificado como ótimo para essa classe de sistemas. Em geral, os trabalhos consultados demonstram que hidrocarbonetos lineares, ramificados e aromáticos, assim como os fluidos refrigerantes orgânicos, possuem propriedades termodinâmicas desejáveis para serem usados em ciclos Rankine. No entanto, estes exibem algum risco de inflamabilidade e/ou desvantagens do tipo ambiental. Por outro lado, as referências apresentam o CO<sub>2</sub> como um fluido de destaque para mitigar essas desvantagens por meio de sua mistura com esses fluidos de trabalho.

Os diferentes estudos relacionados com fluidos de trabalho do tipo mistura indicam que esta classe de fluidos mostra-se adequada para aplicações de recuperação de calor. Todavia, há necessidade de estudos mais abrangentes nos quais a otimização dos componentes da mistura seja incorporada nas análises, desta forma todas as possíveis combinações podem ser avaliadas e uma solução ótima pode ser determinada. Do mesmo modo, estudos que incorporem parâmetros de mérito diferentes de potência e/ou eficiências de primeira e segunda leis apresentam-se relevantes com o intuito de ponderar o potencial destas misturas em ORC.

Os principais modelos de equações de estado também foram revisados no presente capítulo. Observou-se que as equações de estado cúbicas de Peng–Robinson e Soave–Redlich–Kwong destacam-se por serem os modelos de equações mais citadas na literatura quanto à modelagem de fluidos puros e misturas. A precisão destas equações acaba sendo limitada para correlacionar dados de equilíbrio de moléculas com alta complexidade molecular ou que apresentem fortes interações moleculares. Por outro lado, a capacidade preditiva dessas EDE é notavelmente melhorada quando incorporam-se a elas modelos de coeficiente de atividade nas suas regras de

mistura, especialmente no caso de fluidos que exibem um comportamento altamente não ideal.

Os métodos experimentais empregados para obter dados de equilíbrio especialmente a alta pressão também foram relatados. Embora cada método não tenha sido apresentado em detalhe, a variedade destes indica que não há uma solução ótima para obter os dados de equilíbrio e, portanto, cada técnica possui vantagens e desvantagens. Ainda que, os métodos sintéticos ofereçam uma informação mais restrita do que os métodos analíticos, estes são frequentemente empregados para obter dados de ELV e são considerados adequados ao objetivo a ser alcançado no presente trabalho.



### 3 PROSPECÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS MEDIANTE OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO

A revisão do estado da arte de ciclos Rankine orgânicos (ORC) revelou o potencial das misturas em aplicações de ciclos de potência com fontes de calor de média e baixa temperatura. Entretanto, existe uma carência de diretrizes e ferramentas gerais de projeto para seleção de fluidos de trabalho, em particular no que tange às misturas zeotrópicas.

Desta forma, a presente análise foca em determinar misturas zeotrópicas de fluidos orgânicos apropriadas para aplicações de ORC de baixa temperatura ( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) considerando-se simultaneamente três funções objetivo. Dois objetivos estão relacionados ao desempenho do sistema, ou seja, a potência líquida ( $\dot{W}_{Net}$ ) e eficiência exegética ( $\eta_{Exe}$ ), e a terceira função objetivo é a condutância global  $((UA)_{Total})$  como um indicador de tamanho do sistema (CARDEMIL; SILVA, 2016; BATTISTI et al., 2015). Embora a análise não seja conclusiva em relação à identificação de um único fluido de trabalho, os resultados permitiram identificar diretrizes de projeto de ORC a partir de parâmetros normalizados do ciclo e de propriedades termodinâmicas dos fluidos de trabalho, assim como a relação das misturas ótimas com a temperatura da fonte térmica.

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES E MODELAGEM DE UM ORC SUBCRÍTICO

A fim de mensurar o impacto das misturas no ciclo de potência, vários assuntos devem ser previamente considerados entre eles: (i) o fluido de resfriamento e de aquecimento do ciclo, (ii) os componentes da mistura, (iii) a configuração do ciclo a ser modelada e a modelagem dos seus componentes. Nesse sentido, nas seguintes subseções são delineados cada um desses aspectos.

##### 3.1.1 Fonte de calor

Gases de combustão estão entre as fontes de calor residual mais comuns em instalações industriais (CAMPANA et al., 2013; ENNIO;

MARCO, 2017). Apesar disso, quando usados diretamente em aplicações de recuperação de calor, possíveis problemas de corrosão podem limitar a sua temperatura mínima de saída no trocador de calor. Além disso, a recuperação de energia dos gases requer áreas de troca térmica elevadas, devido ao reduzido coeficiente de transferência de calor dos gases os quais dominam o coeficiente global de transferência de calor. Portanto, água pressurizada foi considerada como o fluido da fonte térmica no presente estudo. Por conveniência, esta escolha elimina os problemas anteriormente mencionados e os resultados das análises podem ser aplicados a diferentes instalações de potência, especialmente do tipo geotérmico. Por outra parte, assumiu-se que a pressão de entrada da fonte de calor ( $P_{hs,in}$ ) é de 1 MPa de maneira que a temperatura da fonte de calor ( $T_{hs,in}$ ) pudesse variar de 80 °C a 180 °C. Em vista disso e considerando incrementos de 20 °C, um total de seis temperaturas de fontes térmicas foram avaliadas. Também, uma vazão mássica ( $\dot{m}_{hs}$ ) de 1 kg/s foi usada nas análises. Esta consideração facilita que variáveis como a potência líquida produzida, a vazão mássica do fluido de trabalho, entre outros, sejam expressos por unidade de vazão mássica do fluido da fonte de calor. Estas considerações são resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características da fonte de calor adotadas neste trabalho.

Variável	Símbolo	Valor ou intervalo
Vazão mássica	$\dot{m}_{hs}$	1 kg s <sup>-1</sup>
Temperatura de entrada	$T_{hs,in}$	80 °C - 180 °C
Pressão da fonte de calor	$P_{hs,in}$	1 MPa

### 3.1.2 Fluidos de trabalho

Devido à ampla gama de fluidos orgânicos, os ORCs podem ser projetados para diferentes temperaturas das fontes de calor. Em contrapartida, essa grande afluência de fluidos de trabalho complica o processo de otimização (ENNIO; MARCO, 2017). Nessa circunstância e apoiado na revisão bibliográfica previamente realizada, a lista de potenciais fluidos de trabalho foi limitada a hidrocarbonetos (HCs) e hidrofluorcarbonos (HFCs).

Ambas as famílias de fluidos possuem vantagens e desvantagens. Os HCs encontram-se disponíveis a um custo relativamente baixo e são fluidos de trabalho adequados para aplicações de recuperação de calor e do tipo geotérmico (ENNIO; MARCO, 2017). Com relação ao meio ambiente, estes são menos prejudiciais do que os HFCs (valores baixos de GWP e ODP = 0). Contudo, os HCs são inflamáveis, o que origina preocupações de segurança. Os HFCs são adequados para fontes de calor de baixa temperatura (CHAGNON-LESSARD; MATHIEU-POTVIN; GOSSELIN, 2016; BAO; ZHAO, 2013), mas possuem um valor de GWP relativamente alto (mesmo que o seu ODP esteja próximo de zero). Misturas binárias destes fluidos podem ser usadas para aproveitar as propriedades termodinâmicas tanto de HCs quanto de HFCs e, ao mesmo tempo, limitar a inflamabilidade e o GWP do fluido de trabalho no sistema. Com base nas melhores opções frequentemente relatadas (CHEN; GOSWAMI; STEFANAKOS, 2010; BAO; ZHAO, 2013; PASETTI; INVERNIZZI; IORA, 2014; BRAIMAKIS et al., 2015), 6 HCs e 2 HFCs foram escolhidos para as análises e são apresentados na Tabela 4. Esses fluidos constituem os componentes das 28 possíveis misturas binárias que foram avaliadas. No processo de otimização, todas as combinações binárias destes fluidos foram analisadas. Além disso, a combinação de um fluido úmido (ou seja, R-134a e propano) com cada um dos fluidos secos escolhidos pode resultar em uma mistura úmida quando estes fluidos estejam numa proporção maior do que o fluido seco na mistura. Existem 12 dessas misturas além das 28 já geradas. Assim sendo, um total de 40 misturas binárias foram consideradas.

### 3.1.3 Configuração do ORC

Devido à moderada potência nos ORC, as configurações de uso frequente destes sistemas são menos complexas do que em ciclos Rankine de vapor. Duas configurações para este tipo de ciclo são abordadas na literatura: o ciclo Rankine básico e o ciclo Rankine com recuperador de calor. Apesar desta última configuração proporcionar um aumento de eficiência do sistema, acarreta maior complexidade e maior investimento de capital inicial (ENNIO; MARCO, 2017; RAHBAR et al., 2017). Consequentemente,

Tabela 4 – Fluidos de trabalho puro constituintes das misturas binárias avaliadas.

Fluido	$T_{\text{Crit}} [^{\circ}\text{C}]$	$P_{\text{Crit}} [\text{MPa}]$	Seco/Úmido	Referência
Pentano	196,6	3,370	Seco	a, b, c
Isopentano	187,2	3,380	Seco	b, d
Neopentano	160,6	3,196	Seco	b
R-245fa	154	3,650	Seco	a, b, c
Butano	152	3,796	Seco	a, b, c, d
Isobutano	134,7	3,630	Seco	b, c
R-134a	119	4,640	Úmido	b, c
Propano	96,7	4,250	Úmido	a, b, c

Fonte: a) Braimakis et al. (2015), b) Bao e Zhao (2013), c) Chen, Goswami e Stefanakos (2010), d) Pasetti, Invernizzi e Iora (2014).

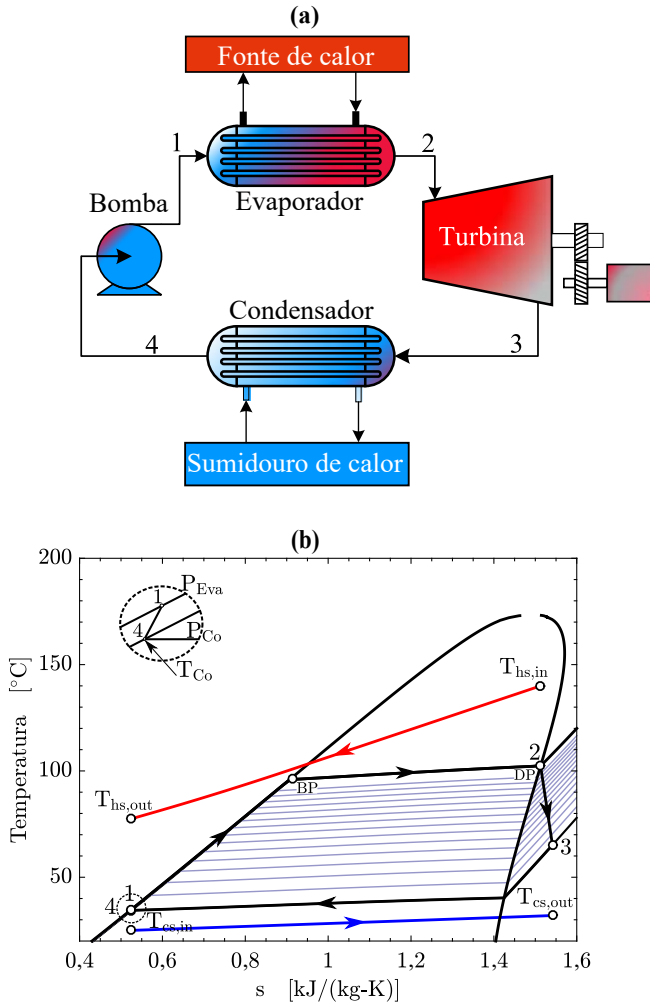
esta configuração foi desconsiderada no presente trabalho. O ORC básico modelado e o seu diagrama T-s são apresentados na Figura 5.

O ORC básico esta constituído por quatro componentes principais, dois trocadores de calor (um evaporador e um condensador) e duas turbomáquinas (uma bomba e uma turbina). No evaporador, o fluido de trabalho passa do estado “1” para o estado “2” (ver Figura 5) recuperando calor do fluido quente. Neste trocador de calor, as três fases do processo de aquecimento do fluido de trabalho são: pré-aquecimento, vaporização e superaquecimento. A corrente quente entra no evaporador a uma temperatura conhecida ( $T_{hs,in}$ ) e, o fluido de trabalho entra no evaporador a uma pressão inferior à sua pressão crítica. Seguidamente, o fluido de trabalho se expande através da turbina para gerar trabalho mecânico entre os estados “2” e “3”, e uma corrente fria com uma temperatura de entrada ( $T_{cs}$ ) é usada para resfriar o fluido de trabalho do estado “3” para o estado “4” (líquido saturado na pressão de baixa  $P_L$ ) no condensador. Por último, uma bomba aumenta a pressão e retorna o fluido de trabalho para o estado “1” à entrada do evaporador.

### 3.1.3.1 Modelagem dos componentes do ciclo

O desempenho da bomba e da turbina são modelados com base na primeira lei da Termodinâmica em regime permanente e na definição de

Figura 5 – a) Configuração do ciclo Rankine básico e b) diagrama T-s do ORC subcrítico considerado-se uma mistura de Isopentano/R-245fa com fração mássica de 0,63 de Isopentano. BP e DP indicam as temperaturas de bolha e orvalho, respectivamente.



eficiência isentrópica. Nesse caso, considera-se a hipótese de que os processos que ocorrem nestes equipamentos são adiabáticos ( $\dot{Q} = 0$ ) e conduzidos

com eficiência isentrópica constante ( $\eta_{is}$ ). Então, conhecendo-se o estado termodinâmico da mistura na entrada de cada turbomáquina, a potência é calculada, respectivamente, da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\dot{W}_B &= \dot{m}_{mix}(h_1 - h_4) \\ \dot{W}_T &= \dot{m}_{mix}(h_2 - h_3)\end{aligned}\quad (3.1)$$

em que a entalpia no estado “1” e no estado “3” são dadas por:

$$h_1 = h_4 + \left( \frac{h_{1,is} - h_4}{\eta_P} \right) \text{ e } h_3 = h_2 - \eta_T (h_2 - h_{3,is}) \quad (3.2)$$

onde  $h_{1,is}$  e  $h_{3,is}$  na Equação 3.2 são as entalpias isentrópicas na saída da bomba e da turbina, respectivamente.

Da mesma forma que as turbomáquinas, o desempenho dos trocadores de calor do ciclo são modelados baseando-se na primeira lei da Termodinâmica em regime permanente e considerando-se que os processos ocorrem sem perda de carga. A taxa de transferência de calor adicionada ao fluido de trabalho no evaporador e rejeitada no condensador são dados por:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{Eva} &= \dot{m}_{mix}(h_2 - h_1) = \dot{m}_{hs}(h_{hs,in} - h_{hs,out}) \\ \dot{Q}_{Co} &= \dot{m}_{mix}(h_3 - h_4) = \dot{m}_{cs}(h_{cs,out} - h_{cs,in})\end{aligned}\quad (3.3)$$

O trabalho teórico máximo obtido a partir da definição de exergia é determinado na fonte ( $\dot{E}_{hs}$ ) e no sumidouro de calor ( $\dot{E}_{cs}$ ) através do balanço de exergia. Dessa forma,  $\dot{E}_{hs}$  e  $\dot{E}_{cs}$  são calculados a partir de:

$$\begin{aligned}\dot{E}_{hs} &= \dot{m}_{hs} [(h_{hs,in} - h_{hs,out}) - T_0 (s_{hs,in} - s_{hs,out})] \\ \dot{E}_{cs} &= \dot{m}_{cs} [(h_{cs,out} - h_{cs,in}) - T_0 (s_{cs,out} - s_{cs,in})]\end{aligned}\quad (3.4)$$

em que  $T_0$  refere-se à temperatura de estado de referência.

A destruição de exergia mensura o trabalho perdido no ciclo devido às irreversibilidades. Portanto, a destruição de exergia na bomba, na turbina, no evaporador e no condensador determina-se, respectivamente, de acordo com as equações 3.5 - 3.8:

$$\dot{I}_B = T_0 \dot{m}_{mix}(s_1 - s_4) \quad (3.5)$$

$$\dot{I}_T = T_0 \dot{m}_{mix} (s_2 - s_3) \quad (3.6)$$

$$\dot{I}_{Eva} = T_0 \dot{m}_{mix} [(s_2 - s_1) + (s_{hs,in} - s_{hs,out})] \quad (3.7)$$

$$\dot{I}_{Co} = T_0 \dot{m}_{mix} [(s_4 - s_3) + (s_{cs,out} - s_{cs,in})] \quad (3.8)$$

Por último, a exergia total destruída dentro do ciclo define-se conforme à Equação 3.9. A Tabela 5 resume o valor dos parâmetros usados na modelagem do ORC.

$$\dot{I}_{Total} = \dot{I}_B + \dot{I}_T + \dot{I}_{Eva} + \dot{I}_{Co} \quad (3.9)$$

Tabela 5 – Parâmetros e valores assumidos na modelagem do ORC.

Descrição do parâmetro	Valor
Fonte fria	
$T_{cs}$	25 °C
$P_{cs}$	1 MPa
Bomba	
$\eta_B$	0,8
$\eta_M$	0,97
Turbina	
$\eta_T$	0,8
$\eta_M$	0,97
$\eta_G$	0,98
$x_{min}$	0,9
Estado de referência (ar)	
Pressão	0,1 MPa
Temperatura	25 °C
Composição (fração mássica)	76 % N <sub>2</sub> , 23 % O <sub>2</sub> , 1 % Ar

### 3.1.3.2 Hipóteses simplificativas

Visto que a avaliação de propriedades termofísicas em torno do ponto crítico torna-se bastante problemática no caso de misturas (PAN; WANG; SHI, 2012; PAN; WEI; SHI, 2015), considera-se que a pressão máxima na entrada da turbina é de 90% da pressão crítica. Esta consideração, além de

evitar divergências no cálculo das propriedades na vizinhança da região crítica, mantém a pressão máxima do sistema em níveis de uso frequente em ORC.

A temperatura de entrada na turbina para misturas secas é considerada igual à temperatura de orvalho na pressão de evaporação correspondente (ponto DP na Figura 5). As misturas úmidas, podem ser superaquecidas até atingirem uma temperatura de 10 °C abaixo da temperatura da fonte de calor. O superaquecimento não foi considerado para misturas secas, pois é sabido que a carga de calor no condensador incrementa-se significativamente por causa do superaquecimento que esta classe de misturas apresentam durante o seu processo de expansão na turbina (CHEN; GOSWAMI; STEFANAKOS, 2010).

Com relação ao fluido de resfriamento, um incremento de temperatura de 7 °C foi assumido durante o processo de troca térmica no condensador a fim de evitar um aumento de temperatura excessivo que pudesse causar danos ou poluição térmica. Também, admitiu-se que os processos ocorrem em regime permanente, sem perda de carga e com escoamento incompressível.

É importante enfatizar que os ciclos de potência são influenciados pelos limites de temperatura, da fonte e do sumidouro de calor. Nesse sentido, uma única temperatura da fonte fria foi usada para os seis níveis de temperatura assumidos da fonte de calor. Por sua vez, a temperatura de todos os estados termodinâmicos do ciclo foram otimizados conforme descrito nos próximos parágrafos.

### 3.1.3.3 Modelo diferencial dos trocadores de calor e da turbina

Na modelagem do evaporador e do condensador, é necessário impor uma diferença mínima de temperatura ( $\Delta T_{min}$ ) entre os fluidos quente e frio em todo o comprimento do trocador de calor para que não haja violação de segunda lei.

Cada trocador de calor é discretizado<sup>1</sup> em  $n$  sub-seções conectadas

---

<sup>1</sup> A discretização também possibilita a captura de variações de propriedades termodinâmicas dos fluidos de trabalho nos trocadores de calor (NELLIS; KLEIN, 2009). Neste trabalho



em série e um balanço térmico é realizado em cada elemento. A entalpia na entrada (ou saída) de cada seção e em cada fluido é calculada a partir de:

$$\begin{aligned} h_{i+1,mix} &= h_{i,mix} - \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{mix}n}; \\ h_{i+1,hs} &= h_{i,hs} - \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{hs}n} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Posteriormente, a temperatura de cada corrente em cada  $i$ -ésimo elemento é determinada conhecendo-se sua pressão e entalpia, isto é:

$$\begin{aligned} T_{i+1,mix} &= T(P_{mix}; h_{i+1,mix}); \\ T_{i+1,hs} &= T(P_{hs}; h_{i+1,mix}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Por fim, a diferença de temperatura em cada seção “ $i$ ” é dada por  $\Delta T_i = T_{i,hs} - T_{i,mix}$ . Verifica-se se a diferença mínima de temperatura no trocador é maior que o limite especificado ( $\Delta T_{min}$ ). Caso esta restrição não seja satisfeita, essa condição de operação do ciclo é desconsiderada das análises de otimização.

Quando o ORC utiliza misturas úmidas, a mistura durante o seu processo de expansão (processo 2 – 3 na Figura 5) pode interceptar a curva de saturação e gotículas de líquido são formadas na turbina, o que poderia causar a erosão das suas pás. Geralmente, esse problema pode ser evitado fixando-se um título mínimo ( $x_{min}$ ) acima de 0,9 na saída da turbina (MORAN; SHAPIRO; BOETTNER, 2014). Para determinar a  $x_{min}$ , a queda de pressão entre os estados “2” e “3” da Figura 5 é dividida em pequenos  $\Delta P_i$ . Depois, verifica-se se o título mínimo entre esses estados é maior do que o valor estabelecido. Quando esta restrição não é respeitada, essa condição de operação também é desconsiderada.

### 3.2 VALIDAÇÃO

O código computacional e a implementação numérica do ciclo foram validados com o trabalho de Li et al. (2014b). Nesse trabalho, os autores

---

cada trocador de calor foi discretizado em 200 elementos, acima deste valor, a variação da condutância total foi inferior ao 2%.

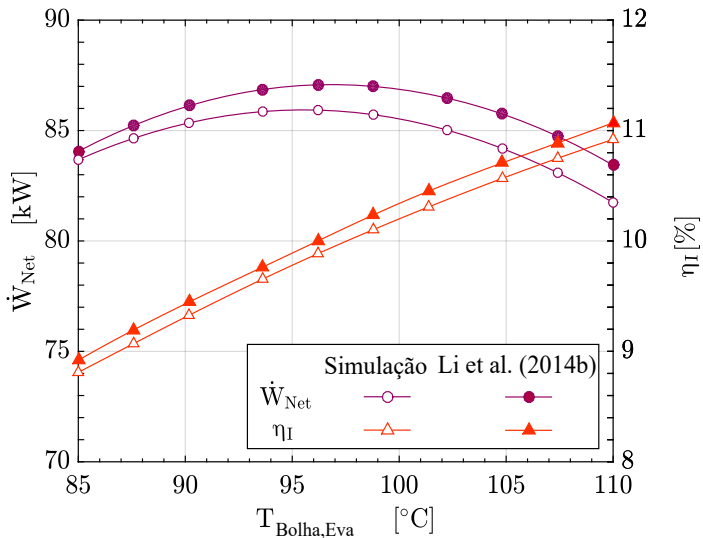
também estudaram o impacto de misturas zeotrópicas em ORC e, apesar de que nenhuma otimização multiobjetivo foi realizada nessa referência, é possível utilizar seus resultados em algumas condições específicas para validar o modelo atual e sua implementação. Para isso, as equações foram implementadas no Matlab<sup>®</sup> e resolvidas com as mesmas condições de Li et al. (2014b) usando-se como fluido de trabalho uma mistura de isobutano e R-245fa com frações de massa de 0,3 e 0,7, respectivamente. Como condições operacionais, considera-se que a fonte de calor tem uma temperatura de 150°C e uma vazão mássica de 10 kg/s, a fonte fria foi o ar do ambiente com temperatura de 20°C, e o  $\Delta T_{min}$  imposto no evaporador e no condensador foi de 10°C e 5°C, respectivamente. A comparação entre os resultados obtidos com o modelo atual e os de Li et al. (2014b) são expostos na Figura 6. Observa-se que as diferenças de eficiência térmica e potência líquida entre o modelo atual e da referência possui variações máximas de 1,3% e 2%, respectivamente. As pequenas diferenças podem potencialmente ser atribuídas aos critérios de tolerância usados para declarar convergência nos cálculos iterativos e na base de dados de propriedades. Também, um teste de hipóteses qui-quadrado ( $\chi^2$ ) com um nível de confiança de 95% permitiu concluir que as diferenças entre os valores calculados e aqueles usados como referência para validação não são estatisticamente significativas (ver Apêndice B). O REFPROP 9.0 foi usado por Li et al. (2014b) enquanto que o REFPROP 9.1 (NIST, 2013) é usado no presente trabalho.

### 3.3 PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO

#### 3.3.1 Funções objetivo e variáveis de projeto

Um processo de otimização é definido por funções objetivo, por variáveis de projeto e por restrições (GOSELIN; TYE-GINGRAS; MATHIEU-POTVIN, 2009). Em ORC, alguns objetivos são de interesse. A potência líquida ( $\dot{W}_{Net}$ ), a eficiência exergetica ( $\eta_{Exe}$ ) e a condutância global ( $(UA)_{Total}$ ) são as três funções objetivo escolhidas a serem otimizadas no presente trabalho. Os dois primeiros, associados com o desempenho do ciclo, devem ser maximizados, enquanto o terceiro deve ser minimizado.

Figura 6 – Validação do modelo numérico com dados publicados em Li et al. (2014b) com uma mistura de isobutano/R-245fa e fração massica de 0,3 de isobutano.



Estes objetivos podem ser expressos através das seguintes relações:

- Potência líquida ( $\dot{W}_{Net}$ ): A potência líquida é obtida subtraindo da potência produzida pela turbina a potência requerida pela bomba:

$$\dot{W}_{Net} = \dot{W}_T \eta_M \eta_G - \frac{\dot{W}_B}{\eta_M} \quad (3.12)$$

onde  $\eta_M$  e  $\eta_G$  são as eficiências mecânicas e do gerador (ver Tabela 5).

- Eficiência exergética ( $\eta_{Exe}$ ): A eficiência exergética é definida como a razão entre a exergia útil obtida e a exergia consumida pelo sistema (FEIDT, 1996):

$$\eta_{Exe} = 1 - \frac{\dot{I}_{Total}}{\dot{E}_{hs}} \quad (3.13)$$

- Tamanho dos trocadores de calor  $((UA)_{Total})$ : o tamanho do sistema pode ser estimado pela condutância total dos trocadores de calor:

$$(UA)_{Total} = (UA)_{Eva} + (UA)_{Co} \quad (3.14)$$

Os valores de UA foram avaliados pelo método da diferença de temperatura média logarítmica (LMTD), lembrando que é necessário uma discretização de cada trocador de calor a fim de considerar a variação das propriedades termodinâmicas da mistura, como recomendado em Nellis e Klein (2009). Os trocadores de calor foram considerados em contracorrente, de modo que o balanço de calor em uma subsecção resulta em:

$$(UA)_i = \frac{\dot{Q}_i}{[(T_{H,i+1} - T_{C,i}) - (T_{H,i} - T_{C,i+1})]} \left[ \ln \left( \frac{T_{H,i+1} - T_{C,i}}{T_{H,i} - T_{C,i+1}} \right) \right]^{-1} \quad (3.15)$$

em que  $T_H$  e  $T_C$  correspondem às temperaturas do fluido quente e frio, respectivamente. Somando todos os  $(UA)_i$  dos elementos da Equação 3.15, obtém-se o valor total de UA para este segmento de trocador de calor.

As variáveis de projeto a serem otimizadas devem variar dentro de alguns limites pré-definidos. Sendo assim, as variáveis e seus limites foram definidos conforme segue:

- Pressão no evaporador ( $P_2$ ): o valor mínimo é de 0,1 MPa e o valor máximo é fixado em 90% da pressão crítica da mistura:

$$P_2 \in [0,1 \text{ MPa}, 0,9 P_{\text{Crit}}] \quad (3.16)$$

O limite inferior é ajustado para evitar pressões negativas, o que aumentaria a complexidade e o custo do sistema (ENNIO; MARCO, 2017; CHEN; GOSWAMI; STEFANAKOS, 2010).

- Temperatura de condensação ( $T_{Co}$ ): o limite inferior é de 28 °C e o limite superior é de 10 °C abaixo da temperatura de bolha à pressão de evaporação da mistura:

$$T_{Co} \in [28^\circ\text{C}, (T_{BP@P_2} - 10^\circ\text{C})] \quad (3.17)$$

O limite inferior da temperatura de condensação equivale a 3 °C acima da temperatura do fluido de resfriamento ( $T_{cs}$ ).

- Diferença mínima de temperatura no evaporador ( $\Delta T_{min}$ ): este valor pode variar entre 4 °C e 15 °C, é adotado:

$$\Delta T_{min} \in [4^\circ\text{C}, 15^\circ\text{C}] \quad (3.18)$$

A partir do valor de  $\Delta T_{min}$  e dos pontos de estado termodinâmico do ciclo, calcula-se a vazão mássica da mistura.

- Misturas úmidas podem ser superaquecidas antes de entrar na turbina, de modo que a temperatura da mistura na entrada da turbina ( $T_{2,wet}$ ) é escolhida como outra variável de projeto em ciclos com este fluido de trabalho. Seu limite inferior é o ponto de orvalho da mistura na pressão de evaporação  $P_2$  (DP na Figura 5), e seu limite superior é 10 °C a menos que a temperatura do fluido da fonte de calor:

$$T_{2,wet} \in [T_{DP@P_2}, (T_{hs} - 10^\circ\text{C})] \quad (3.19)$$

- A mistura também é considerada como uma variável de projeto e é otimizada sequencialmente. Primeiro, dois fluidos são especificados para formar a mistura; depois, a proporção do primeiro fluido na mistura, que pode variar de 0,01 (~ fluido 1 puro) a 0,99 (~ fluido 2 puro) é representada pela variável  $\phi$ . Esta variável foi otimizada junto com as outras variáveis anteriormente citadas. A escolha dos dois componentes para formar a mistura não foi considerada como uma variável de projeto em si, mas a abordagem de otimização foi aplicada sistematicamente à lista de 28 misturas além das 12 misturas

resultantes da combinação de um fluido úmido e um fluido seco. Deste modo, é possível determinar qual mistura é ótima em cada caso, comparando-se os resultados obtidos para cada combinação binária de fluidos puros.

### 3.3.2 Procedimento de otimização

Não é possível identificar manualmente o melhor conjunto de variáveis de projeto em termos das três funções objetivo explicitadas anteriormente. A fim de otimizar simultaneamente esses objetivos, é utilizado um algoritmo genético (AG) multiobjetivo. Os algoritmos genéticos são uma classe de algoritmos evolutivos baseados nos princípios da genética e da seleção natural, que tem sido usados para identificar ótimos globais mesmo para funções descontínuas, não diferenciáveis e altamente não-lineares. Nos AGs, diferentes valores das variáveis de projeto<sup>2</sup> são gerados aleatoriamente para formar uma população inicial. Com base na sua adaptabilidade (isto é, os melhores projetos são mais propensos a se reproduzir), e operações como cruzamentos (*crossovers*) e mutações, uma nova geração de indivíduos é gerada. Os melhores projetos de uma geração também podem se propagar diretamente para a próxima geração (indivíduos *elite*). Este procedimento é repetido durante um certo número de gerações. Como a busca é realizada ao longo de gerações sucessivas, a população em problemas de otimização multiobjetivo evolui para um conjunto de soluções chamadas frente de Pareto ou soluções não dominadas (DEB, 2001). Cada ponto nessa frente é considerado “ótimo” no sentido de que não é possível melhorar uma das funções objetivo para este ponto sem degradar uma ou mais das outras funções. Posteriormente, o projetista, dependendo da importância dada a cada um dos objetivos, pode escolher um ponto da frente de Pareto para o seu projeto. O AG de otimização multiobjetivo utilizado neste trabalho o NSGA-II, uma abordagem reconhecida para a qual fluxogramas de otimização e outros detalhes podem ser facilmente encontrados nas referências afins (DEB, 2001; DEB et al., 2002; MATHWORKS, 2014).

---

<sup>2</sup> Neste caso, as variáveis de projeto correspondem aos indivíduos de uma população.

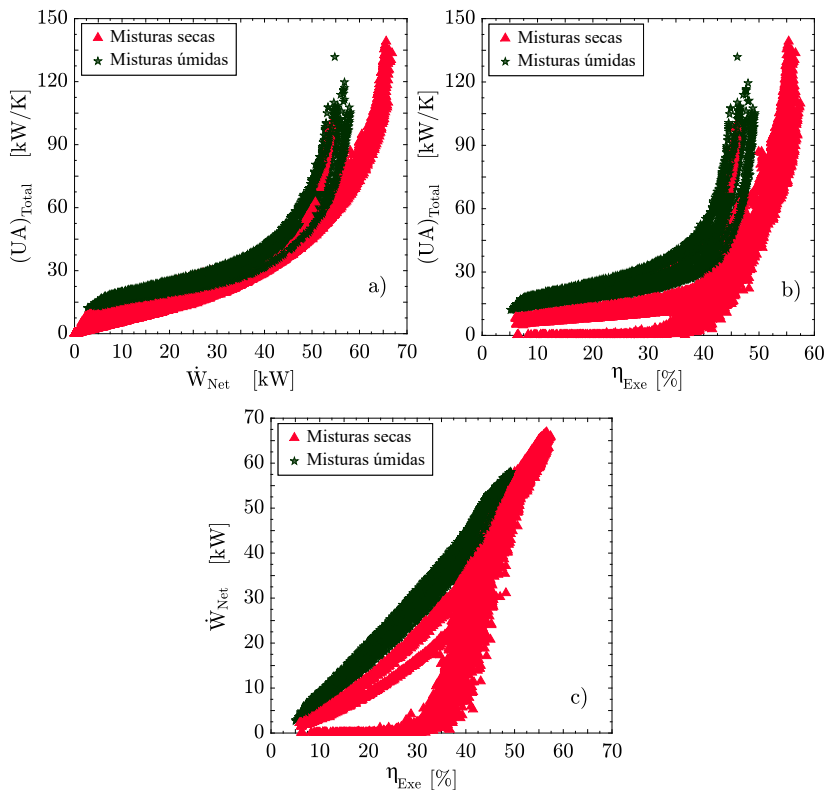
Os parâmetros do AG utilizados neste trabalho são: tamanho da população de 600 indivíduos para cada geração; 60 gerações consideradas no processo de otimização para cada mistura; a fração de *crossovers* e o número de indivíduos *élites* que se propaga de uma geração para a seguinte, são de 0,7 e 10, respectivamente. Adotou-se uma população relativamente grande para obter frentes de Pareto bem definidas e com um número suficiente de pontos. Além disso, diferentes testes foram realizados alterando-se o número de gerações e verificou-se que as mudanças nas frentes de Pareto foram insignificantes com relação ao incremento do número de gerações. No entanto, o custo computacional aumentou significativamente.

### 3.4 RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO: FREN- TES DE PARETO

O procedimento de otimização é aplicado primeiramente nos cenários em que a temperatura da fonte de calor foi igual a 180 °C. Assim, a Figura 7 retrata as projeções das frentes de Pareto de duas funções objetivo, simultaneamente. Note-se que os resultados de otimização para todas as misturas avaliadas e com qualquer fração e composição são mostrados nesta figura. Conforme apresentado na Figura 7a, demonstra-se claramente que para um dado tamanho dos trocadores de calor (ou seja,  $(UA)_{Total}$ ), as misturas secas produzem maior potência líquida de saída ( $\dot{W}_{Net}$ ) quando comparadas com as misturas úmidas. Além disso, valores de  $(UA)_{Total}$  que oscilam entre 105 e 135 kW/K permitem alcançar valores de  $\dot{W}_{Net}$  superiores a 65 kW com misturas secas. Já para esses níveis de condutância total, o ciclo que opera com misturas úmidas atingem valores de potência líquida inferiores a 55 kW. Por sua vez, a Figura 7b mostra o impacto da  $\eta_{Exe}$  no  $(UA)_{Total}$ . Pode-se verificar nessa figura que os incrementos em  $\eta_{Exe}$  são acompanhados por um aumento da condutância dos trocadores de calor tanto para misturas úmidas quanto para misturas secas. Pode-se verificar na Figura 7c que muitas soluções não dominadas para misturas secas fornecem valores muito baixos de  $\dot{W}_{Net}$  e, dependendo de suas composições, estas misturas podem exibir diversos valores de  $\eta_{Exe}$ . Isso decorre do fato de que, nessas condições, o fluido da fonte de calor sofre apenas uma pequena

redução de temperatura na medida em que escoo pelo evaporador. Em consequência, o ciclo gera menos potência e requer um valor baixo de  $(UA)_{Total}$ .

Figura 7 – Projeções das frentes de Pareto nos planos a)  $\dot{W}_{Net}-(UA)_{Total}$  (b)  $\eta_{Exe}-(UA)_{Total}$ , e (c)  $\dot{W}_{Net}-\eta_{Exe}$ , para uma fonte de calor de  $180^\circ\text{C}$ .



Os resultados preliminares indicados na Figura 7 permitem identificar tendências gerais das soluções ótimas de cada mistura em relação às três funções objetivo. Contudo, as misturas mais adequadas para este nível de temperatura ( $180^\circ\text{C}$ ) não podem ser identificadas a partir dessas figuras, sendo requerida uma segunda etapa no procedimento de otimização. O algoritmo NSGA II (DEB et al., 2002) é usado na classificação mediante

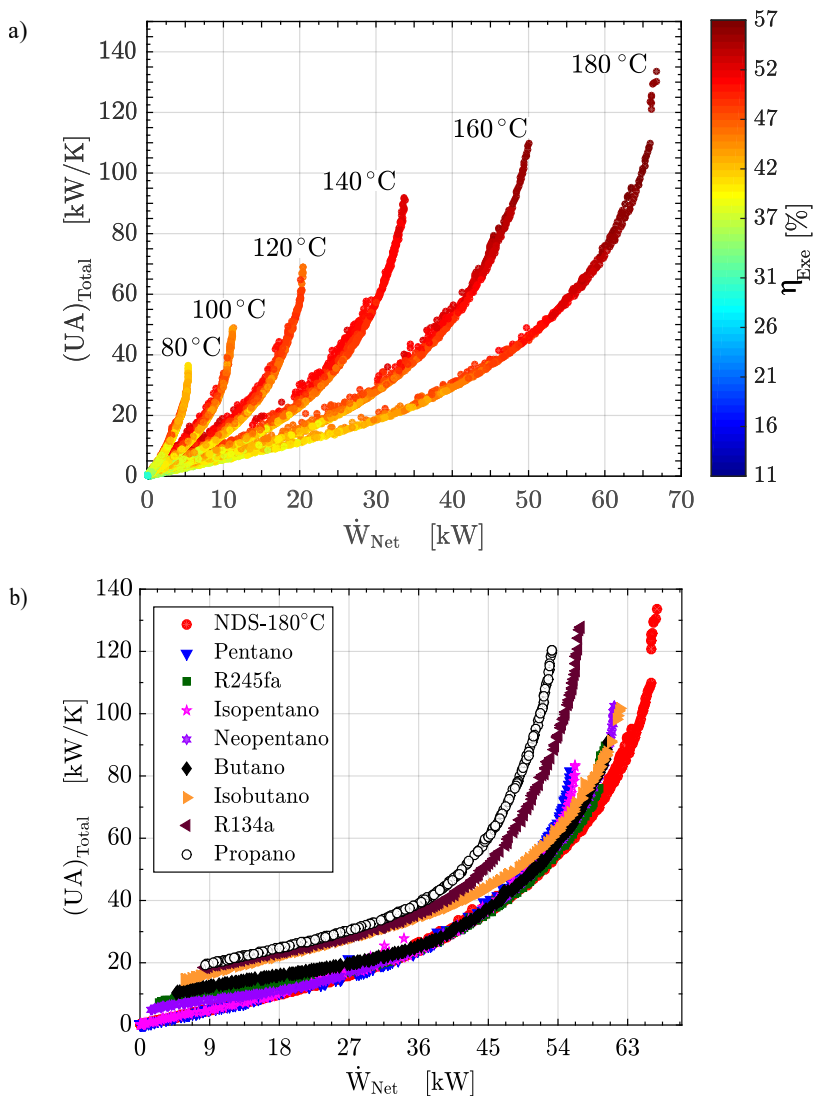


o princípio de dominância de todas as soluções agrupadas em cada frente de Pareto, para cada mistura e para cada nível de temperatura. Assim, uma única frente de Pareto que considera a escolha da mistura na otimização é gerada. Após a aplicação do algoritmo, 884 soluções ótimas para este nível de temperatura são encontradas e são apresentadas em um plano  $\dot{W}_{Net} - (UA)_{Total}$  na Figura 8a (curva mais à direita). Entre esses 884 pontos, 22 tipos de misturas com diferentes composições foram identificadas. Todas estas misturas foram do tipo secas, isto é, formadas a partir de dois fluidos secos ou pela combinação de um fluido seco e um fluido úmido com uma baixa fração mássica do fluido úmido na mistura.

Do mesmo modo, o algoritmo NSGA II é aplicado a cada conjunto ótimo de soluções, atingido em cada nível de temperatura descrito na subseção 3.1.1. Os resultados são retratados nas outras cinco curvas apresentadas na Figura 8a. Como esperado, outras soluções ótimas foram encontradas na medida em que a temperatura da fonte de calor diminuiu (1312, 1393, 1411, 1422 e 1304 soluções para fontes de calor de 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 160 °C, respectivamente). Este resultado indica que, em termos de misturas, um número diverso de soluções estão disponíveis em cada segmento das frentes de Pareto. As misturas secas continuam sendo os fluidos de trabalho mais adequados quando a fonte de calor foi de 160 °C. Entre 80 °C e 140 °C, as misturas úmidas compostas principalmente de R-134a, propano ou a sua combinação, constituem as soluções ótimas. Deve-se notar que a escala colorida na Figura 8a representa a eficiência exergética para cada ponto ótimo que forma a frente. Em geral, pode-se perceber uma evidente redução da  $\dot{W}_{Net}$  e do  $(UA)_{Total}$  para fontes de calor mais frias.

Para fins de comparação, o procedimento de otimização foi repetido com fluidos puros, sendo considerada uma fonte de calor de 180 °C. Nesse sentido, a Figura 8b expõe as frentes de Pareto resultantes para cada fluido puro junto com as soluções ótimas atingidas com as misturas. Pode ser visto que as misturas procedentes do processo de otimização produzem melhores soluções para as variáveis objetivo, uma vez que fornecem mais graus de liberdade no processo da otimização do ciclo.

Figura 8 – a) Frentes de Pareto para cada nível de temperatura, após classificação de dominância mediante o NSGA II, e b) frentes de Pareto obtidas com fluidos puros, considerando-se uma fonte de calor de 180 °C.

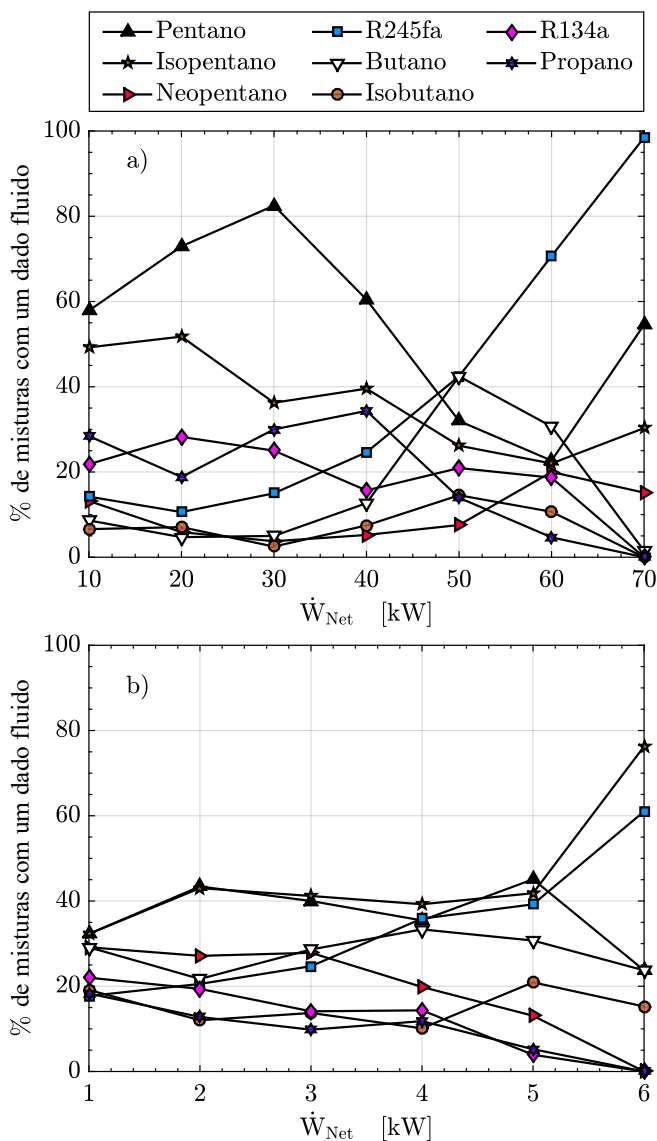


### 3.4.1 Otimização de fluido de trabalho

Devido ao amplo número de soluções ótimas para cada nível de temperatura, torna-se um desafio estabelecer como as diferentes misturas encontram-se distribuídas ao longo de cada frente mostrada na Figura 8a. A fim de desenvolver uma melhor compreensão de quais misturas encontram-se inseridas nesses resultados, a Figura 9a e Figura 9b apresentam as porcentagens de fluido puro que compõem as misturas em cada nível de  $\dot{W}_{Net}$  atingido para as fontes de calor de 180 °C e 80 °C, respectivamente, e a porcentagem de misturas que contêm estes fluidos puros. Por exemplo, a Figura 9a indica que para uma fonte de calor de 180 °C, o pentano é o fluido puro que constituiu em maior porcentagem as misturas ótimas até 40 kW, enquanto que o R-245fa é o fluido preferido em misturas para ciclos de alta potência (> 50 kW). Os maiores valores de potência, e consequentemente de  $\eta_{Exe}$  e  $(UA)_{Total}$ , são atingidos com misturas feitas de R-245fa, pentano, isopentano e neopentano. Por sua vez, a Figura 9b estabelece que até ~ 4 kW, o isopentano e o pentano formam aproximadamente 40% das misturas que encontram-se entre as soluções ótimas quando a temperatura da fonte de calor é 80 °C. Acima desse valor de potência líquida, as misturas são compostas principalmente por isopentano e R-245fa. Finalmente, duas observações gerais podem ser feitas a partir da Figura 9. Primeiro, nota-se novamente a grande variedade de possíveis misturas para alcançar um certo valor de  $\dot{W}_{Net}$  (ou de outros objetivos). Segundo, quase todas as misturas avaliadas podem proporcionar soluções adequadas, especialmente em regiões intermediárias das frentes de Pareto. Isto torna-se mais notório em valores baixos de temperatura da fonte de calor (por exemplo, 80 °C), uma vez que a diferença em  $\dot{W}_{Net}$  é pequena em termos absolutos e, a composição de misturas ótimas, torna-se menos notório.

A ocorrência da massa ótima é constatada para cada ponto que constitui as soluções ótimas nos níveis de temperatura anteriormente analisados e são apresentados na Figura 10a para 180 °C e, na Figura 10b para 80 °C. Para uma mistura A/B, uma fração de zero (0) significa que somente A está presente na mistura e uma fração de 1 significa que o componente B constitui 100% da mistura. Observa-se que, quando a temperatura da fonte

Figura 9 – Porcentagem de misturas para um determinado fluido em função da  $\dot{W}_{Net}$  para: a) 180 °C e b) 80 °C.



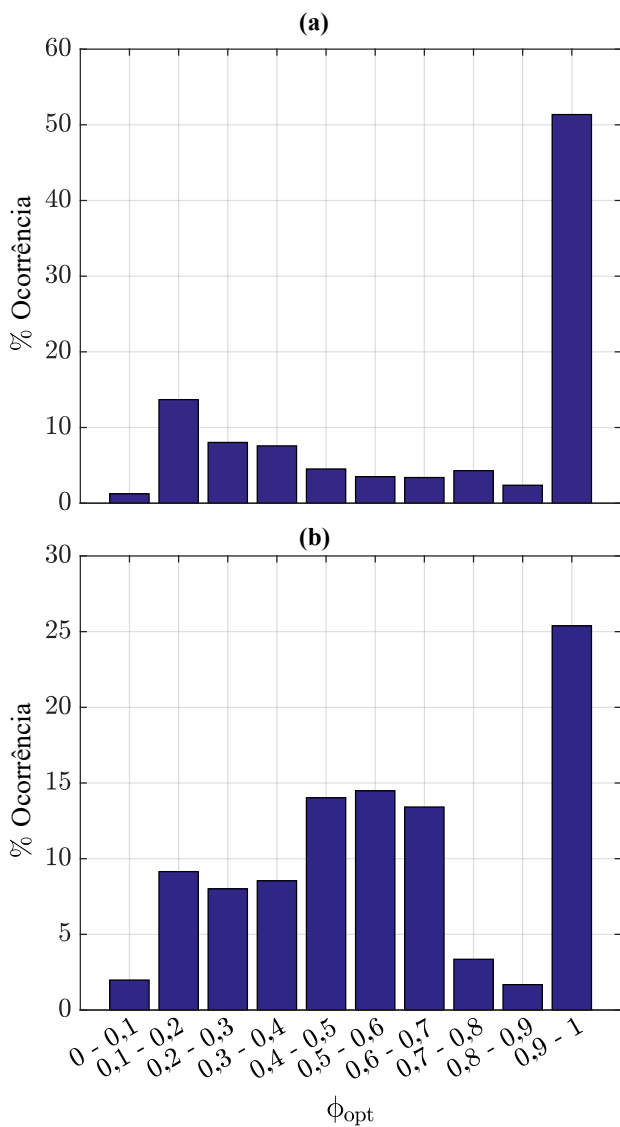
de calor é de 180 °C, mais de 50% das misturas na frente de Pareto foram constituídas com uma fração mássica de  $\sim 1$ . Nesse caso, o pentano é o componente dominante destas misturas, uma vez que é possível encontrar misturas ricas deste componente, em quase todas as posições da curva da Figura 8a, exceto para elevados valores de  $\dot{W}_{Net}$ . No caso em que a temperatura de fonte de calor foi de 80 °C, a fração de massa ótima encontra-se espalhada mais uniformemente e a composição maioritária tem uma fração ótima entre 0,2 e 0,7. Aproximadamente 25% das misturas ótimas possuem um dos dois componentes com fração mássica superior a 0,9. Pentano, isopentano e R-245fa correspondem aos fluidos puros que aparecem com maior frequência nas misturas com essa característica. Finalmente, deve-se notar que, ambos os níveis de temperatura, as misturas em que um dos dois componentes tem uma fração de massa de  $\sim 1$  não são encontradas em regiões das frentes de Pareto com os maiores valores de  $\dot{W}_{Net}$ .

Em conformidade com os resultados encontrados, é notável que existe um grande número de misturas disponíveis para alcançar a melhor relação entre os valores de  $\dot{W}_{Net}$ ,  $\eta_{Exe}$  e  $(UA)_{Total}$  em todos os segmentos da frente de Pareto e em cada nível de temperatura. Consequentemente, identificar uma única mistura ótima como fluido de trabalho é impossível, especialmente considerando que três objetivos foram ponderados. Por conseguinte, a escolha de uma configuração de ciclo incluindo o fluido de trabalho depende do peso colocado a cada objetivo no processo de decisão.

### 3.4.2 Comportamento das variáveis de projeto nas frentes de Pareto

Com relação aos valores ótimos das variáveis operacionais, a Figura 11 retrata os valores da vazão mássica do fluido de resfriamento ( $\dot{m}_{ss}$ ), da temperatura de condensação ( $T_{Co}$ ) e da pressão de evaporação ( $P_{Eva}$ ), através da escala de cores para as soluções ótimas da fonte de calor de 180 °C. Note-se que os comportamentos das soluções indicadas na Figura 11 são idênticos. Isto deve-se ao fato de que cada ponto corresponde às soluções ótimas de  $\dot{W}_{Net}$ ,  $(UA)_{Total}$  e  $\eta_{Exe}$  para 180 °C, enquanto que a escala colorida dessas soluções expressam os valores dos parâmetros operacionais

Figura 10 – Porcentagem de ocorrência da fração de massa para: a) 180 °C e b) 80 °C.



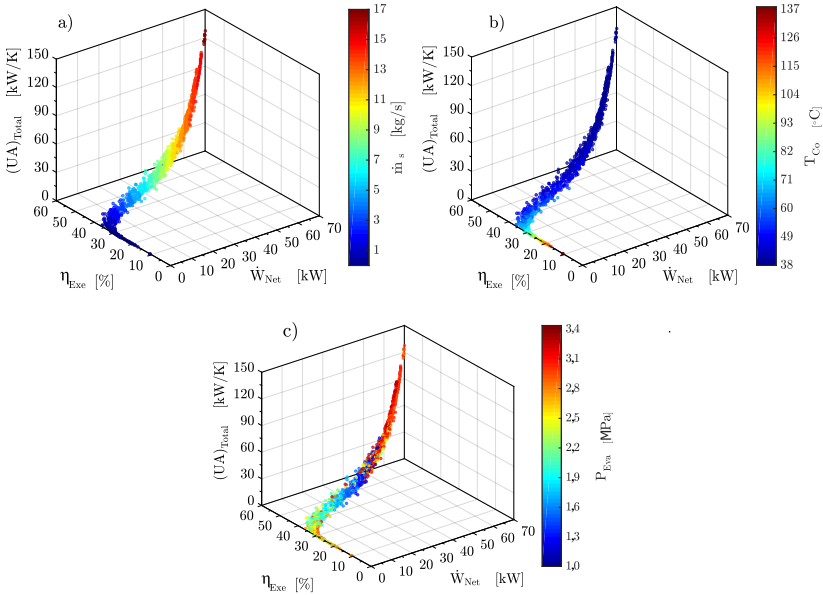
requeridos para atingir cada objetivo.

A partir da Figura 11a, é evidente que o aumento progressivo dos três objetivos ao longo da frente é acompanhado por um aumento da  $\dot{m}_{ss}$ . Na prática, a fim de limitar o consumo de energia de equipamentos auxiliares do sistema de resfriamento do ciclo (não considerado na análise), o valor de  $\dot{m}_{ss}$  poderia ser mantido dentro de 7 – 11 kg/s, o que poderia orientar ao projetista do ciclo no momento da escolha de certas combinações sobre outras da frente de Pareto. A  $T_{Co}$  apresentada na Figura 11b demonstra duas claras tendências. Primeiro, nota-se o aumento significativo das temperaturas de condensação conforme a  $\dot{W}_{Net} \rightarrow 0$  e  $(UA)_{Total} \rightarrow 0$ , segundo, as misturas que exibem valores mais elevados das funções objetivo têm uma temperatura de condensação no intervalo de 38 °C e 49 °C, que são relativamente elevadas quando comparadas ao limite inferior fixado para este parâmetro, ou seja, 28 °C. A pressão de evaporação na Figura 11c não exibe uma evolução contínua ao longo da frente como as outras variáveis. Isso decorre do fato de que as misturas mudam na frente e que diferentes pressões de evaporação são requeridas dependendo dos componentes e da sua proporção na mistura. Embora sejam encontradas pressões relativamente baixas (tão baixas quanto  $\sim 1000$  kPa), a fim de alcançar altos valores de potência líquida é necessário aumentar a  $P_{Eva}$ . Observou-se também que a pressão ótima do evaporador manteve-se entre 0,3 e 0,9 da pressão crítica da mistura.

### 3.5 SOLUÇÕES ÓTIMAS NORMALIZADAS EM TERMOS DA CONDUTÂNCIA GLOBAL

A fim de proporcionar critérios de escolha para as misturas tratadas nas análises, a Figura 12 expõe a potência líquida por unidade de condutância dos trocadores de calor versus a eficiência exergética.  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  é um parâmetro de mérito interessante que indica a performance do ciclo e um valor tão alto quanto possível é desejável. É visível que alguns projetos maximizam este critério, que vem do fato de que para alcançar os maiores valores de  $\dot{W}_{Net}$ , o tamanho dos trocadores de calor se tornariam proibitivamente grande, o que reduziria a relação  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  no lado direito

Figura 11 – Valores ótimos das funções objetivo para a fonte de calor de 180 °C em função da a)  $\dot{m}_{cs}$ , b)  $T_{Co}$  e c)  $P_{Eva}$ .



da Figura 12. Por outro lado, na parte esquerda da Figura 12, a potência líquida é próxima de zero, o que significa que a relação  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  torna-se muito pequena para valores modestos de eficiência exergetica. A Tabela 6 mostra a solução ótima e aquelas com variação igual a 1% do valor de  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  máximo para cada nível de temperatura. Pode-se verificar que os fluidos de trabalho para os quais este parâmetro de mérito é máximo, estão constituídos principalmente por pentano e isopentano, embora os parâmetros operacionais, possam variar fortemente para cada condição ótima de projeto.

### 3.6 ANÁLISE DE ESCALA

A fim de desenvolver uma melhor compreensão das misturas e parâmetros operacionais abordados, uma análise de escala é proposta nesta seção. Um balanço de calor no evaporador revela que  $\dot{Q} \sim (UA)_{Eva} \Delta T_H$

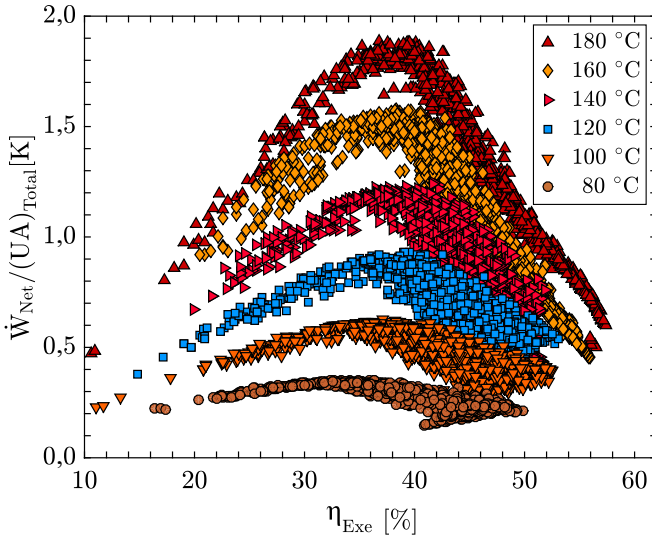


Tabela 6 – Misturas ótimas e máximos valores de  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  para cada fonte de calor considerada.

Temp. [°C]	Mistura	$\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$ [K]	Seco/Úmido	$\phi^*$	$T_{Co}$ [°C]	$P_{Eva}$ [MPa]	$\dot{m}_{es}$ [kg/s]
180	Pentano/Isopentano	1,89	Seca	0,33	65,45	2,149	1,55
	Pentano/Isopentano	1,88	Seca	0,47	59,26	2,013	2,59
	Pentano/Propano	1,88	Seca	0,99	53,91	2,087	0,92
	Pentano/R-245fa	1,88	Seca	0,99	58,32	1,789	3,25
	Pentano/Isopentano	1,88	Seca	0,59	57,84	1,968	2,63
	Pentano/Isopentano	1,87	Seca	0,43	59,60	2,135	1,76
160	Pentano/R-245fa	1,87	Seca	0,98	58,75	1,888	2,57
	Isopentano/Isobutano	1,58	Seca	0,99	58,44	1,678	0,82
	Isopentano/Neopentano	1,57	Seca	0,90	55,77	1,662	1,71
	Pentano/Isopentano	1,57	Seca	0,40	56,71	1,544	1,00
	Isopentano/Neopentano	1,56	Seca	0,80	56,50	1,894	0,47
	R-245fa/Butano	1,56	Seca	0,04	56,20	3,415	0,46
140	Pentano/Isopentano	1,24	Seca	0,60	49,35	0,984	1,32
	Pentano/Isopentano	1,24	Seca	0,59	49,66	0,990	1,26
	Pentano/Isopentano	1,23	Seca	0,58	49,55	1,074	0,45
	Pentano/Isopentano	0,93	Seca	0,59	51,13	0,722	0,23
	Pentano/Isopentano	0,92	Seca	0,27	47,66	0,705	0,98
	Pentano/Isopentano	0,62	Seca	0,61	46,50	0,447	0,42
100	Pentano/Isopentano	0,62	Seca	0,64	45,01	0,436	0,56
	Pentano/Isopentano	0,35	Seca	0,56	40,58	0,281	0,19
	Isopentano/Propano	0,35	Seca	0,99	37,60	0,362	0,002
	Pentano/Isopentano	0,35	Seca	0,52	40,18	0,290	0,14

Fonte: \*  $\phi$  representa a fração A numa mistura A/B.

Figura 12 – Normalização de  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  das soluções ótimas para os níveis de temperatura de 180 °C – 80 °C.



$\sim \dot{m}_{wf} h_{fg}$ , portanto:

$$(UA)_{Eva} \sim \frac{\dot{m}_{wf} h_{fg}}{\Delta T_H} \quad (3.20)$$

em que  $\Delta T_H$ , é a diferença de temperatura característica entre o fluido da fonte de calor e o fluido de trabalho. Com um balanço similar no condensador, a condutância total dos trocadores de calor pode ser expressa como:

$$(UA)_{Total} \sim \frac{2\dot{m}_{wf} h_{fg}}{\Delta T} \quad (3.21)$$

A fim de simplificar a análise, assumiu-se que  $\Delta T_H \sim \Delta T_C$ , e a diferença de temperatura característica foi rotulada simplesmente como  $\Delta T$ .

Da mesma forma, a potência de saída pode ser escrita como  $\dot{W} \sim \dot{m}_{wf}(h_2 - h_3)$ , em que os estados “2” e “3” são mostrados na Figura 5 (entrada e saída da turbina, respectivamente). Em seguida, aplicando uma análise conforme

proposto por Chagnon-Lessard, Mathieu-Potvin e Gosselin (2016) pode ser demonstrado que:

$$\dot{W} \sim \dot{m}_{wf} c_{wf} \left[ (T_H - T_C) - 2\Delta T - \frac{\dot{m}_{wf} h_{fg}}{\dot{m}_H c_H} \right] \quad (3.22)$$

em que  $T_H$  e  $T_C$  são as temperaturas da fonte e do sumidouro de calor, respectivamente.  $\dot{W}$  pode ser maximizado com relação à vazão mássica do fluido de trabalho. Então, derivando-se a Equação 3.22, em relação a  $\dot{m}_{wf}$ , e igualando a zero encontra-se:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_{wf,opt}}{\dot{m}_H} &= \frac{\Delta T_{global} - 2\Delta T}{2h_{fg}/c_H} \\ \frac{\dot{W}_{max}}{\dot{m}_H} &= \frac{[(T_H - T_C) - 2\Delta T]^2}{4h_{fg}/(c_H c_{wf})} \end{aligned} \quad (3.23)$$

onde novamente  $\dot{m}_H$  é igual a 1 kg/s. Combinando a Equação 3.21 e Equação 3.23, encontra-se a expressão para  $\Delta T$ :

$$\Delta T \sim \frac{T_H - T_C}{\frac{(UA)_{Total}}{\dot{m}_H c_H} + 2} \quad (3.24)$$

que pode ser introduzido de volta na expressão do trabalho líquido máximo, na Equação 3.23 para obter:

$$\frac{\dot{W}_{max}}{\dot{m}_H} \sim \frac{(T_H - T_C)^2}{4h_{fg}/(c_H c_{wf})} \left( \frac{NUT}{2 + NUT} \right)^2 \quad (3.25)$$

no qual  $NUT^3$  é  $(UA)_{Total}/(\dot{m}_H c_H)$ . A Equação 3.25 mostra a relação esperada entre duas das funções objetivo (isto é,  $\dot{W}_{max}$  vs UA), nos projetos otimizados, como uma função da diferença global de temperatura ( $T_H - T_C$ ).

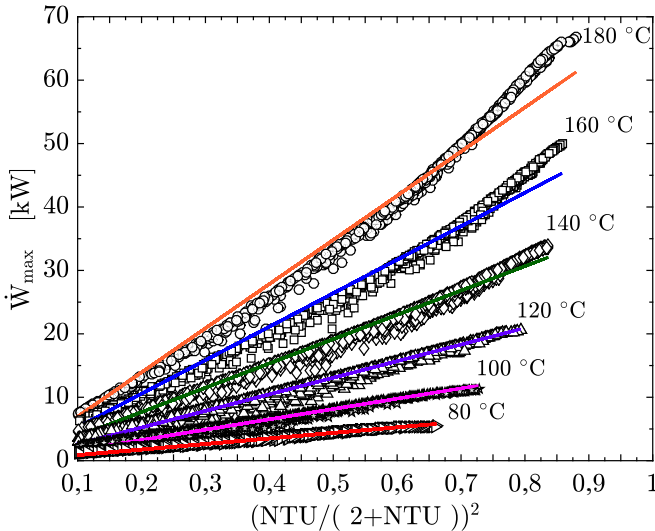
Para determinar se a análise de escala descrita previamente corresponde aos resultados das soluções não dominadas da frente de Pareto relatados até agora, a Figura 13 mostra os dados otimizados numericamente e que foram apresentados na Figura 8, mas desta vez explicitados em termos de  $\dot{W}_{max}$  como uma função de  $[NUT/(2+NUT)]^2$  para os níveis de

<sup>3</sup> Número de Unidades de Transferência (NUT).

temperatura investigados (veja símbolos abertos). Em seguida, comparando os dados otimizados numericamente com os resultados da análise de escalas obtidos a partir da Equação 3.25, pode-se observar que ambas as soluções concordam dentro de  $\pm 10\%$  se os resultados de escala forem multiplicados por uma única constante de ajuste de  $2,898 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{kg K}^2)$ , independentemente da temperatura da fonte de calor. É importante destacar que o ajuste começou em valores de  $[\text{NUT}/(2+\text{NUT})]^2 \geq 0,1$  e que o anterior ajuste abrange aproximadamente 83% dos pontos otimizados numericamente. Os resultados da análise de escala são apresentados na Figura 13 através das linhas sólidas, que podem ser obtidas através de uma versão da Equação 3.25 com uma única constante de ajuste como sendo:

$$\frac{\dot{W}_{max}}{\dot{m}_H} = 0,002898 (T_H - T_C)^2 \left( \frac{\text{NUT}}{2 + \text{NUT}} \right)^2 \quad (3.26)$$

Figura 13 – Variação da  $\dot{W}_{max}$  com  $[\text{NUT}/(2+\text{NUT})]^2$ : comparação direta entre as soluções das frentes de Pareto (símbolos abertos) e os resultados da análise de escala (linhas sólidas) para diferentes temperaturas da fonte de calor.



A importância da análise prévia é que, qualquer projetista que considere como fluido de trabalho para um ORC uma das misturas binárias avaliadas no presente estudo, enquanto conhece  $T_H$ ,  $T_C$  e NUT, é capaz de determinar analiticamente  $\dot{W}_{max}$  com boa precisão através da Equação 3.26, a qual pode ser usada como referência. Note-se que o máximo erro absoluto associado à Equação 3.26 é de 15,577% para uma temperatura da fonte de calor de 180 °C.

Quanto à seleção de misturas ótimas e com base na análise de escala, pode-se dizer o seguinte:

- A fim de ter um fluido de trabalho que não seja supercrítico no evaporador, é necessário que:  $T_H - \Delta T < T_{Crit}$ . Dada a Equação 3.24 isso significa que:

$$\frac{NUT + 1}{NUT + 2} \lesssim \frac{T_{Crit} - T_C}{T_H - T_C} \quad (3.27)$$

Essa desigualdade é respeitada para as soluções ótimas introduzidas previamente, exceto quando a temperatura da fonte de calor e o valor do NUT foram altos. Isto porque, na Equação 3.27, a ordem de magnitude da temperatura mínima ( $\Delta T$ ) é obtida com a Equação 3.24. No entanto, para grandes valores de NUT,  $\Delta T$  na Equação 3.24 pode tender a zero, o que está em contradição com as diferenças mínimas de temperatura impostas no modelo (ver subseção 3.3.1). Uma expressão mais realista para  $\Delta T$  poderia ser  $\Delta T \sim \text{MAX} [\text{Equação 3.24}; \Delta T_{min}]$ , quando houver valores elevados de NUT. Durante o processo de otimização, as misturas otimizadas devem exibir uma temperatura crítica que seja alta o suficiente para manter o ciclo subcrítico, em particular com uma alta temperatura da fonte. Quando a diferença de temperatura entre a fonte de calor e o fluido de trabalho torna-se pequena ( $\Delta T \rightarrow 0$ ), encontra-se  $NUT \rightarrow \infty$ . O lado esquerdo da Equação 3.27 torna-se 1, em cujo caso a temperatura crítica da mistura deve estar acima de  $\sim 180$  °C (ou seja, quando NUT é grande e a temperatura da fonte está em 180 °C). Isso poderia limitar o recurso para as misturas ótimas formadas por o R-134a e o propano, uma

vez que sua temperatura crítica é menor do que esses limites (ver Tabela 4).

- As misturas ótimas possuem baixas razões de  $h_{fg}/c_{wf}$  (Equação 3.25). Apesar do calor latente de uma mistura e o seu calor específico dependerem da pressão, temperatura e composição, o ajuste da Equação 3.26 revela, que nos projetos otimizados obtidos neste trabalho,  $h_{fg}/c_{wf} \sim 360,6$  K (usando-se  $c_H=4,18$  kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Para ilustrar esta afirmação, a relação  $h_{fg}/c_{wf}$  foi calculada no evaporador dos projetos otimizados e verificou-se que o valor médio dessa relação foi de 358,37 K, com desvio padrão de 132,53 K, o que corrobora esta análise em sentido de escala. Nesse sentido, o critério de  $h_{fg}/c_{wf}$  poderia ser usado no processo de definição da mistura como fluido de trabalho.

Para prosseguir com a aplicabilidade de misturas em ORC e com fontes de calor de baixa temperatura, uma tendência natural a ser seguida é o desenvolvimento de uma análise que incorpore outros indicadores de desempenho para esta classe de fluidos de trabalho diferentes daqueles abordados neste capítulo, por exemplo, do tipo ambiental. Deste modo, a escolha da mistura pode ser associada não só às questões técnicas, mas também, ao impacto do fluido de trabalho com o ambiente durante a operação do ciclo de potência.

## 4 ANÁLISE TÉCNICO-AMBIENTAL DE MISTURAS BINÁRIAS COM CO<sub>2</sub>

Devido às preocupações ambientais, nas últimas décadas houve um grande esforço para descontinuar o uso de fluidos de trabalho que possam ser prejudiciais ao ambiente, especialmente aqueles com significativos potenciais de destruição da camada de ozônio (ODP) e de aquecimento global (GWP). Consequentemente, fluidos refrigerantes não naturais, tais como CFC's, HFC's e HCFC's, deveriam ser eventualmente substituídos por fluidos menos poluentes. Entre as opções disponíveis, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) pode ser considerado plausível para aplicações em ciclos de refrigeração e de potência em que os fluidos sintéticos são frequentemente utilizados. Isto porque, apesar de sua alta pressão crítica (~7,4 MPa), o CO<sub>2</sub> possui um baixo impacto ambiental (ODP=0 e GWP=1), não é inflamável e exibe uma elevada estabilidade térmica. Apesar de suas vantagens ambientais, ciclos operando com fluidos naturais tendem a ser menos eficientes do que sistemas similares operando com fluidos não naturais, o que vem estimulando estudos focados na identificação de fluidos de trabalho mais adequados para estas aplicações, incluindo-se misturas.

Assim sendo, vários estudos têm procurado avaliar o desempenho de misturas binárias e/ou ternárias como uma forma de criar um compromisso entre o desempenho técnico dos fluidos não naturais e o impacto ambiental dos naturais (CHEN; GOSWAMI; STEFANAKOS, 2010; ANDREASEN et al., 2014; LUO; MAHMOUD; COGSWELL, 2015). Apesar de várias misturas terem sido consideradas para ciclos de potência, um número limitado de trabalhos tem considerado o efeito de “sujar” o CO<sub>2</sub> com fluidos secundários. De modo geral, essas pesquisas indicam que a adição de um fluido secundário não natural a um fluido natural pode melhorar o desempenho térmico dos sistemas, especialmente, nos processos de adição ou rejeição de calor, em que as irreversibilidades inerentes a estes processos tendem a diminuir devido à diferença de temperatura exibida pelas misturas durante sua mudança de fase.

Diante dessa discussão, este capítulo foca em investigar dois aspectos importantes com relação à aplicação de misturas em ciclos de potência. O

primeiro deles refere-se ao efeito de misturas binárias, tendo todas o CO<sub>2</sub> como fluido natural, sobre o desempenho térmico em estado estacionário de ciclos Rankine transcíticos. O segundo é a normalização de parâmetros de mérito termodinâmicos com parâmetros técnicos (ou seja, condutância global do ciclo) e parâmetros ambientais relevantes (GWP). Desta forma, pretende-se identificar novos parâmetros de mérito que poderiam ajudar na seleção de misturas binárias de CO<sub>2</sub>, junto com a sua composição em fração de massa, considerando os parâmetros técnicos e de desempenho ambiental associados com o fluido de trabalho.

#### 4.1 MODELAGEM DO CICLO E CONSIDERAÇÕES OPERACIONAIS

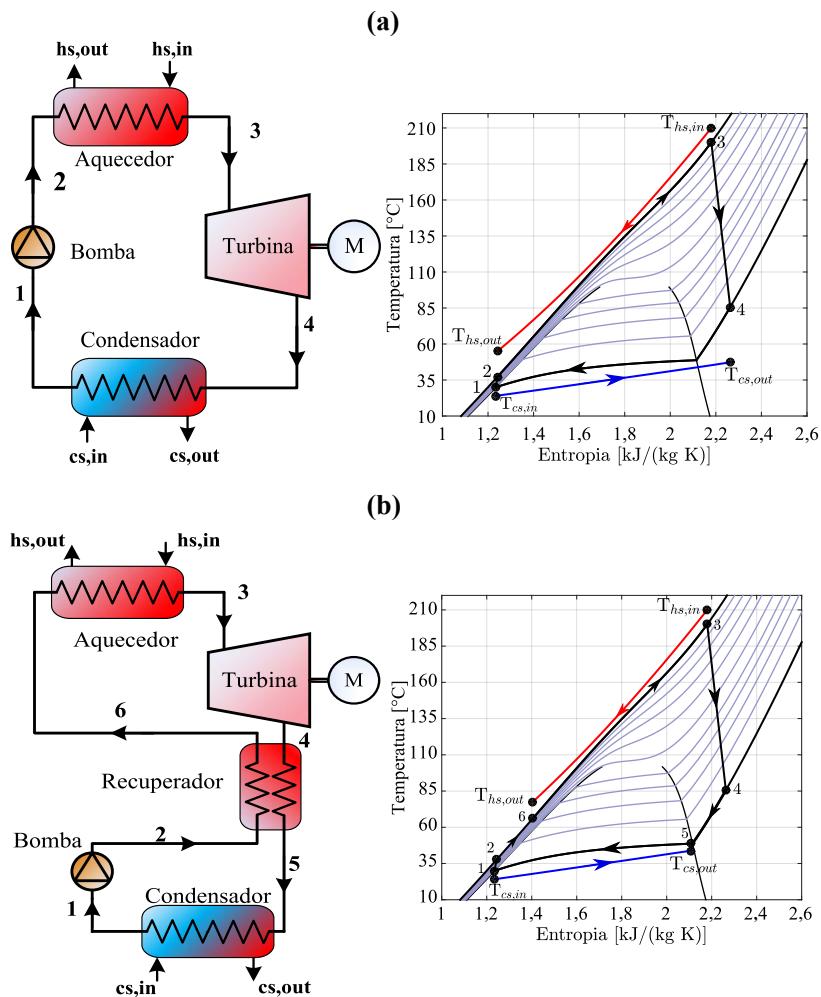
A fim de analisar o efeito de diferentes misturas binárias em diferentes frações de massa, duas configurações clássicas de ciclos de potência foram modeladas: (i) um ciclo Rankine básico e (ii) um ciclo Rankine com recuperador de calor. Ambas as configurações foram concebidas como ciclos transcíticos, isto é, a mistura é condensada durante o processo de rejeição de calor, mas a adição de calor é feita termodinamicamente no estado supercrítico. A configuração dos ciclos simulados e o seu diagrama T-s são apresentados na Figura 14. Conforme apresentado na Figura 14b, observa-se que o ciclo com recuperador de calor adiciona um trocador de calor interno que permite um melhor gerenciamento do calor fornecido ao ciclo, assim como a possibilidade da mistura entrar no condensador na condição de saturação, o que reduz a carga de calor a ser rejeitada no ciclo.

Ambos os ciclos são modelados em regime permanente, baseando-se nos princípios básicos de conservação de massa e energia que são usados comumente no estudo de geração de potência (BEJAN, 1997; ENNIO; MARCO, 2017). Também, os modelos implementados possuem três variáveis independentes: (i) a pressão de entrada da turbina ( $P_3$ ), (ii) a temperatura de entrada da turbina ( $T_3$ ) e (iii) a fração de massa ( $\dot{x}$ ) que é calculada em relação ao CO<sub>2</sub> (ou seja,  $\dot{x}=1$  implica que o CO<sub>2</sub> compõe 100% do fluido de trabalho).

As duas configurações compartilham uma mesma base de equipamen-



Figura 14 – Configurações modeladas: a) Ciclo Rankine básico e b) Ciclo Rankine com recuperador de calor.



tos, os quais incluem turbomáquinas e trocadores de calor. Portanto, para avaliar essas configurações, esses são os componentes que foram modelados. Como simplificação, foram desconsideradas os termos de energia cinética e potencial na conservação da energia de cada componente e admite-se que

os processos sempre ocorrem sem perda de carga.

Em todos os casos relatados, a eficiência isentrópica da bomba e da turbina são assumidas iguais a 0,65 e 0,85, respectivamente. Com relação aos valores de eficiência isentrópica considerados na modelagem, dois pontos devem ser salientados: em primeiro lugar, a falta de dados reais medidos experimentalmente, principalmente para misturas constituídas por CO<sub>2</sub> e, em segundo lugar, o fato de que os valores teóricos admitidos para este parâmetro coincidem com a faixa de valores utilizados nas referências afins (LE et al., 2014; ANDREASEN et al., 2014; LUO; MAHMOUD; COGSWELL, 2015; CHYS et al., 2012; DAI; LI; MA, 2014; CHEN et al., 2011). Ademais, um título mínimo de 0,9 foi definido na saída da turbina (ponto “4” na Figura 14) – esta consideração foi explicitada na subseção 3.1.3.3.

Uma diferença mínima de temperatura de 5 °C foi considerada para todos os trocadores de calor do ciclo. Considera-se que o estado termodinâmico do fluido de trabalho é líquido saturado a 30 °C na saída do condensador-entrada da bomba, assumindo-se que o comprimento do condensador seja tal que esta condição seja satisfeita. Nesta análise, a possibilidade de cavitação na entrada da bomba foi desconsiderada com base em seu estado termodinâmico (líquido saturado), apesar de que uma condição de sub-resfriamento poderia também ser considerada.

Com relação às fontes térmicas, o ar a 210 °C e 100 kPa foi utilizado como o fluido da fonte de calor, enquanto que a água também a 100 kPa e com uma temperatura de entrada de 24 °C<sup>1</sup> foi usada como o fluido de resfriamento no condensador. As vazões mássicas do ar e da água de resfriamento foram determinadas em virtude da diferença mínima de temperatura de 5 °C previamente fixada nos trocadores de calor. Por sua vez, uma vazão mássica de 1 kg/s foi mantida no fluido de trabalho do ciclo, permitindo-se que os resultados sejam interpretados por unidade de vazão mássica.

No que tange aos parâmetros de desempenho do ciclo, três funções objetivo determinantes são consideradas: a potência líquida gerada e as eficiências de primeira e segunda lei da termodinâmica (BEJAN, 1997;

<sup>1</sup> 24 °C pode ser considerado como um valor conservador, já que uma temperatura de entrada mais baixa para a água de resfriamento poderia ter sido utilizada nas análises.

SONNTAG; BORGNACKE; WYLEN, 2003). A potência líquida é determinada conforme à seguinte equação:

$$\dot{W}_{Net} = \dot{W}_T - \dot{W}_B = \dot{m}_{mix} [(h_3 + h_1) - (h_4 + h_2)] \quad (4.1)$$

em que  $\dot{W}_T$  e  $\dot{W}_B$  referem-se à potência da turbina e da bomba, respectivamente. Por sua vez, a eficiência de primeira lei da termodinâmica é calculada conforme segue:

$$\eta_I = \phi_{He} \frac{[(h_3 + h_1) - (h_4 + h_2)]}{[(h_{ar,in} - h_{ar,out})]} \quad (4.2)$$

no qual,  $\phi_{He} = \dot{m}_{mix} / \dot{m}_{ar}$ . Apesar da eficiência de primeira lei dar uma ideia do uso da fonte de calor, ela não indica o uso da fonte de calor com relação ao seu trabalho teórico máximo, ou seja, a sua exergia. Para este propósito, a eficiência de segunda lei da termodinâmica é computada como:

$$\eta_{II} = \phi_{He} \frac{[(h_3 + h_1) - (h_4 + h_2)]}{[(h_{ar,in} - h_0) - T_0 (s_{ar,in} - s_0)]} \quad (4.3)$$

onde o subscrito “0” refere-se ao estado de referência, ou seja,  $T_0 = 24^\circ\text{C}$  e  $P_0 = 0,1 \text{ MPa}$ . Por fim, um sumário com as condições operacionais consideradas nos ciclos é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros operacionais usados nas análises.

Descrição	Parâmetro	Valor
Ciclo	$\eta_B$	0,85
	$\eta_T$	0,65
	$x_4$	$\geq 0,9$
	$T_{Co}$	$30^\circ\text{C}$
	$T_{in-T}$	$200^\circ\text{C}$
	$\dot{m}_{mix}$	$1 \text{ kg/s}$
	$\Delta T_{min-Co}$	$5^\circ\text{C}$
	$\Delta T_{min-He}$	$5^\circ\text{C}$
	$\Delta T_{min-Rec}$	$5^\circ\text{C}$
Fonte fria (água)	$T_{cs,in}$	$24^\circ\text{C}$
	$P_{cs}$	$0,1 \text{ MPa}$
Fonte quente (ar)	$P_{hs}$	$0,1 \text{ MPa}$
	$T_{hs,in}$	$210^\circ\text{C}$

## 4.2 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO

Os estados termodinâmicos dos dois ciclos modelados podem ser calculados percebendo-se que, para cada caso simulado, a mistura entra na bomba (estado 1 na Figura 14) a 30 °C e como líquido saturado ( $x=0$ ), com valores de temperatura e de pressão na entrada da turbina ( $T_3$  e  $P_3$ ) especificados. Uma vez que a queda de pressão do fluido de trabalho não é considerada nos trocadores de calor, a pressão de saída da bomba ( $P_2$ ) é igual a  $P_3$ , sendo que a temperatura de saída da bomba ( $T_2$ ) é determinada a partir de sua eficiência isentrópica. Da mesma forma, uma vez que o estado termodinâmico na entrada da turbina é conhecido e a pressão de saída da turbina é idêntica à pressão de saturação da mistura a 30 °C, a temperatura de saída pode ser obtida conhecendo-se a eficiência isentrópica da turbina. Enquanto a análise anterior é válida para ambos os ciclos da Figura 14, o ciclo com recuperador de calor tem dois estados termodinâmicos adicionais devido à presença deste trocador de calor. Portanto, a definição dos estados “5” e “6” são calculados através de um balanço de energia e da consideração de uma diferença mínima de temperatura de 5 °C.

O sistema de equações obtido para cada configuração do ciclo, sob as condições descritas na seção 4.1, foi implementado e solucionado no Matlab<sup>®</sup> (MATHWORKS, 2014), utilizando-se a função *fzero*<sup>2</sup> para calcular as vazões mássicas do fluido de resfriamento e da fonte de calor necessárias para satisfazer o  $\Delta T_{min}$  assumido. Adicionalmente, utilizou-se a função *patternsearch*<sup>3</sup> na hora de maximizar os parâmetros de mérito considerados. As propriedades das misturas de CO<sub>2</sub> foram obtidas do REFPROP 9.1 (NIST, 2013), com a limitação de que as propriedades termodinâmicas de várias misturas de CO<sub>2</sub> são estimadas, uma vez que os parâmetros de ajuste da

<sup>2</sup> A função *fzero* do Matlab<sup>®</sup> é usada para determinar a raiz (ou zero) de uma função de uma única variável. O algoritmo de solução desta função usa a combinação do método de bissecção, secante ou interpolação quadrática inversa, e o valor determinado encontra-se próximo ao ponto onde a função troca de sinal. (MATHWORKS, 2014).

<sup>3</sup> A função *patternsearch* do Matlab<sup>®</sup> permite encontrar um mínimo local de uma função com ou sem restrições, especificando-se um ponto inicial para o algoritmo de busca e procura. O algoritmo usa um conjunto de vetores base para gerar direções de pesquisa baseado numa malha adaptativa que, na ausência de restrições lineares, está alinhada com as direções das coordenadas (MATHWORKS, 2014).

equação de estado usada por esta base de dados e para este tipo de fluidos de trabalho não se encontram validados experimentalmente. Por último, na Figura 15 é apresentado o fluxograma que ilustra a rotina do processo de cálculo para o ciclo básico, juntamente com o *loop* de otimização (área sombreada).

### 4.3 FLUIDOS DE TRABALHO

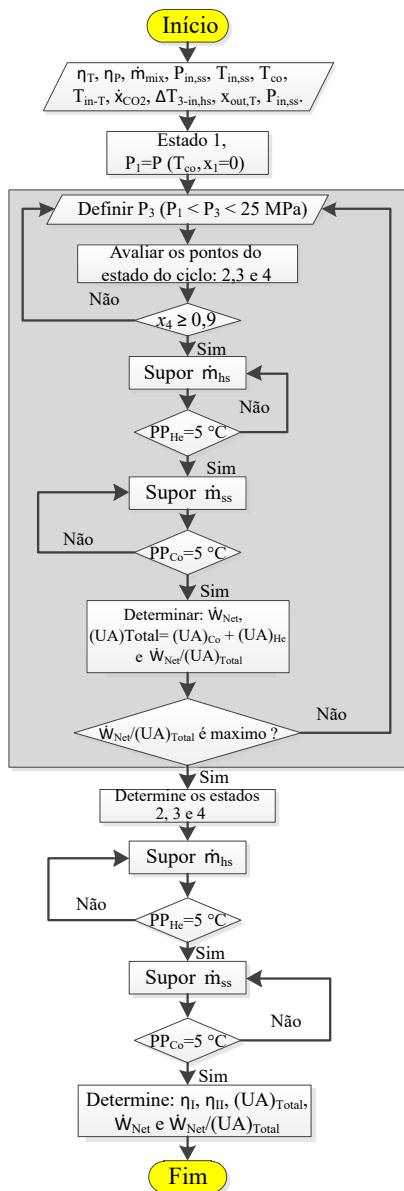
Embora existam inúmeros fluidos de trabalho disponíveis para misturar com CO<sub>2</sub>, a presente análise visa considerar, além das clássicas funções objetivo descritas anteriormente, aspectos ambientais da mistura, sendo este último assunto pouco abordado nas análises de ORC disponíveis na literatura, especialmente com misturas de CO<sub>2</sub>.

Nesse sentido, uma triagem prévia revelou que vários fluidos secundários, principalmente refrigerantes, poderiam produzir resultados benéficos se o único objetivo fosse melhorar o desempenho térmico (BADR; PROBERT; O'CALLAGHAN, 1985; ROY; MISHRA; MISRA, 2011; BAO; ZHAO, 2013). Entretanto, devido a seu elevado GWP e/ou ODP, estes podem ser ambientalmente inviáveis. Portanto, a escolha do fluido de trabalho secundário requer que quatro critérios básicos sejam simultaneamente respeitados: (i) miscibilidade com CO<sub>2</sub>, (ii) conformidade, de acordo com a literatura, com fontes de calor de média e baixa temperatura, (iii) potencial de destruição da camada de ozônio nulo e (iv) um potencial de aquecimento global (GWP) abaixo de 1500<sup>4</sup> (CALM; HOURAHAN, 2011; SARBU, 2014). A miscibilidade de cada mistura foi verificada através da estrutura molecular e da polaridade do segundo fluido de trabalho. Por exemplo, sendo o CO<sub>2</sub> um fluido não polar, este pode ser misturado com outros fluidos ligeiramente polares ou não polares, como, por exemplo, HCs. Diferentemente, para os HFC's e os HFO's, a miscibilidade deve-se a ligação do hidrogênio do fluido secundário e o oxigênio do CO<sub>2</sub> (LI et al., 2014a).

Com base nos critérios anteriores, todos os fluidos listados na Ta-

<sup>4</sup> Embora este não seja um valor baixo, procura-se não excluir das análises alguns fluidos refrigerantes amplamente utilizados, tais como o HFC-134a - o valor de GWP deste fluido é de 1110 (CALM; HOURAHAN, 2011).

Figura 15 – Fluxograma de cálculo e otimização dos ciclos simulados.



bela 8 podem ser usados como fluidos de trabalho secundários. No entanto, uma análise preliminar das temperaturas de bolha e de orvalho da mistura, para uma pressão de condensação de 30 °C, revela que a temperatura de *glide* variou significativamente com a fração de massa de CO<sub>2</sub> para as combinações consideradas (ver Figura 16). É importante lembrar que, diferentemente dos fluidos puros, que exibem uma mudança de fase com temperatura constante, o *glide* de uma mistura zeotrópica é a diferença entre as temperaturas de vapor saturado e de líquido saturado. Como se pode observar, o *glide* para algumas misturas supera os 150 °C e, enquanto um determinado valor de *glide* é de certa forma benéfico, um valor excessivo pode promover a separação da mistura, o que seria prejudicial para o desempenho do ciclo, uma vez que a mistura poderia perder seu comportamento termodinâmico binário (CHYS et al., 2012). Por conseguinte, outra restrição foi adicionada à seleção de fluidos, que é a imposição de um *glide* máximo de 40 °C. Este novo requisito reduz de 15 para 8 o número de fluidos secundários considerados (fundo sombreado na Tabela 8). Vale ressaltar que alguns dos fluidos apresentados na Tabela 8 podem ser considerados líquidos inflamáveis, uma vez que encontram-se classificados no grupo de segurança A3 (por exemplo, R-161 e R-1270). Contudo, quando misturados com uma fração relativamente pequena de CO<sub>2</sub>, o qual é um fluido não inflamável, esta mistura também torna-se não inflamável. Por exemplo, uma mistura de CO<sub>2</sub>/R1270 com cerca de 30% de fração molar do CO<sub>2</sub> é praticamente não inflamável (ZABETAKIS, 1965; DRYSDALE, 2011).

#### 4.4 VALIDAÇÃO

Antes de prosseguir com as análises, a modelagem dos ciclos e sua implementação numérica foram comparados com dados publicados a fim de garantir que as rotinas tenham sido corretamente implementadas. A comparação foi efetuada com relação a dois artigos que também abordaram a análise termodinâmica de ciclos Rankine básico e recuperativo utilizando misturas binárias como fluidos de trabalho. Neste caso, Dai, Li e Ma (2014) consideraram o efeito da fração de uma mistura binária de CO<sub>2</sub> e R-161

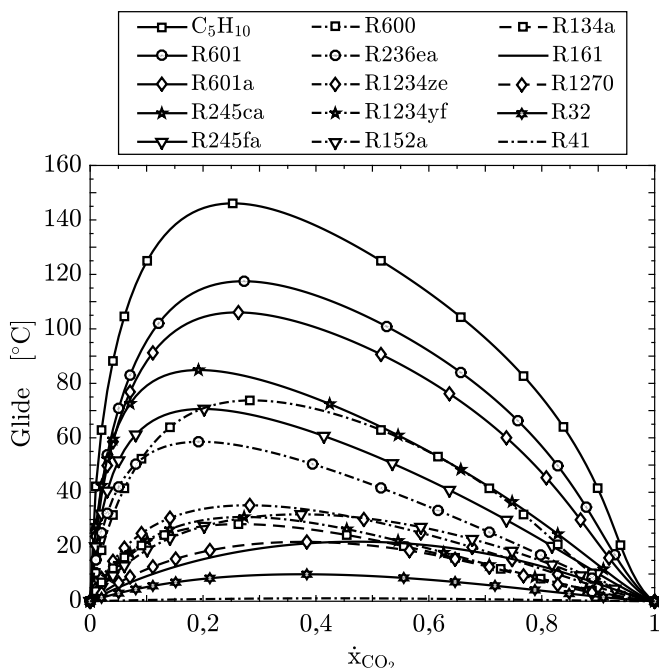
Tabela 8 – Fluidos secundários testados.

Fluido	Equação Química	ODP	GWP	Grupo de segurança	P <sub>Crit</sub> [MPa]	T <sub>Crit</sub> [°C]	T <sub>TD</sub> [°C]
R134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0	1110	A1	4,06	101,1	350
R32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0	716	A2L	5,78	78,1	570
R152a	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	0	133	A2	4,52	113,3	-
R41	CH <sub>3</sub> F	0	107	-	5,90	44,1	-
R161	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	0	12	A3	5,09	102,2	-
R1234ze(E)	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0	6	-	3,64	109,4	200
R1234yf	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0	<4,4	A2Lr	3,38	94,7	200
R1270 (Propileno)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	<20	A3	4,56	91,1	-
R236ea	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0	1410	A1	3,5	139,3	<300
R245fa	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	0	1050	B1	3,65	154	300
R245ca	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	0	726	-	3,93	174,4	<300
Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0	11	-	4,51	238,6	275
R601 (n-Pentano)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	<20	A3	3,37	196,6	280
R601a (Isopentano)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	<20	A3	3,38	187,2	290
R600 (n-Butano)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	<20	A3	4,56	91,1	310

Fonte: Angelino e Invernizzi (2003), Calm e Hourahan (2011), Pasetti, Invernizzi e Iora (2014), Dai et al. (2016), Invernizzi et al. (2016), Invernizzi e Bonalumi (2017).



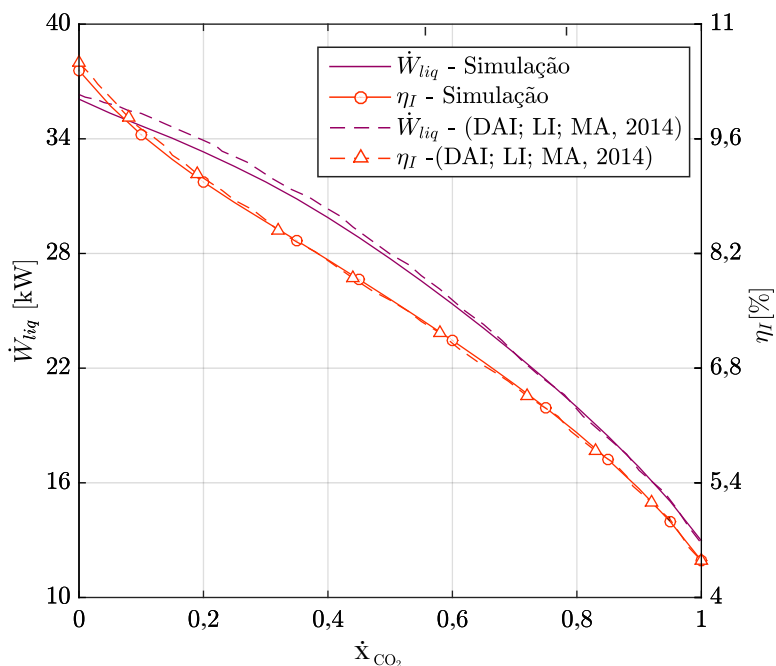
Figura 16 – Efeito da fração da mistura de CO<sub>2</sub> na temperatura de *glide* para diferentes fluidos secundários.



sobre a potência líquida produzida ( $\dot{W}_{Net}$ ) e a eficiência de primeira lei ( $\eta_I$ ). A comparação entre os dados obtidos neste trabalho e os dados reportados por Dai, Li e Ma (2014) para  $\dot{W}_{Net}$  e  $\eta_I$ , para uma faixa de fração de massa de CO<sub>2</sub> variando entre 0 e 1 mostrou, uma divergência máxima de 1,8% e 0,9%, respectivamente (ver Figura 17). Também, um teste de hipóteses qui-quadrado ( $\chi^2$ ) permitiu concluir, com um nível de confiança de 95%, que as diferenças entre os valores calculados e aqueles usados como referência para validação não são estatisticamente significativas (ver Apêndice B). É importante salientar que, nesta comparação, a pressão e a temperatura de entrada da turbina e a temperatura de condensação foram mantidas em  $P_3=10$  MPa,  $T_3=150$  °C e  $T_1=25$  °C, respectivamente.

A segunda comparação teve como objetivo validar o cálculo da condutância global (UA) contra os resultados relatados por Braimakis et al.

Figura 17 – Variação da eficiência de primeira lei e da potência do ciclo em função da fração massica de CO<sub>2</sub> em uma mistura com R-161.



(2015). Neste caso, uma mistura de butano/hexano com uma fração de massa de 90/10 é utilizada como fluido de trabalho para um ciclo Rankine com recuperador de calor. Para tanto, considera-se uma fonte de calor com uma temperatura de entrada de 230 °C, vazão mássica de 0,5 kg/s e pressão de 0,2 MPa. Por sua vez, a temperatura do fluido de resfriamento é de 20 °C. A comparação da condutância global para o aquecedor, o condensador e o recuperador, mostram uma divergência de 5,47%, 2,62% e 3,82%, respectivamente, enquanto que a eficiência de segunda lei diverge por 2,63% (ver Tabela 9). Note-se que, na comparação anterior, a eficiência de segunda lei é definida da mesma forma que a Equação 4.3. Para o cálculo do UA, cada trocador de calor é axialmente discretizado conforme discutido na seção 3.3.

Tabela 9 – Validação dos valores de  $(UA)$  e  $\eta_{II}$  do ciclo Rankine com recuperador de calor.

	$(UA)_{Eva}$ [kW K <sup>-1</sup> ]	$(UA)_{Co}$ [kW K <sup>-1</sup> ]	$(UA)_{Rec}$ [kW K <sup>-1</sup> ]	$\eta_{II}$ [%]
Presente autor	13,98	43,77	6,80	31,10
Braimakis et al. (2015)	14,79	44,95	7,07	31,94

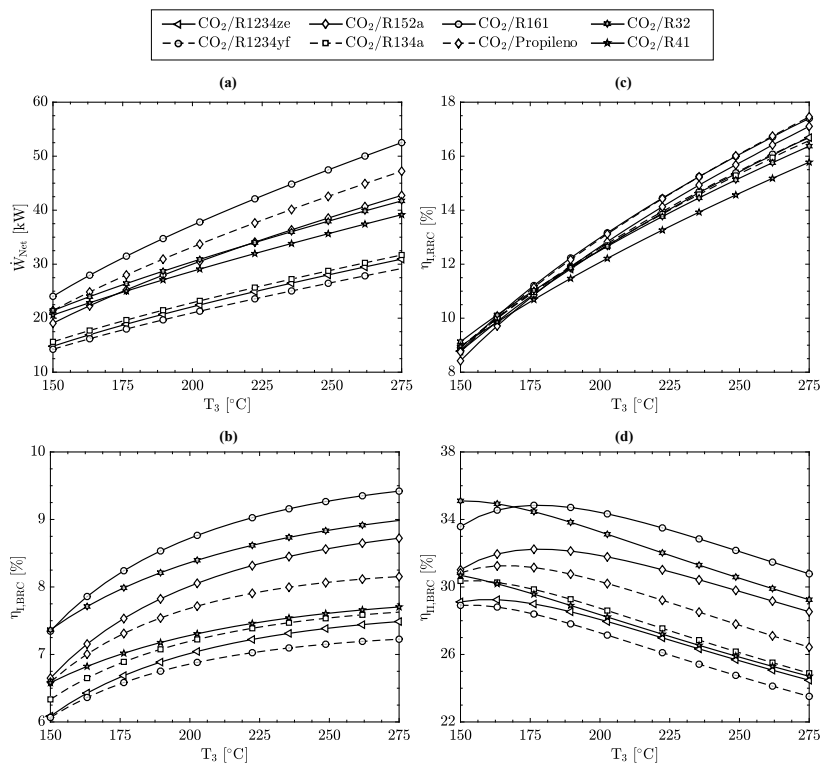
## 4.5 SIMULAÇÃO E RESULTADOS

### 4.5.1 Análises paramétricas

Três parâmetros foram variados para todos os fluidos selecionados na Tabela 8 (fundo sombreado): a temperatura na entrada da turbina ( $T_3$ ), a fração de  $CO_2$  ( $\dot{x}$ ) e a pressão de entrada na turbina ( $P_3$ ). Os cálculos iniciais visaram avaliar o impacto da  $T_3$  nos parâmetros de desempenho do sistema. Para isso, considerou-se uma pressão de entrada na turbina de 12 MPa e que ambas as configurações mostradas na Figura 14 operam com uma mistura de 50/50 de fração de  $CO_2$  e um fluido secundário.

Nesse sentido, a Figura 18 resume a influencia da  $T_3$  sobre a potência líquida produzida ( $\dot{W}_{Net}$ ) e as eficiências de primeira ( $\eta_I$ ) e segunda ( $\eta_{II}$ ) leis da termodinâmica para o ciclo Rankine básico (CRB) e o ciclo Rankine com recuperador de calor (CRR). Conforme apresentado, observa-se que  $\dot{W}_{Net}$  e  $\eta_I$  aumentam com  $T_3$  quando esta varia de 150 °C a 275 °C. Ademais, é importante salientar que  $\dot{W}_{Net}$  e  $\eta_I$  podem ser incrementadas significativamente para um dado valor de  $T_3$ , simplesmente mudando a mistura do fluido de trabalho, com as mesmas condições acima descritas. Verifica-se também que a mistura de  $CO_2/R-161$  retorna os maiores valores de  $\dot{W}_{Net}$  e  $\eta_I$  para todo o intervalo de  $T_3$  considerado. Além disso, uma vez que  $\dot{W}_{Net}$  não é afetado pelo uso de um recuperador, este parâmetro tem valores idênticos para ambas as configurações da Figura 14, enquanto  $\eta_{I,CRR}$  como esperado, difere entre as configurações da Figura 14a e Figura 14b, com os valores para a mistura  $CO_2$ /propileno sendo basicamente idênticos àqueles da mistura de  $CO_2/R-161$  para o CRR.

Quanto ao efeito de  $T_3$  sobre  $\eta_{II}$ , verifica-se na Figura 18d que  $\eta_{II,CBR}$  apresenta um modesto valor de máximo. Isso ocorre porque valores

Figura 18 – Efeito de  $T_3$  nos parâmetros de mérito tradicionais dos ciclos.

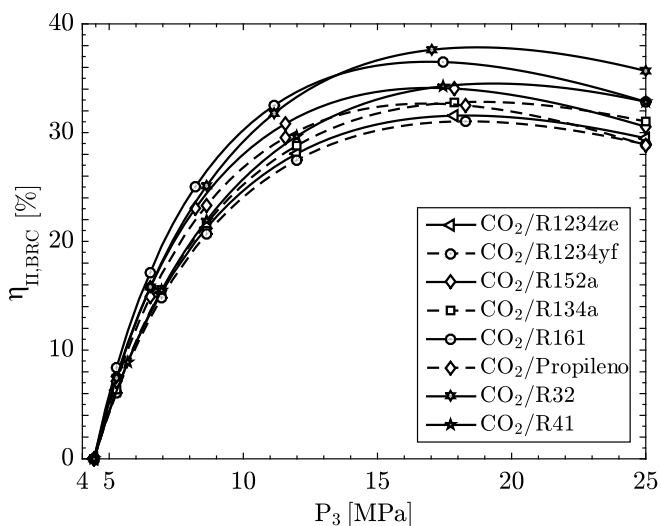
baixos de  $T_3$  produzem baixos valores de  $\dot{W}_{\text{Net}}$  e, conseqüentemente, baixos valores de  $\eta_{\text{II}}$ . Diferentemente, a queda de  $\eta_{\text{II}}$  em maiores valores de  $T_3$  pode estar relacionada ao fato de que o fluxo de entrada de exergia aumenta mais do que a potência líquida produzida com  $T_3$ , conforme mostrado na Equação 4.3. Ademais, a combinação de  $\text{CO}_2/\text{R}-161$  retornou os maiores valores de  $\eta_{\text{II}}$  para o ciclo Rankine básico e o segundo melhor para o ciclo com recuperador, superado apenas pela mistura de  $\text{CO}_2/\text{R32}$ .

Uma análise semelhante pode ser feita variando-se a  $P_3$  entre 4 MPa e 25 MPa, mantendo-se  $T_3$  a  $200^\circ\text{C}$  e a fração de  $\text{CO}_2$  na mistura com o fluido secundário em 0,5. Neste caso, uma vez que a  $P_3$  é tratada como uma variável independente, espera-se que a demanda de bombeamento

aumente com  $P_3$ , a ponto de exceder a potência produzida. Neste limite, o qual tende a ocorrer em altos níveis de  $P_3$ , um aumento desta pressão produz uma queda na  $\dot{W}_{Net}$  e  $\eta_I$ . Por conseguinte, curvas para estas funções objetivo apresentam um valor de máximo bem definido, sendo a mistura de  $\text{CO}_2/\text{R-161}$  aquela que apresentou os maiores valores de  $\dot{W}_{Net}$  para  $4 \text{ MPa} < P_3 < 25 \text{ MPa}$ , e os maiores valores de  $\eta_I$  para  $P_3$  até aproximadamente 14 MPa. Para pressões acima de 14 MPa, a mistura  $\text{CO}_2/\text{R32}$  assume os maiores valores de eficiência de 1ª Lei.

A Figura 19 mostra como  $P_3$  afeta  $\eta_{II}$  para o ciclo Rankine básico, também admitindo-se que  $T_3 = 200^\circ\text{C}$  e a fração mássica dos componentes da mistura é de 0,5. O comportamento global apresentado com relação a  $P_3$  é semelhante aos de  $\dot{W}_{Net}$  e  $\eta_I$ , uma vez que o valor ótimo de pressão é identificado para cada mistura considerada. Além disso, próximo da pressão operacional ótima ( $P_{3,opt}$ ), o efeito dos componentes do fluido de trabalho pode alterar  $\eta_{II}$  em mais de 20%, com  $\text{CO}_2/\text{R-161}$  sendo a mistura binária preferida se  $P_3$  for inferior a aproximadamente 14 MPa.

Figura 19 – Variação da pressão de entrada da turbina ( $P_3$ ) para o ciclo Rankine básico, considerando-se  $T_3 = 200^\circ\text{C}$  e uma fração de massa de  $\text{CO}_2$  de 0,5.



### 4.5.2 Parâmetros de mérito normalizados

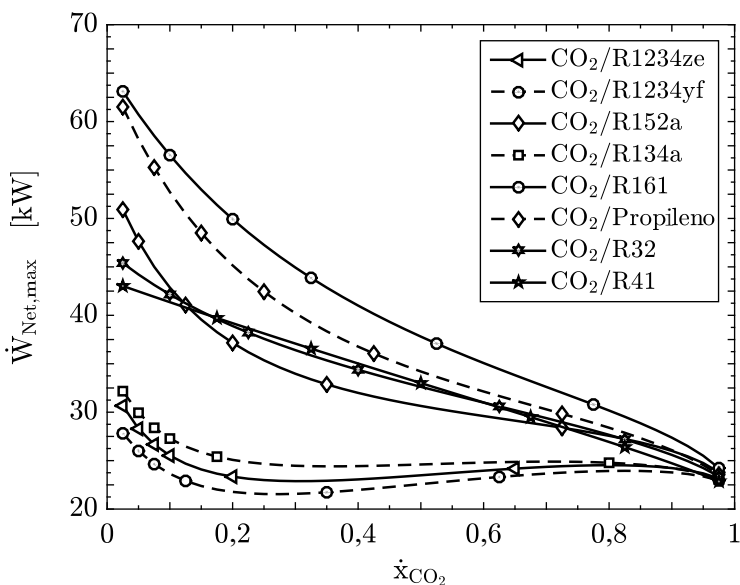
Não há garantia de que a fração de 50% de CO<sub>2</sub> utilizada anteriormente representa a composição ótima da mistura binária. Apesar do fato de que  $\dot{W}_{Net}$ ,  $\eta_I$  e  $\eta_{II}$  possam ser otimizados em relação a  $P_3$ , para uma dada mistura e fração dos seus componentes, é interessante analisar o efeito da fração da mistura sobre estes parâmetros de mérito. Como o estudo é direcionado para aplicações de média e baixa temperaturas, o calor residual é provavelmente a principal fonte de energia térmica para as configurações aqui analisadas, o que possibilita que  $\dot{W}_{Net}$  seja a função objetivo mais relevante.

A Figura 20 apresenta as curvas da potência líquida máxima fornecida por ambos os ciclos da Figura 14 versus a fração de CO<sub>2</sub> na mistura. Note-se que uma fração de CO<sub>2</sub> igual a 1 representa um fluido de trabalho que é 100% CO<sub>2</sub>. Analisando a Figura 20, pode-se observar que a adição de CO<sub>2</sub> reduz drasticamente a potência líquida máxima fornecida pelo ciclo. De fato, o  $\dot{W}_{Net,max}$  para a mistura de CO<sub>2</sub>/R-161 ultrapassa o dobro do seu valor quando  $\dot{x}$  varia na faixa de CO<sub>2</sub> quase puro para R-161 quase puro. Portanto, a principal conclusão obtida da Figura 20 é que misturas binárias envolvendo CO<sub>2</sub> são, na verdade, prejudiciais para o desempenho do ciclo.

Por sua vez, as figuras “a” e “b” da Figura 21 mostram, respectivamente, a potência líquida máxima produzida pelo ciclo Rankine básico e recuperativo, por unidade de condutância global total, ou seja,  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$ , em que  $(UA)_{Total}$  representa a soma da condutância global de todos os trocadores de calor em cada ciclo. Deve-se lembrar que  $(UA)$ , um parâmetro frequentemente usado na formulação de trocadores de calor, pode ser interpretado como um indicador do tamanho físico do ciclo, como descrito em Battisti et al. (2015) e Battisti, Cardemil e Silva (2016), uma vez que este está diretamente relacionado com a área dos trocadores de calor, que seguramente são os maiores equipamentos dentro de uma planta.

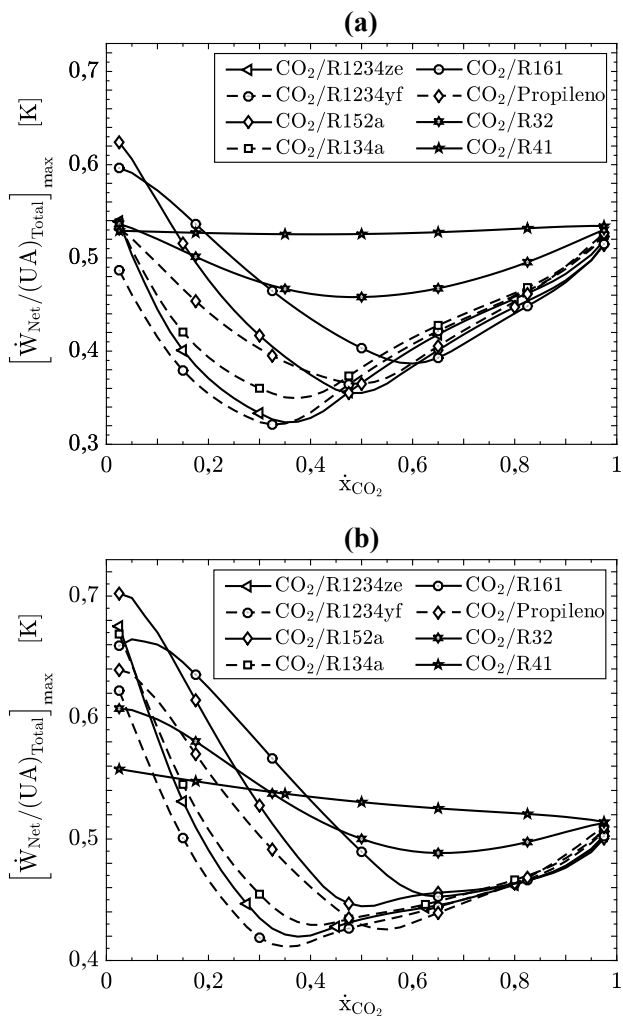
Deste modo, determinando-se  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$ , é possível avaliar a compacidade da planta (ou seja, a potência produzida em relação à sua escala) para várias misturas binárias e frações de massa variando entre 0

Figura 20 – Máxima potência líquida produzida ( $\dot{W}_{Net,max}$ ) versus frações de  $CO_2$  em diferentes misturas binárias -  $T_3 = 200^\circ C$ .



e 1. Portanto, cada ponto de dados apresentados na Figura 21 requer a otimização de  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]$  para cada mistura e cada fração dessa mistura em relação a  $P_3$ , mantendo-se  $T_3=200^\circ C$ . De acordo com a Figura 21, a utilização da função objetivo normalizada  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$  permite que misturas com um elevado conteúdo de  $CO_2$  sejam mais competitivas, com níveis de desempenho comparáveis àqueles dos refrigerantes puros. Além disso, deve-se notar que, apesar do fato de que o ciclo recuperativo ter um trocador de calor adicional quando comparado com o ciclo básico, é possível observar na Figura 21 que o ciclo básico apresenta menores valores de  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$  que o ciclo com recuperador, o que é um pouco contra-intuitivo. Isto pode ser explicado pelo fato de que o uso de um recuperador provoca uma drástica redução sobre o  $(UA)$  do aquecedor, o que compensa o ganho de  $(UA)$  causado pelo recuperador. Também é interessante observar que os piores resultados com relação a este parâmetro de mérito acontecem em misturas com frações de  $CO_2$  que oscilam entre

Figura 21 – Variação de  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$  dos ciclos Rankine, a) Básico e b) Recuperativo para  $T_3 = 200^\circ C$ .



0,3 e 0,6. Essa sequência de baixos valores de  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$  podem ser atribuídos possivelmente ao fato de que, nessas frações, a mistura exibe um incremento na temperatura de *glide*. Conseqüentemente, estas grandes variações de temperatura forçam o fluido de refrigeração a ter menores



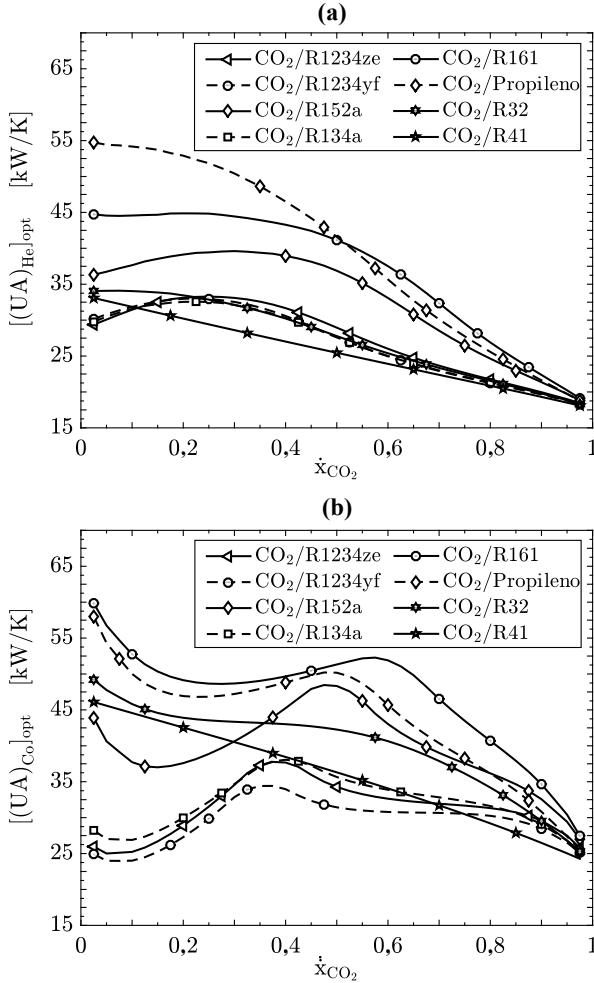
valores de vazão mássica, o que aumenta o  $(UA)_{Total}$  e, por conseguinte, diminui  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$ .

Como esperado, a equivalência de desempenho observada ao se compararem as Figura 20 e Figura 21, para misturas pobres e ricas de  $CO_2$ , deve-se à redução da condutância global requerida por misturas com altas frações de  $CO_2$ . Isto pode ser verificado na Figura 22, que relata a condutância global do aquecedor,  $(UA)_{He}$ , e a condutância global do condensador,  $(UA)_{Co}$ , para um ciclo Rankine básico. Como pode ser visto na Figura 22a, o  $(UA)_{He}$  para o  $CO_2$  quase puro é aproximadamente três vezes menor do que o valor requerido para o propileno quase puro e cerca do 60% daquele necessário para o R-1234ze(E) quase puro – note-se que o propileno e R-1234ze(E) puro representam os limites superior e inferior em termos de  $(UA)_{He}$ . Quanto ao condensador, Figura 22b, as tendências gerais diferem drasticamente da Figura 22a. Enquanto as misturas que incluem R32 e R41 exibem uma inclinação negativa quando a fração de  $CO_2$  aumenta, outras misturas exibem uma inclinação variável, com um valor de máximo de  $(UA)_{Co}$  bem definido. Note-se que estes picos coincidem com os valores mínimos apresentados na Figura 21 e, como era de se esperar, também podem estar associados com elevados valores de *glide*.

Uma visão mais clara da competição criada entre o *glide* e a condutância global está detalhada na Figura 23, para uma mistura de  $CO_2/R134a$ . Por exemplo, a Figura 23 mostra as curvas de contorno do  $(UA)_{Co}$  (a),  $\eta_{II}$  (b) e do *glide* (c) para várias temperaturas de condensação ( $T_{Co}$ ). Conforme apresentado, altos valores de  $\eta_{II}$  existem em regiões de maiores *glides*, contudo, maiores *glides* também demandam maiores valores de  $(UA)_{Co}$ , o que pode afetar significativamente o valor do  $(UA)_{Total}$ , impactando-se negativamente a compactidade do ciclo. Por conseguinte, as vantagens reais do *glide* devem ser cuidadosamente consideradas.

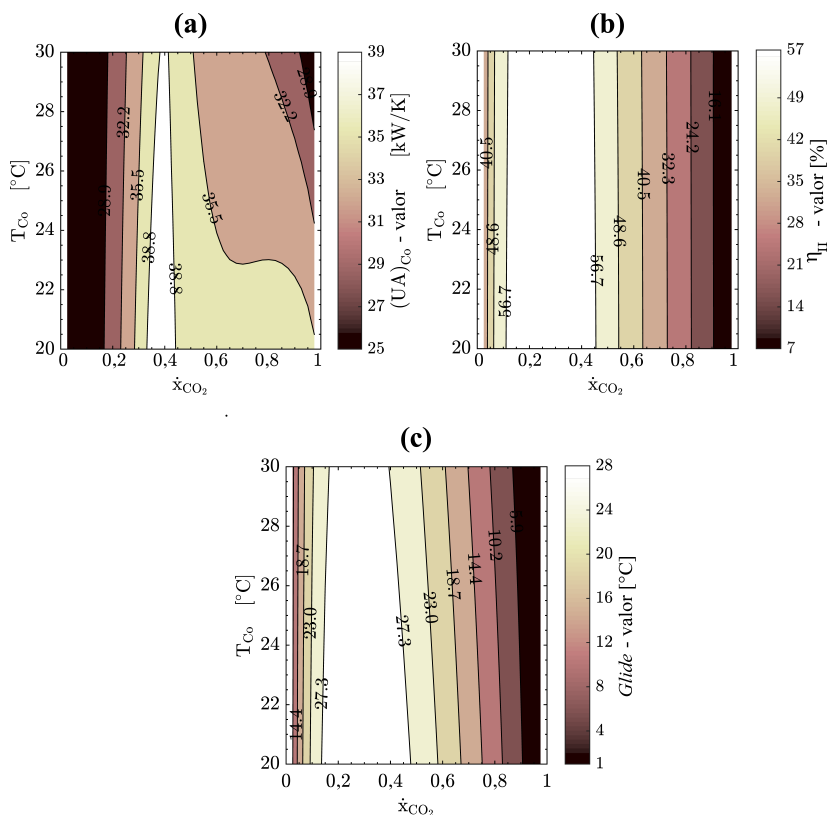
A fim de explorar ainda mais o efeito da fração de  $CO_2$  sobre a variação do  $(UA)$ , estima-se o coeficiente global de transferência de calor (ou seja, o “U”) das misturas, de modo que o comportamento de  $(UA)$  possa ser compreendido conhecendo-se o comportamento individual de “U” e de “A”. Nesse sentido, um método de cálculo bem desenvolvido e as correlações necessárias foram utilizadas. O cálculo do coeficiente global de transferência

Figura 22 – Condutância global requerida para que  $\dot{W}_{Net}/(\text{UA})_{Total}$  seja maximizada com relação a  $P_3$ , sendo (a) aquecedor,  $(\text{UA})_{He}$ , e (b) condensador,  $(\text{UA})_{Co}$ .



de calor, desconsiderando-se incrustações produzidas por impurezas, pode ser definido de acordo com Kakaç, Liu e Pramuanjaroenkij (2012), como

Figura 23 – Efeito da temperatura de condensação e da fração mássica sobre: (a)  $(UA)_{CO_2}$ , (b)  $\eta_{II}$  e (c)  $Glide$ , para uma mistura de  $CO_2/R134a$ .



sendo:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_e}{d_i \bar{h}_i} + \frac{d_e}{2k_w} \ln \left[ \frac{d_e}{d_i} \right] + \frac{1}{\bar{h}_e} \quad (4.4)$$

Em seguida, é necessário especificar o tipo e dimensões principais do trocador de calor a ser modelado (ou seja, aquecedor, condensador e recuperador de calor). Neste caso, um trocador de calor de casco e tubo foi modelado, considerando-se que o  $CO_2$  a alta pressão escoa pelo lado dos tubos, enquanto que o ar (no aquecedor) ou água (no condensador)

fluem pelo lado do casco. Além disso, assumiu-se que todos os trocadores de calor são construídos de aço carbono ( $k_w=0,0478 \text{ kW m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), com  $d_e=0,0245 \text{ m}$ ,  $d_i= 0,01931 \text{ m}$  e espaçamento entre os tubos de  $0,03175\text{m}$ , enquanto que o diâmetro interno do casco foi definido como  $0,254\text{m}$  (TEMA, 1959), com um espaçamento do defletor de  $0,5 \text{ m}$  (KAKAÇ; LIU; PRAMUANJAROENKIJ, 2012). Deve-se notar que, uma vez que o objetivo da presente análise é estimar a contribuição individual de “A” e “U” para a condutância global (UA), o casco e tubo foi selecionado simplesmente porque é uma configuração amplamente conhecida. Além disso, a seleção do tipo de trocador de calor não influencia nos resultados apresentados até o momento (ou seja, Figura 22), uma vez que, nestes valores, todos os cálculos dependem de (UA), que é determinado com um balanço de energia ao longo de cada trocador de calor mostrado na Figura 14.

Desta maneira, para determinar o “U” no aquecedor, duas correlações para fluidos monofásicos são utilizadas, sendo uma para a mistura de CO<sub>2</sub> e fluido secundário que escoam nos tubos, e outra para o ar no lado do casco. Na mistura, assume-se que a mesma possui propriedades termofísicas locais médias em cada fatia do trocador de calor discretizado, as quais dependem da fração de CO<sub>2</sub>. Para o condensador, embora uma correlação de única fase possa ser usada do lado da couraça onde a água flui, para o lado do tubo uma correlação com mudança de fase deve ser considerada.

Mais especificamente, no caso do aquecedor, o coeficiente de transferência de calor para o lado do tubo (isto é, da mistura de CO<sub>2</sub>) baseia-se na correlação de Gnielinski<sup>5</sup> (BERGMAN et al., 2011).

$$\tilde{h}_i = \frac{k_{mix}}{d_i} \frac{(f/8)(Re_{d_i} - 1000)Pr}{1 + 12,7(f/8)^{0,5}(Pr^{2/3} - 1)} \quad (4.5)$$

onde o fator de atrito é dado por  $f = [1,82 \log_{10}(Re_{d_i}) - 1,64]^{-2}$  (GNIELINSKI, 1976). Já para o condensador, correlações específicas de acordo

<sup>5</sup> A faixa do número de Reynolds ( $Re_{d_i}$ ) na Equação 4.5 e no fator de atrito associado à correlação de Gnielinski varia entre:  $3000 < Re_{d_i} < 5 \times 10^6$  (KAKAÇ; LIU; PRAMUANJAROENKIJ, 2012).

com o regime do escoamento, reportadas por Shah (2013), são empregadas:

$$\dot{h}_{i,Lam. @ SP} = 1,32Re_{d_i}^{-1/3} \left[ \frac{\rho_l(\rho_l - \rho_v) g k_l^3}{\mu_l^2} \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

$$\dot{h}_{i,Tran. @ SP} = \dot{h}_{i,Lam.} + 0,023 \frac{k_{mix,l}}{d_i} Re_{LS}^{4/5} Pr_l^{0,4} \left( 1 + \frac{3,8}{Z^{0,95}} \right)^{4/5} \left( \frac{\mu_l}{14\mu_v} \right)^{0,0058+0,557pr} \quad (4.7)$$

$$\dot{h}_{i,Turb. @ SP} = 0,023 \frac{k_{mix,l}}{d_i} Re_{LS}^{4/5} Pr_l^{0,4} \left( 1 + \frac{3,8}{Z^{0,95}} \right)^{4/5} \left( \frac{\mu_l}{14\mu_v} \right)^{0,0058+0,557pr} \quad (4.8)$$

onde  $Re_{LS} = G(1-x)d\mu_l^{-1}$  e  $Z = (x^{-1}-1)^{0,8} pr^{0,4}$ .

Como as equações acima foram desenvolvidas para substâncias puras, elas não podem ser diretamente empregadas para misturas. Portanto, o coeficiente de transferência de calor interno para as misturas no condensador ( $\dot{h}_{i,mix}$ ) é determinado com a ajuda da correlação de Bell e Ghaly (1973), que corrige o coeficiente de transferência de calor com base no *glide* experimentado pelas misturas conforme estas se condensam, sendo este dado por:

$$\frac{1}{\dot{h}_{i,mix.}} = \frac{1}{\dot{h}_{i,SP}} + \frac{\gamma}{\dot{h}_{vs}} \quad (4.9)$$

em que  $\gamma = x c_{p,v} \Delta T_{glide} / \Delta H_v$  e  $\dot{h}_{vs} = 0,023(k_v/d_i)(G x d_i/\mu_v)^{4/5} Pr_v^{0,4}$ .

Para o lado do casco do aquecedor e do condensador, a correlação de Bell (1988) foi utilizada, a qual depende especificamente das propriedades termofísicas do ar e da água, respectivamente,

$$\dot{h}_{sh} = \zeta \dot{h}_{id} \quad (4.10)$$

em que  $\zeta$  na Equação 4.10 representa um parâmetro de correção que contabiliza as características geométricas do casco (por exemplo, o espaçamento do defletor), para trocadores de calor desenhados idealmente  $\zeta \approx 0,6$  (BELL,

1988). Por sua vez,  $\tilde{h}_{id}$  é o coeficiente de transferência de calor para um arranjo de tubos em fluxo cruzado calculado por:

$$\tilde{h}_{id} = j_1 c_{p,sh} \frac{\dot{m}_{sh}}{A_{sh}} \left( \frac{k_{sh}}{c_{p,sh} \mu_{sh}} \right)^{2/3} \left( \frac{\mu_{sh}}{\mu_{sh,w}} \right)^{0,14} \quad (4.11)$$

Em seguida, é importante mencionar que, considerando-se a configuração mostrada na Figura 14b, a modelagem do recuperador segue a metodologia anteriormente descrita, com a mistura a alta pressão escoando através dos tubos e a mistura de baixa pressão através do casco, enquanto o respectivo coeficiente de transferência de calor é calculado conforme as equações 4.5 - 4.11. As correlações de condensação são validadas contra alguns dos dados experimentais apresentados em Iqbal e Bansal (2012), que relata a condensação do CO<sub>2</sub> considerando-se um fluxo de massa 50 kg s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e uma temperatura de saturação de -10 °C. A validação retornou desvios médio e absoluto de 5% e 10%, entre os dados experimentais e aqueles das correlações dadas na Equação 4.6, Equação 4.7 e Equação 4.8. O teste de hipótese entre estes dados é apresentado no Apêndice B.

Tendo um modelo de transferência de calor capaz de determinar o coeficiente global de transferência de calor (U), é possível quantificar o efeito da fração mássica da mistura na área do trocador de calor necessária para as configurações do ciclo básico e recuperativo, como se indica na Figura 24a e Figura 24b. Neste caso, os valores de área apresentados na Figura 24 são aqueles associados à relação maximizada,  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$  relatados na Figura 21. Denota-se na Figura 24 que a maior área para ambas as configurações ocorre para misturas com frações intermediárias, o que corrobora as tendências mostradas na Figura 21 (isto é, menores valores de  $[\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}]_{max}$ , a exceção da mistura CO<sub>2</sub>/R41). Como mencionado anteriormente, isso pode estar relacionado ao grande valor da temperatura de *glide* observado para essas frações. Diferentemente, no caso de misturas com frações baixas de CO<sub>2</sub>, há uma redução significativa da área total necessária. Mesmo assim, sistemas mais compactos (ou seja, menores valores de área total) são obtidos por misturas de CO<sub>2</sub> quase puras. Outro comportamento observado é que os ciclos recuperativos tendem a ser mais compactos do que o ciclo básico, especialmente quando  $\dot{x} < 0,65$ .

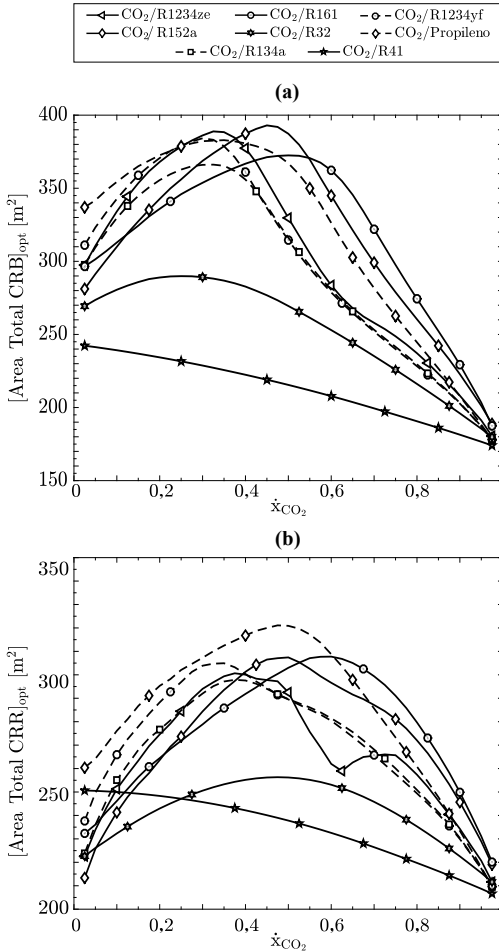
Isto deve-se principalmente ao baixo coeficiente de transferência de calor no lado do ar, no aquecedor. Assim, o uso de um recuperador permite uma redução da entrada de calor necessária para atingir a condição de entrada na turbina e, conseqüentemente, uma redução nas áreas do aquecedor e do condensador.

A Figura 25 mostra a pressão ótima de entrada da turbina ( $P_{3,opt}$ ) nos ciclos básico (a) e recuperativo (b), para que  $\dot{W}_{Net}/(UA)_{Total}$  produzido seja máximo. Uma importante conclusão obtida a partir da Figura 25 é que a pressão de operação ótima do ciclo aumenta drasticamente conforme a fração de  $CO_2$  na mistura aumenta. De fato, esta é uma característica associada com o  $CO_2$  e é definitivamente responsável por apontar que um ciclo de potência com este fluido de trabalho sejam altamente compactos. Além disso, é importante perceber que, uma vez que ambos os ciclos funcionam como transcíticos e o  $CO_2$  tem uma maior pressão quando comparado aos fluidos secundários apresentados na Tabela 8, espera-se que a  $P_{3,opt}$  esteja relacionada diretamente com a fração do  $CO_2$  na mistura. Outro aspecto a ser observado é que, para frações baixas de  $CO_2$  ( $\dot{x} < 0,5$ ), a configuração com recuperador requer uma entrada de calor menor do que o ciclo básico e, por consequência, menores valores de  $P_{3,opt}$ .

Enquanto aspectos ambientais, é importante destacar que a produção de gases de efeito estufa de um ciclo de potência que opera com calor residual é insignificante, pois a fonte de energia é um resíduo térmico. Neste caso, a produção destes gases está diretamente relacionada à interação fluido de trabalho-ambiente, isto é, possíveis vazamentos que possam ocorrer durante os procedimentos de purga e/ou recarga, operação do sistema e no momento de descarte do fluido de trabalho. Comumente, o GWP é o parâmetro usado para mensurar a contribuição do fluido de trabalho no aquecimento global. Neste sentido, a Figura 26 exibe a potência máxima do ciclo Rankine básico normalizada pelo GWP ponderado<sup>6</sup> da mistura. Como pode ser observado, considerando-se o indicador ambiental, o parâmetro de mérito normalizado  $\dot{W}_{Net}/GWP$  é quase quadruplicado quando a fração de  $CO_2$

<sup>6</sup> O valor de GWP da mistura foi determinado pela média ponderada do GWP dos componentes puros com base em sua fração em massa, conforme sugerido por Andreasen et al. (2014).

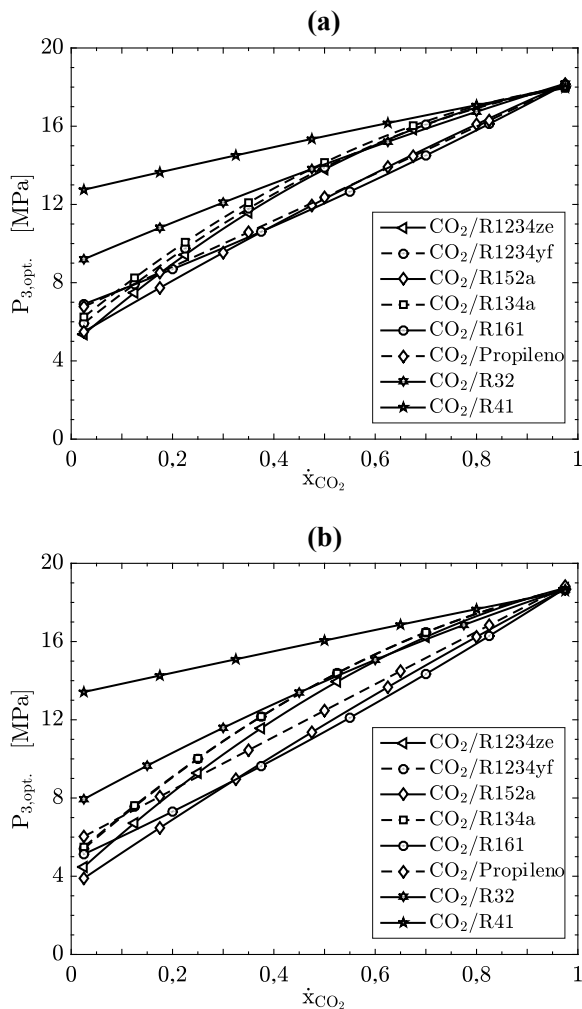
Figura 24 – Área requerida pelos ciclos (a) Básico e (b) Recuperativo, para produzir a máxima potência líquida normalizada.



aumenta de 0 a 1, indicando que as misturas com alto conteúdo de  $\text{CO}_2$  devem ser preferidas (isto é,  $\text{CO}_2/\text{R}-1234\text{ze}$ ,  $\text{CO}_2/\text{R}-1234\text{yf}$  e  $\text{CO}_2/\text{R}-161$ ). Portanto, neste contexto o  $\text{CO}_2$  é seguramente a melhor opção de fluido de trabalho. Esta conclusão pode ser complementada com os resultados



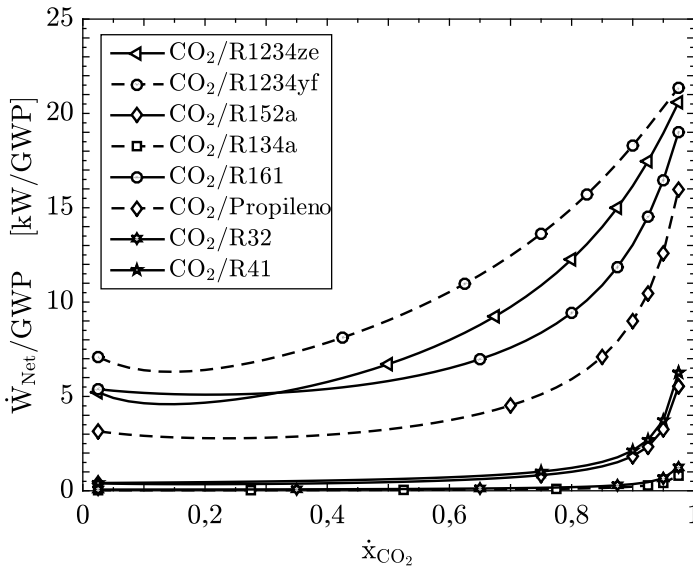
Figura 25 – Pressão ótima requerida para potência líquida máxima produzida pelo: (a) Ciclo Rankine Básico e (b) Ciclo Rankine Recuperativo.



apresentados na Figura 21, que mostraram que misturas ricas em  $CO_2$  são competitivas quando a potência útil é normalizada pela condutância global do ciclo. Por fim, salienta-se que este parâmetro de mérito difere

do conhecido impacto de aquecimento total equivalente (TEWI)<sup>7</sup>, que é considerado frequentemente quando se lida com ciclos que consomem energia (por exemplo, bombas de calor e sistemas de refrigeração), visto que, além do GWP, no TEWI também se consideram as emissões causadas por estes ciclos de potência (FISCHER, 1993; AIRAH, 2012).

Figura 26 – Potência líquida normalizada pelo GWP da mistura para um ciclo Rankine básico.



Por fim, é fundamental que estudos complementares sejam realizados no sentido de confirmar o potencial das misturas promissoras de CO<sub>2</sub> identificadas neste capítulo. Para isso, é necessário desenvolver o trabalho experimental que valide os modelos de equações de estado, a partir das quais são obtidas as propriedades termodinâmicas que subsidiam as análises teóricas.

<sup>7</sup> Do inglês: *Total Equivalent Warming Impact* (TEWI).

## 5 EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA DE UMA MISTURA BINÁRIA DE CO<sub>2</sub>

O projeto de numerosas aplicações industriais baseia-se em simulações que requerem dados precisos de propriedades termodinâmicas e de transporte (também conhecidas como propriedades termofísicas). Particularmente em ciclos de potência, o fluido de trabalho é submetido a diferentes processos nos quais pequenas incertezas nessas propriedades podem produzir grande impacto tanto na concepção de equipamentos quanto na viabilidade do sistema.

Nesse sentido, propriedades termodinâmicas são necessárias para analisar o desempenho do fluido de trabalho no ciclo de potência, enquanto que propriedades de transporte são requeridas no projeto de componentes do sistema. Ambos os grupos de propriedades podem ser obtidos através de modelos de equações de estado (EDE) e, mesmo que os métodos preditivos tenham feito progressos consideráveis nas últimas décadas (CONSTANTINO; GANI, 1994), a abordagem experimental acaba sendo uma fonte indispensável de informação para validar esses modelos (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010).

A abordagem experimental torna-se ainda mais necessária no caso de misturas, uma vez que estes modelos de EDE tratam de contornar a interação molecular entre os componentes da mistura mediante parâmetros de ajuste. Desta forma, o trabalho experimental assegura o uso de parâmetros precisos, com os quais pretende-se diminuir a incerteza no cálculo das propriedades. Isto demonstra-se realmente importante quando o sistema opera a elevadas pressões ( $> 1$  MPa), onde os desvios da idealidade são mais presentes do que em condições ambiente ou de baixa pressão, e o comportamento de fase é muitas vezes mais complexo e difícil de prever com modelos termodinâmicos (DEITERS; SCHNEIDER, 1986).

Usualmente, o equilíbrio de fases é uma condição experimental que possibilita ajustar parâmetros dos modelos de EDE (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010). Nesse contexto, o equilíbrio de fases do tipo líquido-vapor (ELV) é o procedimento experimental considerado neste trabalho para ajustar um modelo de EDE em que o comportamento *PVT* da mistura

de CO<sub>2</sub>/R-161 possa ser delineado. Este fluido de trabalho sobressaiu-se nas análises de ciclos de potência com misturas de CO<sub>2</sub> desenvolvidas no capítulo anterior. Contudo, devido à ausência de dados experimentais desta mistura na literatura, os parâmetros de ajuste das EDE usadas pela base de dados do REFPROP carecem de validação experimental, o que pode vir a comprometer os resultados.

Diante do exposto, o presente capítulo é dividido em quatro seções. Na primeira, são abordados tópicos relacionados com o aparato experimental usado na caracterização de equilíbrio de fases, juntamente com o procedimento experimental, a análise de incertezas e a validação experimental. Nas duas seções seguintes, são apresentadas as regras de mistura e a equação de estado utilizada para modelar o ELV da mistura de CO<sub>2</sub>/R-161, como também são discutidos os resultados decorrentes das medições experimentais e da modelagem termodinâmica. Por fim, na última seção são abordadas as conclusões relevantes das análises feitas neste capítulo.

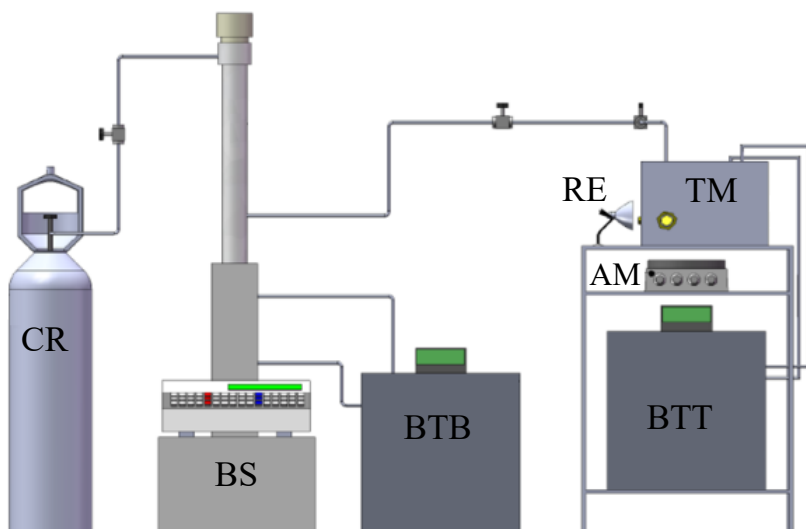
## 5.1 DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES

A montagem dos equipamentos, assim como os testes experimentais, foram realizadas no POLO (Laboratório de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica) do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. A bancada experimental foi previamente projetada e construída, conforme descrito em Neto, França e Barbosa (2014). O sistema baseia-se no método sintético-isotérmico, com uma célula de volume interno variável e com visualização do equilíbrio.

De modo geral, a Figura 27 apresenta um diagrama esquemático da bancada experimental utilizada. Os componentes mostrados na Figura 27 são cilindro de refrigerante, uma bomba de seringa (Teledyne ISCO, modelo 260D, faixa de razão 0,001 – 107 mL/min), banho termostático da bomba de seringa (Micro Química MQBTC A-100), tanque metálico (onde encontra-se instalada a célula de equilíbrio), sistema de iluminação, agitador magnético, banho termostático da célula (Julabo FP50-HE), sistema de aquisição de dados e um computador que permite a visualização

gráfica da temperatura e pressão mediante o software LabVIEW (National Instruments, 2014). Os demais circuitos mostrados na Figura 27 foram utilizados para fins de carga e descarga dos componentes da mistura na célula de equilíbrio, assim como na circulação do fluido de trabalho dos banhos termostáticos da bomba de seringa e da célula, respectivamente.

Figura 27 – Vista geral da bancada Experimental. Os seguintes componentes são retratados: Cilindro de refrigerante, CR; bomba de seringa, BS; banho termostático da bomba de seringa, BTB; tanque metálico, TM; banho termostático do tanque metálico, BTT; agitador magnético, AM; refletor, RE.

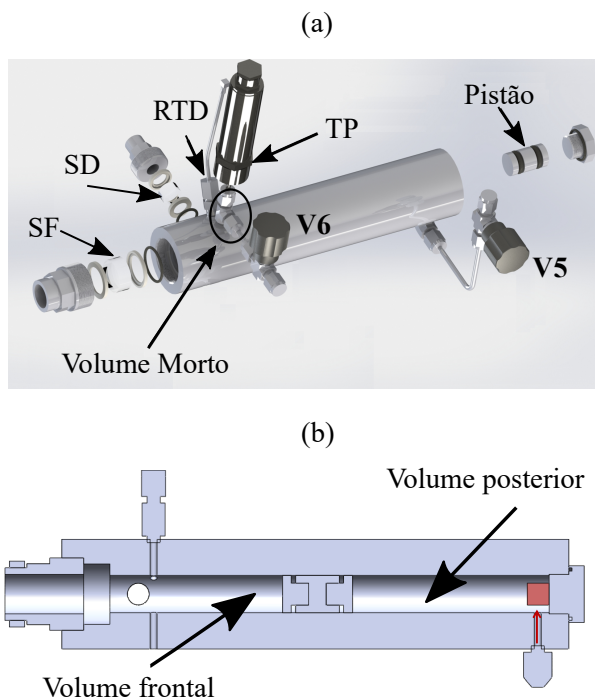


### 5.1.1 Elemento principal: a célula de equilíbrio

O principal componente na configuração descrita anteriormente é uma célula de equilíbrio feita de aço inoxidável (AISI 316L), com um volume nominal interno de  $54,06 \text{ cm}^3$  (ver Figura 28). A célula contém duas janelas de safira, frontal (SF) e diagonal (SD) do fabricante Swiss Jewell. A safira lateral possibilita a passagem de luz, sem a qual seria difícil visualizar

o comportamento da mistura. A safira frontal, entretanto, permite observar a formação de fases assim como a opalescência crítica da mistura. Essas duas janelas são vedadas usando *o-rings* de vedação de poliuretano. Anéis roscados retêm as janelas de safira, enquanto o contato direto safira-aço foi evitado através de anéis de apoio feitos de teflon.

Figura 28 – Célula de equilíbrio: (a) Componentes principais e conexões, e (b) Corte lateral. TP é transdutor de pressão; RTD, detector de temperatura de resistência; V, válvulas; SF, safira frontal; SD, safira diagonal.



Como pode ser visto na Figura 28b, um pistão cilíndrico-móvel feito de aço inoxidável divide o volume interno da célula de equilíbrio em dois compartimentos: frontal e posterior. O volume frontal se comporta como um sistema PVT, já que as medições experimentais feitas através de dois transdutores (pressão e temperatura) são realizadas nesta parte da

célula. As janelas de safira também estão nesta parte do sistema. Uma linha de conexão posicionada no topo da célula é usada para carregar os fluidos a serem misturados neste compartimento frontal, a partir de uma válvula de agulha (V6) instalada sobre esta linha e na proximidade da célula. Por sua vez, a válvula V5 permite a inserção do fluido pressurizador no volume posterior através do qual aplica-se a pressão desejada na mistura alocada no compartimento frontal. É importante salientar que o pistão instalado no interior da célula é inserido/removido por meio da tampa traseira durante sua montagem ou desmontagem e, em cada extremidade do pistão, dois *o-rings* de poliuretano são usados para selar os compartimentos frontal e posterior da câmara.

A célula de equilíbrio encontra-se instalada no tanque metálico (TM na Figura 27), o qual permite sua imersão em água de circulação proveniente de um dos banhos termostáticos (BTT na Figura 27). Apesar de fatores externos do local, tais como temperatura e umidade, poderem ter alguma influência no sistema, a estabilidade térmica dos testes é garantida em virtude da quantidade de água instalada no tanque. Ademais, o controle preciso da temperatura em cada condição de equilíbrio avaliada é obtido através do banho termostático. Finalmente, destaca-se que as medições de pressão e temperatura na célula foram efetuadas com um transdutor de pressão absoluta com incerteza de  $\pm 0,015$  MPa (68% de nível de confiabilidade) e com um RTD PT-100 com  $\pm 0,15$  °C de incerteza (68% de nível de confiabilidade), respectivamente. Todas as válvulas e conexões do sistema são feitas de aço inoxidável.

### 5.1.2 Materiais

Os materiais usados neste trabalho foram: i) CO<sub>2</sub>, ii) R-161, iii) R-22 iv) Nitrogênio (N<sub>2</sub>) e v) R-141b. O CO<sub>2</sub> é utilizado como um dos componentes da mistura e foi fornecido por Linde Gases Brasil com uma pureza em fração molar >99,99%. O segundo componente da mistura, o R-161, foi fornecido por *Synquest Laboratories* com uma pureza em fração molar igual a 97%. O R-22 foi usado com fins de validação e foi fornecido por *Chemours* Brasil com uma pureza em fração molar >99,5%. O N<sub>2</sub> foi

usado nos experimentos para verificar vazamentos nas conexões, tubulações e na célula de equilíbrio. Finalmente, o solvente R-141b foi utilizado na limpeza de todos os componentes do sistema antes e depois de cada ensaio experimental.

### 5.1.3 Procedimento experimental

As medidas de equilíbrio de fases em altas pressões, utilizando o aparato experimental da Figura 27, inicia com uma série de testes de vazamentos na célula de equilíbrio, nas conexões dos medidores de pressão e temperatura, nas laterais do pistão e nas conexões das válvulas que permitem a carga/descarga dos fluidos na célula. O N<sub>2</sub> é o gás utilizado para tal fim. O processo consiste em pressurizar (~6 MPa) o sistema com N<sub>2</sub> e supervisionar a pressão, em especial da célula de equilíbrio. O monitoramento do decaimento da pressão no sistema foi feito mediante o uso do software LabVIEW.

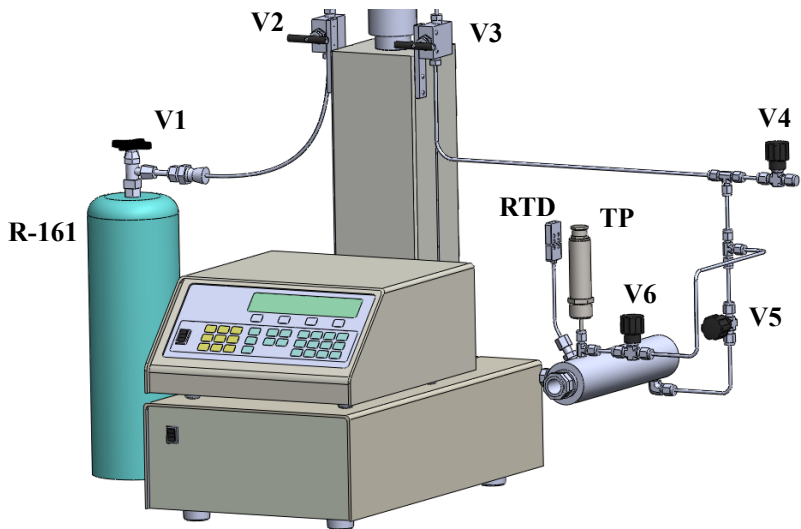
Uma vez que o método sintético tem como princípio básico o conhecimento exato da composição da mistura, o seguinte passo consiste em carregar o CO<sub>2</sub> e o R-161 no compartimento frontal da célula. Assim sendo, com a ajuda de uma célula auxiliar, o componente leve (CO<sub>2</sub> neste caso) é introduzido primeiramente na célula, enquanto o R-161 é introduzido posteriormente através da bomba de seringa.

O procedimento experimental para carregar os componentes da mistura começa com a geração de um vácuo de 200 Pa na tubulação do cilindro de refrigerante, no interior da bomba de seringa, nas tubulações e na célula de equilíbrio. O vácuo é feito através da abertura da válvula V4 da Figura 29, tendo-se previamente conectado a esta válvula uma bomba de vácuo e, manobrando-se as válvulas V1 - V3 e as válvulas V5 e V6. Todos os componentes na Figura 29 estão na posição real em que foram instalados, sendo que alguns elementos e dispositivos foram ocultados a fim de facilitar a visualização esquemática. Desconectada a bomba de vácuo e fechadas todas as válvulas, inicia-se o carregamento da bomba de seringa com o refrigerante abrindo-se as válvulas V1 e V2. Após estabilização (~1 h), são fechadas as válvulas V1 e V2, e o fluido depositado na bomba é



comprimido, a fim de verificar se uma massa suficiente de refrigerante ingressou na bomba. Em caso negativo, o procedimento é repetido. A temperatura do refrigerante é controlada através do etilenoglicol, o qual provém do banho termostático (BTB na Figura 27) e escoo através da camisa da bomba numa temperatura de 20 °C.

Figura 29 – Detalhe das válvulas e conexões usadas para fazer o vácuo na bancada experimental e o carregamento dos componentes da mistura na célula de equilíbrio. TP e RTD indicam o transdutor de pressão e o detector de temperatura de resistência, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Neto, França e Barbosa (2014).

A próxima etapa é a inserção do CO<sub>2</sub> na câmara frontal da célula de equilíbrio. Para tanto utiliza-se a célula auxiliar ilustrada na Figura 30, a qual é conectada a uma válvula e tubo adicional (não apresentado na Figura 30) - um vácuo prévio de 200 Pa também foi aplicado neste sistema. Com o CO<sub>2</sub> já armazenado na célula auxiliar, esta é conectada ao circuito da bancada experimental da Figura 29. Para isso, as válvulas V5 e V6

devem ser mantidas fechadas, a fim de manter o vácuo no interior da célula de equilíbrio. Posteriormente, parte da tubulação deve ser removida para conectar a célula de carga à válvula V6. Então, o CO<sub>2</sub> é inserido na câmara frontal abrindo-se a válvula da célula de carga e a válvula V6. A inspeção da entrada de fluido é feita visualmente através do visor de safira frontal. Em seguida, a massa de refrigerante<sup>1</sup> que entrou no sistema é determinada pesando-se a célula auxiliar antes e depois da carga em uma balança de precisão. Com este valor definido, podem-se calcular os respectivos valores de massa (ou volume) do R-161 que devem ser inseridos para se obter as concentrações da mistura desejada. Para o experimento, foram definidas seis diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> na mistura: 0,15; 0,3; 0,46; 0,54; 0,7 e 0,85; em base molar. Após a inserção do CO<sub>2</sub> na célula de equilíbrio, esta é religada ao sistema, nos pontos onde se encontram as válvulas V5 e V6. Neste momento, um vácuo na linha de tubos é feito novamente através da válvula V4 da Figura 29.

Figura 30 – Célula auxiliar e conexões requeridas para carregar o CO<sub>2</sub> na célula de equilíbrio.



Para inserir o segundo componente da mistura, a célula de equilíbrio e o cilindro da bomba de seringa foram colocadas em uma condição isotérmica de 20 °C - este valor de temperatura é usado como referência para o cálculo da massa específica do R-161, sendo que o REFPROP foi usado para este propósito. Depois, a bomba de seringa é então programada para trabalhar no modo de pressão constante, numa pressão de 0,50 MPa acima da pressão do CO<sub>2</sub>, considerando-se as condições em que este foi inserido. Em seguida, com as válvulas V4, V5 e V6 fechadas, abre-se a

<sup>1</sup> A massa de CO<sub>2</sub> que foi inserida para as medições varia entre 5,18 e 11,38 gramas.

válvula V3 para permitir que o R-161 preencha toda a linha de tubos. Após a equalização da pressão, a válvula V6 é lentamente aberta para permitir um controle preciso da quantidade do R-161 inserido. O visor da bomba de seringa exibe o volume em seu interior, ou seja, tomando o ponto anterior como referência, sabe-se o volume deslocado e, portanto, a massa deslocada para dentro da célula de testes. Uma vez atingido o valor desejado de massa de R-161, a válvula V6 é repentinamente fechada.

Com a mistura na câmara frontal, a válvula V5 é aberta para que o R-161 proveniente da bomba de seringa ingresse na câmara posterior da célula (fluido pressurizador). Em seguida, a formação de uma única fase (fase líquida) é conseguida empurrando o pistão para frente com a bomba de seringa. A homogeneização da mistura é obtida com o uso de um agitador magnético, enquanto a sua estabilização é constatada por leituras constantes de pressão e temperatura. Este procedimento leva pelo menos 7 horas.

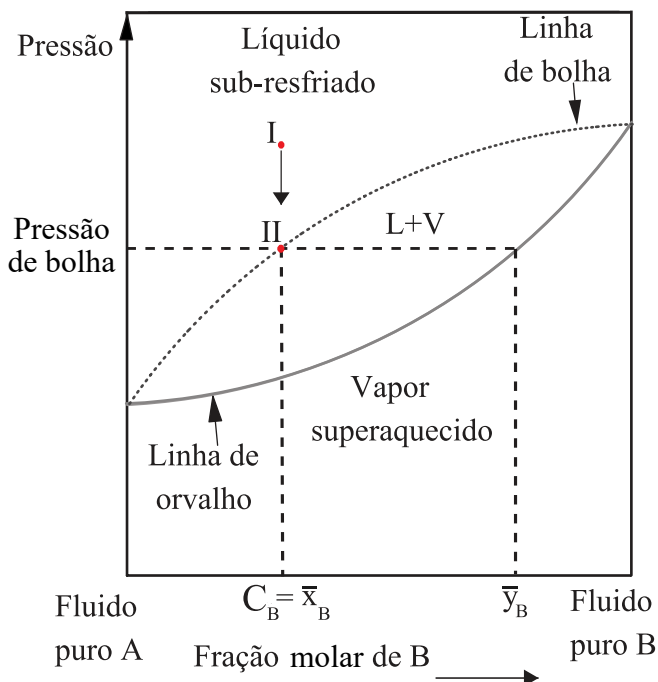
Uma vez que a pressão e a temperatura da mistura estejam estabilizadas e encontrando-se esta numa única fase (ponto I na Figura 31), inicia-se a depressurização do sistema, mantendo-se a temperatura constante e a solução sob constante agitação, até o surgimento de uma segunda fase (ponto II<sup>2</sup> da Figura 31). O surgimento de uma segunda fase é identificado por inspeção visual, assim como pela mudança da inclinação da curva de pressão da câmara frontal, exibida na interface do LabVIEW no computador. Para avaliar a repetibilidade dos resultados, o procedimento é repetido três vezes em cada temperatura e em cada composição da mistura. Quando uma sequência de três pontos é obtida, ajusta-se o banho termostático da célula para que o sistema atinja outra isoterma. Para cada valor de composição global ( $C_B$ ) são percorridas todas as isotermas previamente definidas. No presente estudo, foram escolhidas isotermas de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Percorridas as isotermas, é repetido o procedimento de inserção de refrigerante na câmara frontal, até que seja atingida a nova composição da mistura.

---

<sup>2</sup> Este ponto denomina-se ponto de bolha e aparece como pequenas bolhas no topo da célula de equilíbrio.

Figura 31 – Diagrama  $P - \bar{x}, \bar{y}$  de uma mistura binária com temperatura constante:  $C_B$  = composição global do componente B;  $\bar{x}_B$  = composição do componente B na fase líquida;  $\bar{y}_B$  = composição do componente B na fase vapor.



#### 5.1.4 Análise de incertezas

Todo o resultado de uma medição é composto do valor base e de uma incerteza da medição. O valor base é o valor medido e a incerteza é a parcela de dúvida associada à medição que pode ser classificada como do tipo A e B. A incerteza padrão tipo A mede o quanto os dados obtidos variam em relação à média dos próprios dados; já a incerteza padrão tipo B é estimada baseando-se nas informações disponíveis sobre a variável de medição (por exemplo, dados fornecidos em certificados de calibração). Nesse sentido, as incertezas das medições realizadas no presente trabalho foram determinadas segundo o procedimento recomendado pelo INMETRO (2003).

Como reportado pelo INMETRO (2003), a incerteza padrão tipo A pode ser determinada da seguinte forma:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n} \left[ \sum_{j=1}^n \frac{(q_j - \bar{q})^2}{n-1} \right] \quad (5.1)$$

em que  $q_j$  representa o valor da medição  $j$ ,  $\bar{q}$  é o valor médio de uma série de  $n$  medições. Por sua vez, a incerteza padrão tipo B representa a combinação de todas as fontes de incerteza informadas pelo fabricante do equipamento (por exemplo, repetitividade, resolução do equipamento, exatidão).

Analogamente, no caso em que as variáveis de entrada são independentes, a incerteza padrão pode ser determinada através da incerteza-padrão combinada, conforme apresentado na seguinte equação.

$$u_c^2(r) = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial r}{\partial q_j} \right]^2 u^2(q_j) \quad (5.2)$$

em que  $r$  representa a variável definida como função das variáveis  $q_j$  e,  $u(q_j)$  é uma incerteza padrão tipo A ou B. As derivadas parciais  $\partial r / \partial q_j$ , frequentemente denominadas coeficientes de sensibilidade, descrevem como a variável de saída  $r$  varia com alterações nos valores das variáveis de entrada  $q_j$ .

Finalmente, a incerteza padrão combinada de cada variável é multiplicada pelo fator de abrangência  $k_p$  para se obter a incerteza expandida da respectiva variável:

$$U(r) = k_p u_c(r) \quad (5.3)$$

Esta incerteza representa o intervalo dentro do qual, para uma probabilidade definida, espera-se encontrar a componente aleatória dos erros do processo de medição. Neste trabalho foi escolhida uma probabilidade de 95,45%, o que corresponde a um fator de abrangência igual a 2.

As incertezas na medição da pressão do ponto de bolha provêm das medidas da composição da mistura, da temperatura e da pressão propriamente dita. De acordo com as equações apresentadas e o procedimento

experimental descrito anteriormente, a incerteza padrão combinada na medida da composição da mistura, pode ser estimada a partir de:

$$u_c(C) = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial m} u(m)\right)_{CO_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial \rho} u(\rho)\right)_{R-161}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V} u(V)\right)_{R-161}^2} \quad (5.4)$$

no qual o primeiro termo corresponde à incerteza da balança analítica onde foi calculada a massa do CO<sub>2</sub> inserida na célula de equilíbrio, o segundo refere-se à massa específica do refrigerante e o terceiro ao volume deslocado pela bomba de seringa - os dois últimos termos da Equação 5.4 referem-se ao R-161.

Para o primeiro termo da Equação 5.4, uma vez que a massa do CO<sub>2</sub> vem da diferença de massa da célula auxiliar, a incerteza padrão tipo B,  $u(m_{CO_2})$ , é determinada por uma combinação das duas massas ponderadas, isto é:

$$u(m_{CO_2}) = u(m_{fab.}) \sqrt{2} \quad (5.5)$$

em que,  $u(m_{fab.})$  é a incerteza da balança analítica informada pelo fabricante (0,01 g). Portanto, a incerteza padrão tipo B da massa,  $u(m_{CO_2})$ , assumindo-se uma distribuição de probabilidade retangular, foi igual a 0,008 g.

A incerteza associada à massa específica do refrigerante,  $u(\rho)$ , corresponde a um valor de 2%. Esta foi obtida diretamente do REFPROP 9.1 (FluoroEtano - CAS # 353-36-6). A terceira fonte de incerteza vem do deslocamento de volume da bomba de seringa,  $u(V)$ . A resolução deste equipamento é de 0,01 ml e, assumindo-se uma distribuição retangular, foi obtido um valor de incerteza padrão do volume de 0,006 ml.

Conforme descrito no procedimento experimental, a massa de CO<sub>2</sub> na célula foi mantida constante, enquanto a composição global da mistura foi completada variando-se a massa do R-161 com o auxílio da bomba de seringa. Sendo assim, a incerteza padrão combinada da composição para as seguintes  $(i + 1)$  medições foi avaliada combinando o resultado da Equação 5.4, primeira composição  $(i)$ , com a próxima carga do refrigerante,

de acordo com:

$$u_c(C)_{i+1} = \sqrt{u^2(C)_i + \underbrace{\left(\frac{\partial C}{\partial \rho} u(\rho)\right)^2}_{R-161} + \underbrace{\left(\frac{\partial C}{\partial V} u(V)\right)^2}_{R-161}} \quad (5.6)$$

onde  $(i + 1)$  indica o estágio de composição. É importante salientar que, devido ao volume da célula de equilíbrio, todas as frações molares planejadas para estes experimentos foram feitas em duas bateladas. No primeiro, foram feitas as frações molares de 0,15, 0,3 e 0,46, já as frações de 0,54, 0,7 e 0,85 foram consideradas na segunda batelada.

As medições de temperatura foram feitas com um RTD Omega 100 $\Omega$ , o qual tinha sido previamente calibrado com um RTD de referência (Testo Pt-100). Por conseguinte, a incerteza expandida das medidas de temperatura foi determinada através da seguinte equação:

$$U(T) = k_p u_c(T) = \sqrt{u^2(T_{ref}) + s^2(T_{cal})} \quad (5.7)$$

no qual  $u(T_{ref})$  corresponde à incerteza padrão do RTD de referência, enquanto  $s(T_{cal})$  representa a incerteza padrão das medições, as quais foram obtidas a partir da equação ajustada aos dados de referência e teve um valor de 0,079 °C. Desta forma,  $U(T)=0,17$  °C.

A pressão foi monitorada usando um transdutor de pressão absoluta da HBM P3 Top Class de 10 MPa *full scale*, com sinal de saída de até 24mV e incerteza de 0,015 MPa, conforme relatado no manual do fabricante. A calibração deste transdutor foi feita usando um sistema hidráulico de peso morto *DH-Bundenberg* série 580 para determinar a curva de pressão contra a tensão. Deste modo, a incerteza expandida para medição de pressão foi determinada a partir de:

$$U(P) = k_p u_c(P) = \sqrt{u^2(P_{fab.}) + s^2(P_{cal})} \quad (5.8)$$

em que  $u(P_{fab.})$  é a incerteza padrão informada pelo fabricante e  $s(P_{cal})$  representa a incerteza padrão da curva de calibração (0,008 MPa). Deste modo, a incerteza expandida para o transdutor de 10 MPa *full scale* é de 0,024 MPa.

Desta forma, a incerteza padrão combinada da medição do ponto de bolha é calculada considerando-se a raiz da soma dos quadrados de todas as contribuições de origem, isto é:

$$u_c(P_{BP}) = \sqrt{u_c^2(P) + \left(\frac{\partial P_{BP}}{\partial T} u_c(T)\right)^2 + \left(\frac{\partial P_{BP}}{\partial C} u_c(C)\right)^2} \quad (5.9)$$

em que  $u_c$  representa a incerteza padrão combinada referente às medições da pressão, da temperatura e da composição molar, descritas anteriormente. As derivadas na Equação 5.9 foram determinadas a partir de polinômios ajustados via dados experimentais (ver Apêndice C).

### 5.1.5 Validação do procedimento experimental

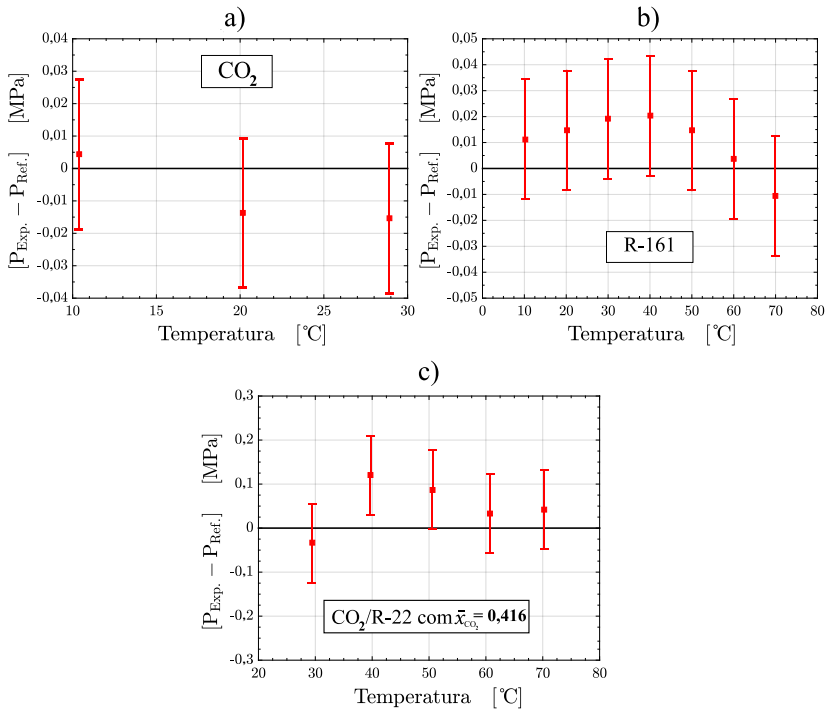
A precisão dos transdutores de pressão e de temperatura foi aferida na condição de saturação do fluido puro, tanto para o CO<sub>2</sub> quanto para o R-161. A Figura 32a e a Figura 32b apresentam a pressão de saturação do CO<sub>2</sub> e do R-161 em função da temperatura. O procedimento e as etapas experimentais para determinar a pressão de bolha, descritas anteriormente, foram validadas com uma mistura de CO<sub>2</sub>/R-22 para um fração molar de CO<sub>2</sub> de 0,416 (ver Figura 32c). As barras verticais representam a incerteza expandida da pressão, calculada conforme a Equação 5.8 para o fluido puro e pela Equação 5.9 para a mistura.

Conforme apresentado, observa-se uma boa concordância entre os pontos experimentais dos fluidos puros e os dados fornecidos pelas respectivas referências para cada fluido (ver legenda na Figura 32). A maior parte dos pontos medidos, tanto para o CO<sub>2</sub> quanto para o R-161, estão dentro da incerteza de pressão, sendo que os erros percentuais tiveram valores abaixo de 1,6%. Por outro lado, as incertezas dos valores usados como referência não foram combinadas nas barras verticais da Figura 32.

No caso da validação da pressão de bolha da mistura de CO<sub>2</sub>/R22, observa-se na Figura 32c que apenas uma condição está fora do intervalo de incerteza (por 0,03 MPa). Na referência usada como validação, a incerteza também foi combinada na avaliação obtendo-se um valor de  $0,086 \leq U(P_{BP}) \leq 0,092$  MPa. Ademais, no trabalho de Lee, Lee e Cho



Figura 32 – Comparação das medidas de pressão de saturação do (a)  $\text{CO}_2$  com os dados do REFPROP 9,1, (b) R-161 com os dados de Chen, Hong e Chen (2005) e pressão de bolha da mistura  $\text{CO}_2/\text{R}-22$  com os dados de Lee, Lee e Cho (2000).



(2000), a leitura do transdutor de pressão foi realizada no compartimento da câmara traseira para evitar a presença do volume morto, e como consequência, foram acrescentados 0,130 MPa na leitura do ponto de bolha visando contabilizar a queda de pressão através do pistão.

No presente trabalho, o efeito do volume morto do transdutor de pressão na avaliação do ponto de bolha também foi considerado. Nesse sentido, a Figura 33 exhibe dois instantes da interface do LabVIEW, incluindo-se a imagem do microscópio digital, nos quais descreve-se o surgimento da fase vapor na mistura de  $\text{CO}_2/\text{R}22$ . Após homogeneizada a mistura e estabilizada a temperatura (29,39 °C), iniciou-se a decompressão da câ-

mara frontal, reduzindo-se a pressão exercida pela bomba de seringa. A formação de bolhas é apresentada na parte superior da Figura 33 com ajuda da imagem do microscópio digital, onde o gráfico da curva de pressão exhibe uma mudança na sua inclinação no momento em que surge a fase de vapor (3,038 MPa). Mantendo-se a despressurização da câmara frontal, após 30 minutos, a parte inferior da Figura 33 mostra um decréscimo de pressão de 0,002 MPa na medida em que a fase de vapor aumenta. Em síntese, o volume morto atribuído ao transdutor de pressão é insignificante, exercendo um mínimo efeito no valor final da pressão de bolha da mistura.

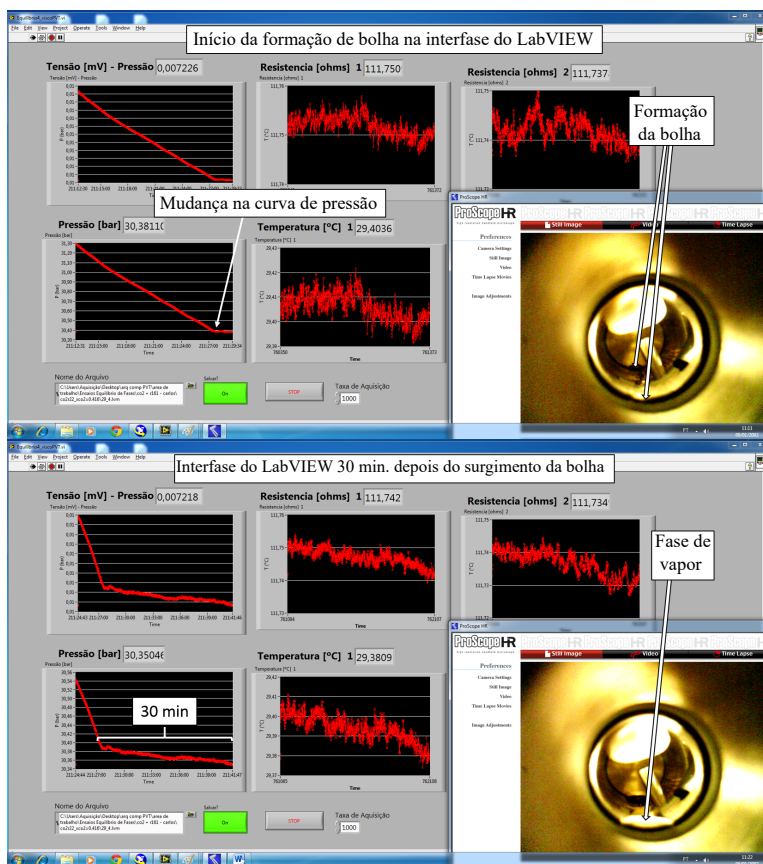
## 5.2 EQUILÍBRIO DE FASES POR MEIO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Estabelecido e validado o procedimento experimental, o seguinte passo consiste na aplicação de uma metodologia mediante a qual o equilíbrio de fases seja reproduzido por meio de um modelo matemático. Em geral, esta metodologia requer modelos termodinâmicos que usam fundamentalmente equações de estado (EDE).

Atualmente, existe um amplo número de EDE, fundamentadas em diversas teorias, que encontram aplicação na correlação do comportamento *PVT* de inúmeras classes de misturas sob as mais distintas condições. Nesse cenário, as EDE cúbicas encontram-se entre os modelos de equações mais utilizados na modelagem de sistemas multicomponentes e na descrição dos diferentes tipos de equilíbrio destes sistemas, podendo assim ser usadas em uma ampla faixa de pressão e temperatura (LOPEZ-ECHEVERRY; REIF-ACHERMAN; ARAUJO-LOPEZ, 2017).

Conceitos teóricos desta classe de EDE foram abordados na subseção 2.4.1, com especial destaque na equação de estado de Peng e Robinson (1976). Conforme relatado nas referências afins, a EDE de Peng-Robinson encontra-se entre as equações de estado mais difundidas e usadas na indústria, devido ao fato destas aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar. Em virtude desses atributos, esta EDE foi adotada para modelar o equilíbrio de fases da mis-

Figura 33 – Efeito do volume morto na avaliação do ponto de bolha da mistura de  $\text{CO}_2/\text{R}-22$ . A imagem apresentada nesta figura foi obtida com a câmara instalada de cabeça para baixo.



tura de  $\text{CO}_2/\text{R}-161$  avaliada neste trabalho. Este modelo de EDE requer unicamente três valores de entrada, isto é, as propriedades críticas ( $T_{\text{Crit}}$  e  $P_{\text{Crit}}$ ) e o fator acêntrico ( $\omega$ ) da substância. Estes valores, junto com a massa molecular dos fluidos utilizados na modelagem, são apresentados na Tabela 10.

Como nenhuma teoria estabelecida descreve a dependência dos parâmetros das EDE com a composição da mistura, regras de mistura

Tabela 10 – Parâmetros de entrada da EDE cúbica de Peng e Robinson (1976).

Substância	$T_{Crit}$ [°C]	$P_{Crit}$ [MPa]	$\omega$ [-]	$M_w$ [g/mol]
CO <sub>2</sub>	30,98	7,38	0,224	44,01
HFC-161	102,10	5,01	0,216	48,06

Fonte: NIST (2013).

têm sido propostas para relacionar os parâmetros desta com os parâmetros das espécies puras (SMITH; NESS; ABBOTT, 2013). Por conseguinte, a capacidade preditiva do ELV da EDE de Peng-Robinson foi ponderada mediante duas regras de misturas: a clássica regra de mistura de van der Waals e a regra de mistura de Wong e Sandler (1992).

A regra de mistura de van der Waals é apresentada nas equações (2.2) e (2.3). Entretanto, os parâmetros cruzados  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  são expressos através das regras de combinação uniparamétrica, isto é:

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (5.10)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \quad (5.11)$$

em que  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binário entre os componentes da mistura. Este parâmetro está relacionado à energia de atração entre as moléculas da mistura ( $a_{ij}$ ) e é obtido através do ajuste do modelo termodinâmico aos dados experimentais de equilíbrio. Os parâmetros relacionados aos componentes puros,  $a_{ii}$  e  $a_{jj}$ , são calculados pela equação (2.5). Já os parâmetros  $b_{ii}$  e  $b_{jj}$  são calculados pela equação (2.7).

A regra de mistura de Wong e Sandler (1992) possui a vantagem de não depender da massa específica do sistema, o que permite seu uso em sistemas com baixa e alta massa específica. Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o método de mistura de Wong-Sandler permite extrapolar dados de ELV a outras faixas de temperatura e pressão, usualmente mais elevadas e em sistemas de alta complexidade. Assim sendo, os parâmetros  $a$

e  $b$  da equação de Peng e Robinson (1976), expressos na forma do modelo de regra de mistura de Wong e Sandler (1992), tomam a seguinte forma:

$$a_{mix} = b_{mix} \left[ \sum_i \bar{x}_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{CRT} \right] \quad (5.12)$$

$$b_{mix} = \frac{\sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} \bar{x}_i \bar{x}_j (b - \frac{a}{RT})_{ij}}{1 - \sum_i^{n_c} \bar{x}_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E}{CRT}} \quad (5.13)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{(b_i - \frac{a_i}{RT}) + (b_j - \frac{a_j}{RT})}{2} (1 - k_{ij}) \quad (5.14)$$

em que  $C$  é uma constante que equivale aproximadamente a  $-0,623$  e  $A_\infty^E$  é a energia de Helmholtz em excesso da mistura a pressão infinita. Nesta regra de mistura, Wong e Sandler expressaram  $A_\infty^E$  através do modelo de composição local NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) de Renon e Prausnitz (1968), conforme a seguinte equação:

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i \bar{x}_i \left( \frac{\sum_j \bar{x}_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k \bar{x}_k g_{ki}} \right) \quad (5.15)$$

em que  $g_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$  e  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  e  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ . Na Equação 5.15, os parâmetros  $\alpha$  e  $\tau$  estão relacionados com a aleatoriedade da mistura e com a energia característica da interação entre as moléculas do tipo  $i$  e  $j$ , respectivamente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O passo seguinte consiste em modelar o equilíbrio de fases da mistura. Conforme indicado por Smith, Ness e Abbott (2013), o critério necessário para se determinar o equilíbrio termodinâmico de um sistema multicomponente é a igualdade dos potenciais químicos ou das fugacidades ( $\hat{f}$ ) de cada componente em todas as fases, ou seja,

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, \dots, n_c) \quad (5.16)$$

no qual  $\alpha$  e  $\beta$  referem-se à fase líquida e vapor, respectivamente, em equilíbrio. A equação (5.16) pode ser expressa através da abordagem phi-phi ( $\phi$ - $\phi$ ), isto é, o desvio da idealidade das fases líquida e de vapor são expressos através

do coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) das fases. Desta maneira, tanto o coeficiente de fugacidade da fase líquida ( $\hat{\phi}_i^\alpha$ ) quanto o da fase de vapor ( $\hat{\phi}_i^\beta$ ) são determinados através da EDE citada previamente.

Os modelos apresentados foram programados e implementados no Matlab<sup>®</sup>. Por outro lado, tanto os parâmetros de interação binário da EDE quanto os parâmetros do modelo NRTL foram ajustados com os dados experimentais através do algoritmo genético disponível no Matlab<sup>®</sup>. Esse ajuste foi executado através da minimização da função objetivo ( $FO$ ) de mínimos quadrados, conforme segue:

$$FO = \sum_{i=1}^{n_e} (P_{cal,i} - P_{Exp.,i})^2 \quad (5.17)$$

em que  $P_{cal,i}$  representa a pressão calculada pela EDE,  $P_{Exp.,i}$  é o valor da pressão de bolha determinada experimentalmente na célula de equilíbrio e  $n_e$  corresponde ao número de dados experimentais.

Para comparar a capacidade dos modelos de prever o comportamento  $PVT$  da mistura, foram calculados o erro médio absoluto ( $aad$ ) e o erro médio quadrático ( $rms$ ). Ambos tipos de erros são medidas de dispersão que auxiliam na determinação das flutuações entre os valores experimentais e os calculados. O  $aad$  retrata o erro absoluto em relação aos dados experimentais e pode dar uma noção inicial da dispersão dos erros. No caso onde há valores que exibem grandes afastamentos, o  $rms$  é mais representativo e constitui uma boa medida de precisão dos dados (MONTGOMERY; RUNGER; HUBELE, 2004). Estas variáveis estatísticas são definidas como:

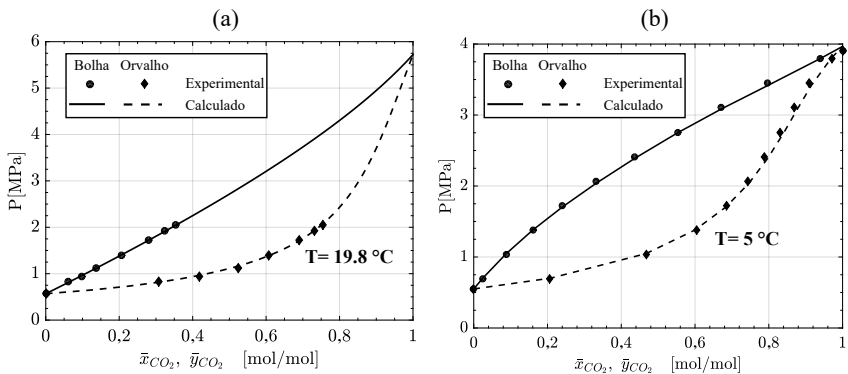
$$aad = \frac{100}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} \left| \frac{(P_{cal,i} - P_{Exp.,i})}{P_{Exp.,i}} \right| \quad (5.18)$$

$$rms = \frac{100}{n_e} \sqrt{\sum_{i=1}^{n_e} \frac{(P_{cal,i} - P_{Exp.,i})^2}{P_{Exp.,i}^2}} \quad (5.19)$$

A implementação numérica das regras de mistura e da EDE foram validadas com vários trabalhos publicados nas referências afins, os quais também abordaram o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias. Deste modo, a Figura 34a exibe os resultados obtidos com o modelo de EDE

de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals uniparamétrica, usando-se o parâmetro de ajuste ( $k_{12}= 0,0181$ ) de uma mistura de CO<sub>2</sub>/R-134a fornecido no trabalho de Duran-Valencia et al. (2002). Por outro lado, a Figura 34b exibe os resultados da EDE de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler, usando-se os parâmetros de ajuste ( $k_{12}= 0,37$ ,  $\tau_{12}= 1,26$ ,  $\tau_{21}= -0,18$ ) para uma mistura de CO<sub>2</sub>/Propano fornecidos por Reamer, Sage e Lacey (1951). O valor do *aad* associado ao cálculo da pressão de bolha para cada modelo foi de 0,23% e 0,34%, respectivamente. O teste de hipótese entre os dados experimentais e obtidos pelos modelos de EDE são apresentados no Apêndice B.

Figura 34 – Validação numérica dos modelos de EDE e regras de misturas implementados em Matlab para o sistema: a) CO<sub>2</sub>/R-134a e b) CO<sub>2</sub>/Propano.



### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 11 apresenta os resultados experimentais da pressão de bolha dos 36 pontos experimentais que foram medidos, considerando-se as seis frações molares elaboradas neste trabalho. Cada pressão relatada corresponde ao valor médio das três leituras de pressão de bolha efetuadas. Finalizadas todas as leituras de temperatura para cada composição, uma medida adicional de pressão de bolha foi repetida em 10 °C, com o intuito

de conferir a consistência dos dados e assegurar que não houve vazamento da mistura da câmara frontal da célula para a câmara posterior. A incerteza expandida da pressão de bolha também é indicada na Tabela 11.

De acordo com a Tabela 11, observa-se um decréscimo nos pontos experimentais, especialmente em composições de CO<sub>2</sub> superiores de 0,46 mol/mol ( $\bar{x}_{CO_2} > 0,46$ ). Para essas condições de concentração e temperatura, o registro visual do experimento indica a proximidade da condição crítica da mistura, que exibe uma turbidez e um desaparecimento gradativo da interface líquido-vapor. Portanto, todas as condições experimentais registradas na Tabela 11 evidenciam a ocorrência de pontos de bolha, os quais reproduzem a tendência descrita na Figura 33. Por outro lado, observa-se que a incerteza expandida da pressão de bolha é afetada principalmente pela incerteza do transdutor. Assim sendo, a exatidão da leitura de pressão de bolha poderia ser incrementada usando um transdutor de pressão de maior precisão.

### 5.3.1 Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals uniparamétrica (PR-vdW)

Os primeiros resultados numéricos foram obtidos com a EDE de Peng-Robinson usando-se a regra de mistura de van der Waals uniparamétrica. A Figura 35 exibe os desvios entre a pressão de ponto de bolha experimental e os valores previstos por este modelo de regra de mistura e EDE. Observa-se um bom ajuste entre os dados experimentais e os calculados pelo modelos de PR-vdW. A qualidade do ajuste também pode ser verificada através do erro médio quadrático (*rms*) e do erro médio absoluto (*aad*), os quais forneceram valores de 0,38% e 1,69%, respectivamente. Também, um teste de hipóteses qui-quadrado ( $\chi^2$ ) com um nível de confiança de 95%, permitiu concluir que as diferenças entre os valores calculados e aqueles usados como referência para validação não são estatisticamente significativas (ver Apêndice B).

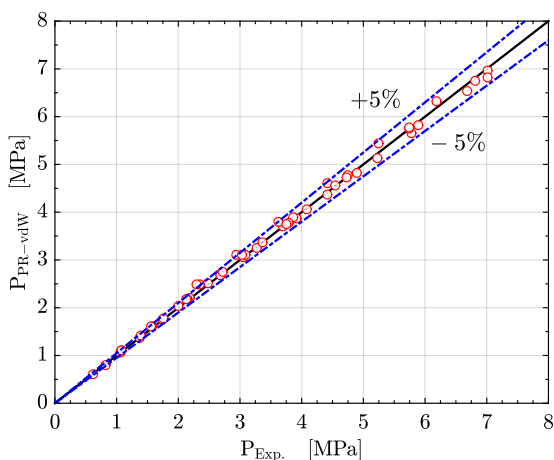
O diagrama  $P - \bar{x}_{CO_2}, \bar{y}_{CO_2}$  do sistema CO<sub>2</sub>/R-161 obtido com o modelo de EDE de PR-vdW é apresentado na Figura 36. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as linhas representam os



Tabela 11 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura CO<sub>2</sub>/R-161.

$\bar{x}_{CO_2}$ [mol/mol]	$P_{BP}$ [MPa]	$U(P_{BP})$ [MPa]	T [°C]
0,150	1,020	0,024	10,058
	1,318	0,024	20,120
	1,676	0,025	30,242
	2,083	0,024	40,044
	2,563	0,024	49,987
	3,117	0,025	59,959
	3,749	0,024	69,900
	1,019	0,024	10,017
0,300	1,490	0,024	10,111
	1,893	0,026	20,189
	2,354	0,024	30,048
	2,892	0,025	40,057
	3,507	0,024	50,066
	4,189	0,025	59,910
	4,973	0,025	70,073
	1,489	0,024	10,074
0,460	2,044	0,025	10,037
	2,579	0,024	20,211
	3,180	0,026	30,097
	3,866	0,024	40,027
	4,635	0,024	49,939
	5,495	0,025	59,996
	6,422	0,024	70,153
	2,040	0,025	9,968
0,541	2,350	0,024	10,127
	2,942	0,024	20,046
	3,612	0,024	29,820
	4,409	0,026	40,078
	5,262	0,024	49,927
	6,203	0,025	59,928
	2,343	0,024	10,002
	0,700	3,010	0,024
3,762		0,024	20,052
4,633		0,025	30,057
5,607		0,026	39,992
6,674		0,026	49,986
3,004		0,024	10,076
0,850	3,704	0,025	10,130
	4,656	0,024	20,132
	5,740	0,026	30,028
	6,900	0,024	39,540
	3,698	0,025	10,076

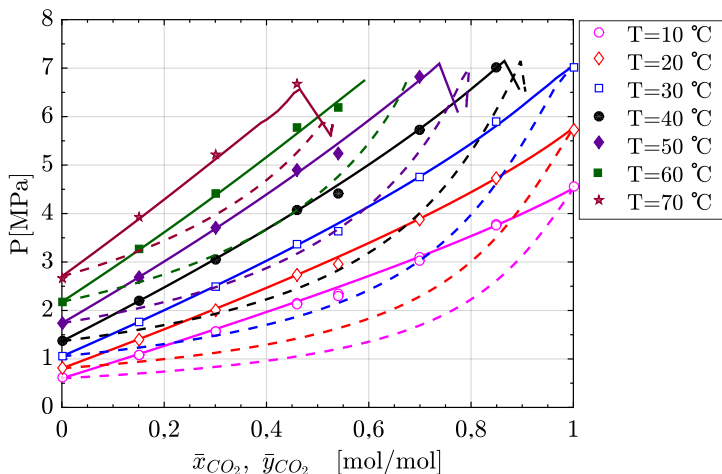
Figura 35 – Pressão de ponto de bolha experimental e calculada pelo modelo de PR-vdW.



valores previstos pela EDE. Pode ser observado que este modelo de EDE, utilizando um único parâmetro de ajuste ( $k_{ij}=0,0166$ ), prediz com boa precisão os dados experimentais. Contudo, conforme os valores da fração molar da fase líquida são extrapolados além dos valores medidos experimentalmente, o modelo perde sua capacidade para prever os valores de pressão de bolha e as composições da fase de vapor do CO<sub>2</sub> ( $\bar{y}_{CO_2}$ ), especialmente em isotermas acima da temperatura crítica do CO<sub>2</sub> (>31 °C). Cabe salientar que um ajuste global através do parâmetro  $k_{ij}$  permitiu representar toda a faixa de temperatura investigada (10 a 70 °C).

Embora um ajuste global seja mais vantajoso do que um ajuste por isoterma, uma vez que um único conjunto de parâmetros consegue representar tanto variações na composição quanto na temperatura do sistema, este pode acabar sacrificando a precisão dos valores preditos pelo modelo de EDE em alguns valores de composição. Nesse sentido, a Figura 37 resume a variação do  $k_{ij}$  com as diferentes isotermas aferidas nos experimentos. Observa-se uma tendência linear entre o  $k_{ij}$  e a temperatura do sistema, sendo que em valores inferiores a 310 K o parâmetro de interação binário se aproxima de zero, enquanto com o aumento da temperatura, o  $k_{ij}$

Figura 36 – Diagrama  $P - \bar{x}_{CO_2}, \bar{y}_{CO_2}$  com diferentes temperaturas para o sistema  $CO_2/R-161$ . Os símbolos são pontos de bolha experimentais, e as linhas sólidas e tracejadas são os pontos de bolha e de orvalho correlacionados pelo modelo de EDE de PR-vdW, respectivamente.

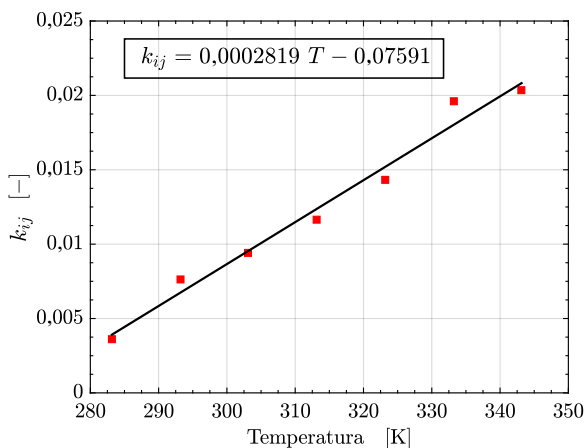


incrementa-se também e, portanto, seu efeito é mais notório no cálculo das propriedades do sistema.

A partir da equação ajustada para o  $k_{ij}$ , as curvas de pressão de bolha e de composição foram novamente geradas. Contudo, a previsão de condições próximas da região crítica ainda diverge. Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), é costume que um único parâmetro de interação binária ( $k_{ij}$ ) seja considerado na regra de mistura de vdW para misturas simples de componentes não polares. No entanto, a adição de um segundo parâmetro de interação ( $l_{ij}$ ) na regra de mistura do covolume (isto é, no parâmetro  $b$  da Equação 5.11) pode melhorar a estimativa das propriedades quando moléculas polares e de geometria complexa constituem a mistura. A adição deste segundo parâmetro de ajuste pode trazer uma solução para este problema.

Em geral, as equações cúbicas do tipo van der Waals são capazes de descrever quantitativamente as propriedades volumétricas e do equilí-

Figura 37 – Variação do valor  $k_{ij}$  com a temperatura para o sistema binário de CO<sub>2</sub>/R-161.



brío longe do ponto crítico. No entanto, o cálculo das propriedades *PVT* perto do ponto crítico muitas vezes não são satisfatórios. Na região crítica, flutuações de massa específica contribuem fortemente para as propriedades termodinâmicas e, estas flutuações são ignoradas pelas EDE cúbicas (FORNASIERO; LUE; BERTUCCO, 1999).

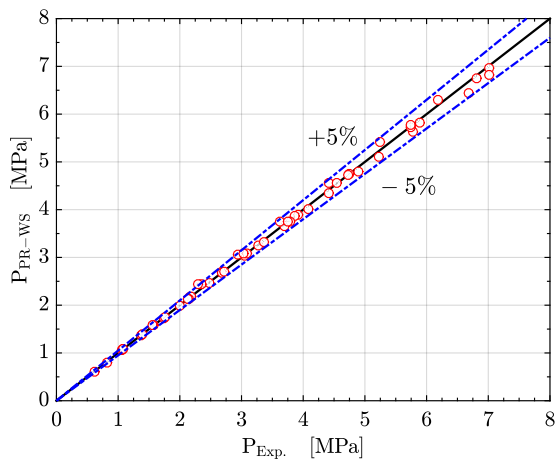
### 5.3.2 Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS)

A capacidade da EDE de Peng-Robinson para prever o equilíbrio de fases também foi investigado empregando-se a regra de mistura de Wong e Sandler (1992). Conforme citado, esta regra de mistura utiliza um modelo NRTL para expressar a energia de Helmholtz em excesso da mistura a pressão infinita ( $A_{\infty}^E$ ). Neste modelo, os seguintes parâmetros de interação binária precisam ser ajustados aos dados experimentais:  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ . Além disso, há necessidade de ajustar um quarto parâmetro,  $k_{ij}$ , apresentado na Equação 5.14. Conforme Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o parâmetro  $\alpha_{ij}$  apresenta uma variação de 0,20 a 0,47 e uma escolha típica é de  $\alpha_{ij} = 0,3$ , sendo este o valor considerado neste trabalho. Deste modo,

um total de três parâmetros precisaram ser ajustados para este modelo de EDE e regra de mistura.

A Figura 38 representa as pressões experimentais de ponto de bolha e as previstas pelo modelo de EDE de PR-WS. O valor do  $rms$  e  $aad$  associados ao ajuste deste modelo com os dados experimentais foram de 0,30% e 1,37%, respectivamente. Um desempenho ligeiramente superior ao modelo de EDE de PR-vdW foi verificado para esta regra de mistura com três parâmetros de ajuste. O teste de hipótese para estes dados é apresentado no Apêndice B.

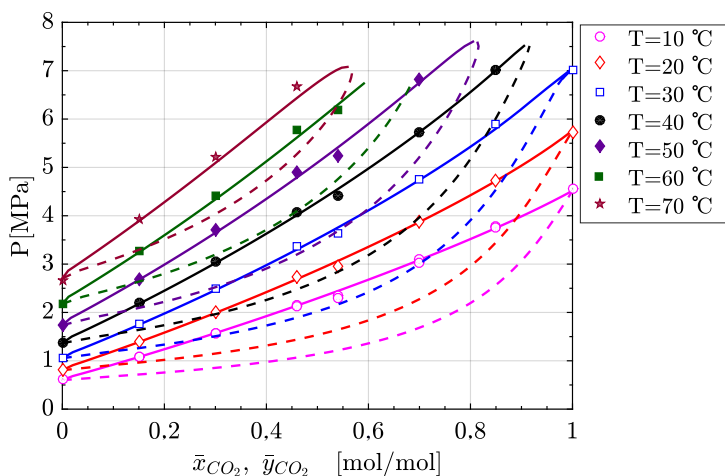
Figura 38 – Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de PR-WS.



Na Figura 39, são apresentadas as comparações entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo de EDE de PR-WS num diagrama  $P - \bar{x}_{CO_2}, \bar{y}_{CO_2}$ . Os símbolos representam os dados experimentais para diferentes isotermas, enquanto que as linhas representam os valores calculados pelo modelo. Conforme os resultados, observa-se uma notória melhora nos dados preditos por esta EDE e regra de mistura, inclusive em regiões próximas à região crítica, o que indica que a incorporação da regra de mistura de Wong-Sandler na EDE de Peng-Robinson apresenta um primoroso ajuste aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros de

interação binários foram obtidos através de um ajuste global para todas as isotermas.

Figura 39 – Diagrama  $P - \bar{x}_{CO_2}, \bar{y}_{CO_2}$  em diferentes temperaturas para o sistema CO<sub>2</sub>/R-161. Os símbolos são pontos de bolha experimentais, e as linhas sólidas e tracejadas são os pontos de bolha e de orvalho correlacionados pelo modelo de EDE de PR-WS, respectivamente.



O uso de um maior número de parâmetros de ajuste que garantem maior grau de liberdade na hora de aprimorar os desvios entre os resultados calculados e experimentais. Um embasamento teórico mais aprofundado e em concomitância com a mecânica estatística fazem que a regra de mistura de Wong-Sandler apresente-se mais acertada para reproduzir o ELV da mistura de CO<sub>2</sub>/R-161. Um resumo dos valores do *aad* e dos parâmetros de interação binário dos modelos empregados na correlação do ELV é dado na Tabela 12.

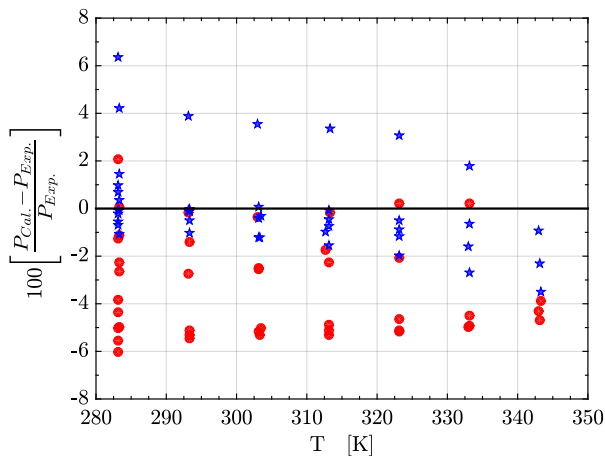
Na Figura 40 comparam-se os desvios percentuais entre os valores de pressão de bolha medidos, os fornecidos pelo REFPROP 9.1 e os do modelo de EDE de PR-WS. Conforme apresentado, o desvio percentual dos dados de pressão de bolha do REFPROP caem dentro de  $\pm 6\%$  com um *rms* e *aad* de 0,6% e 3,44%, respectivamente. Os maiores desvios dos

Tabela 12 – Resumo dos valores de  $aad$  e dos parâmetros de interação binário obtidos na modelagem do ELV da mistura de  $\text{CO}_2/\text{R-161}$ .

T [°C]	EDE	$k_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$aad$ [%]
10 - 70	PR-vdW	0,0166	-	-	1,69
	PR-WS	0,1535	533,02	20,33	1,37

dados obtidos com o REFPROP encontram-se em temperaturas baixas e em frações molares de  $\text{CO}_2$  abaixo de 0,46.

Figura 40 – Desvio relativo de pressão dos dados experimentais com os valores calculados a partir do: ●, REFPROP 9.1; ★, PR-WS; em função da temperatura.



A comparação entre os dados experimentais obtidos pelo REFPROP indicam que o modelo de EDE empregado por esta base de dados (GERG-2008) possui uma boa precisão para prever o comportamento  $PVT$  da mistura avaliada, mesmo que os parâmetros binários usados por este modelo não estejam ajustados com dados experimentais. Contudo, em função dos valores do  $rms$  e  $aad$ , o modelo de EDE de PR-WS demonstra resultados satisfatórios e, portanto, a incerteza associada ao cálculo de propriedades

termodinâmicas para esta mistura torna-se mais preciso com este modelo de EDE.



## 6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo foi desenvolvido com o propósito de avaliar o uso de misturas zeotrópicas em ciclos de potência Rankine, visando o aproveitamento de fontes de calor de baixa temperatura. Nesse sentido, três aspectos foram considerados: (a) a escolha de misturas de fluidos orgânicos para ciclos subcríticos através da otimização multiobjetivo, (b) uma análise técnico-ambiental de misturas binárias de CO<sub>2</sub> e fluidos orgânicos através de parâmetros de mérito normalizados e, (c) a obtenção de dados experimentais de ELV de uma mistura adequada para ciclos Rankine de calor residual, que ainda não haviam sido investigados nas referências afins.

- (a) Na primeira análise, constatou-se que ORC subcríticos, com fontes de calor de temperatura variável, exibem melhores indicadores de desempenho ( $\eta_{Exe}$  e  $\dot{W}_{Net}$ ) com fluidos de trabalho do tipo mistura do que com fluidos puros. Além disso, não houve uma única mistura considerada “ótima” no intervalo de temperatura explorado (80 – 180 °C). Contudo, é importante destacar que o Pentano e R-245fa apresentam-se como os fluidos puros que constituem o maior número destas misturas. Neste contexto, o uso do algoritmo genético destaca-se como uma ferramenta apropriada para abordar problemas com condições operacionais restritas e parâmetros de natureza conflitante. Assim sendo, cada ponto obtido na otimização multiobjetivo é um candidato do resultado ideal, o que implica que este tipo de otimização fornece um conjunto de soluções mais abrangente, de forma que o melhor desempenho possa ser alcançado de acordo com os diferentes requisitos e critérios do projetista do sistema. Da análise de escala, a relação  $h_{fg}/c_{wf}$  destacou-se como um parâmetro relevante para efeito de comparação ou de escolha de misturas “ótimas” para ORC, sendo que, no presente estudo, as soluções ótimas que tiveram valores de  $h_{fg}/c_{wf} \sim 360,6$  K encontram-se em posições intermediárias de cada frente de Pareto e, em termos gerais, este valor estabelece um *trade-off* entre os objetivos avaliados.
- (b) Com o estudo exploratório que avalia a aplicabilidade de misturas

de  $\text{CO}_2$  em ciclos Rankine transcíticos, constatou-se que a partir de indicadores de mérito normalizados, tais como  $\dot{W}_{Net}/(\text{UA})_{Total}$  e  $\dot{W}_{Net}/\text{GWP}$ , esta classe de fluidos de trabalho revelam um potencial interessante a ser considerado para esta aplicação. De igual forma, mesmo que a temperatura de condensação de  $30^\circ\text{C}$ , considerada nesta análise, seja desvantajosa para as misturas que tiveram uma fração de  $\text{CO}_2 \sim 1$ , os resultados demonstraram as vantagens ambientais desta classe de misturas em ciclos Rankine de potência. Além disso, é recorrente nas referências afins que o comportamento não isotérmico exibido pelas misturas zeotrópicas em ORC, seja destacado como um aspecto positivo em virtude do aumento da eficiência do ciclo. Não obstante, este também pode impactar negativamente outros parâmetros do sistema, tais como o  $(\text{UA})_{Total}$  e, conseqüentemente, os requisitos de área dos trocadores de calor do ciclo.

- (c) As medições experimentais, realizadas na última análise, permitiram a obtenção de novos dados de ELV para um mistura de  $\text{CO}_2/\text{R}-161$ . Também, os resultados obtidos demonstraram que a utilização de um modelo de equação de estado (EDE) relativamente simples, tal como a EDE de Peng–Robinson e regra de mistura de Wong–Sandler, através de um ajuste global dos parâmetros de interação binária, foi capaz de descrever de forma satisfatória o comportamento da mistura aqui investigada, não havendo a necessidade da utilização de um modelo termodinâmico mais complexo, tais como SAFT, ou PC-SAFT, os quais requerem uma série de cuidados no momento de sua implementação, além de envolver um maior dispêndio de tempo computacional na resolução do problema de equilíbrio de fases.

Em conseqüência dessas análises, diversas possibilidades de estudos complementares foram identificadas. Com relação às misturas de fluidos orgânicos, estudos que incluam outras funções objetivo, tais como o GWP da mistura durante o ciclo de vida, poderia ser incluído em trabalhos futuros. De fato, a redução do impacto ambiental dos fluidos de trabalho em ciclos de potência e de refrigeração, em função de regulações ambientais, é uma necessidade que está em constantemente aumento. Além disso, trabalhos

futuros poderiam incluir os custos como uma função objetivo a ser minimizada, o que exigiria correlações ou dados apropriados para estimar o custo dos principais equipamentos do ciclo. Por outro lado, ferramentas de análise multicritério poderiam ser desenvolvidas a partir das frentes de Pareto aqui apresentadas, para ajudar na tomada de decisões no projeto de ORC e, fornecer um peso adequado para cada função objetivo em um contexto determinado.

Com relação às misturas de CO<sub>2</sub> e fluidos orgânicos, é importante mencionar que embora os indicadores de mérito normalizados (isto é, técnicos e ambientais) possam potencialmente servir como um indicador de quais misturas devem ser preferidas, uma análise completa exigiria também o uso de um parâmetro econômico. Para isso, não apenas o custo dos equipamentos é necessário, mas o custo do próprio fluido de trabalho também deve ser contabilizado. Portanto, essa análise mais ampla representa uma linha de trabalho futura.

Pesquisas também são necessárias para o desenvolvimento de correlações mais robustas de transferência de calor e queda de pressão, juntamente com funções de custo mais confiáveis, a fim de melhorar a estimativa do desempenho termoeconômico dos ciclos de potência com misturas. De igual forma, é também necessária a investigação de modelos de trocadores de calor e expansores adequados para utilização com misturas zeotrópicas.

A geração de dados de equilíbrio de fases de misturas binárias ou ternárias, de fluidos leves, ainda não publicados na literatura, tais como CO<sub>2</sub>/R1234ze(E), CO<sub>2</sub>/R-1234ze/R-161 e R-161/R-1234ze/R-1234yf, surgem como outra contribuição de trabalhos futuros a serem desenvolvidos. Já dispõe-se de uma metodologia e bancada experimental para atingir este propósito. Por outro lado, a disponibilidade do R-161 pode facilitar que pesquisas voltadas à caracterização experimental de misturas deste refrigerante e óleos lubrificantes, apontando para aplicações de compressores de sistemas de refrigeração, também possam ser abordadas como trabalhos futuros. Nesse sentido, outros modelos de EDE, tais como PC-SAFT e PCP-SAFT foram implementados e validados no decorrer deste trabalho e, portanto, espera-se que a modelagem destes sistemas mais complexos possam ser abordados sem dificuldade. Finalmente, o impacto da incerteza

das propriedades do fluido de trabalho do tipo mistura no ciclo pode ser outra contribuição a ser abordada como trabalho futuro. De fato, dispõe-se de modelos de EDE ajustados via dados experimentais, através dos quais a teoria de propriedades residuais pode ser desenvolvida e, dessa maneira, o desvio com outros modelos preditivos de EDE possa ser ponderado.

## REFERÊNCIAS

- ABADI, G. B.; YUN, E.; KIM, K. C. Experimental study of a 1 kw organic rankine cycle with a zeotropic mixture of r245fa/r134a. **Energy**, v. 93, p. 2363 – 2373, 2015.
- ABRAMS, D.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE J.**, v. 21, p. 116–128, 1975.
- AFROZ, H. M.; MIYARA, A. Binary mixtures of carbon dioxide and dimethyl ether as alternative refrigerants and their vapor-liquid equilibrium data prediction. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 10–21, 2011.
- AIRAH. **methods of calculating total equivalent warming impact (TEWI)**. Australian institute of refrigeration, air conditioning and heating, 2012. Disponível em: <[https://www.airah.org.au/Content\\_Files/BestPracticeGuides/Best\\_Practice\\_Tewi\\_June2012.pdf](https://www.airah.org.au/Content_Files/BestPracticeGuides/Best_Practice_Tewi_June2012.pdf)>.
- ALJUNDI, I. H. Effect of dry hydrocarbons and critical point temperature on the efficiencies of organic rankine cycle. **Renewable Energy**, v. 36, n. 4, p. 1196 – 1202, 2011.
- ANDERKO, A. **Chapter 4: Cubic and Generalized van der Waals equations**. In **J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, and H. J. White, editors, Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures**. [S.l.]: Elsevier, 2000.
- ANDREASEN, J. et al. Selection and optimization of pure and mixed working fluids for low grade heat utilization using organic rankine cycles. **Energy**, v. 73, p. 204 – 213, 2014.
- ANGELINO, G.; INVERNIZZI, C. Experimental investigation on the thermal stability of some new zero odp refrigerants. **International Journal of Refrigeration**, v. 26, n. 1, p. 51 – 58, 2003.
- ASSAEL, M. J.; TRUSLER, J. P. M.; TSOLAKIS, T. F. **Thermophysical properties of fluids; An introduction to their prediction**. [S.l.]: Imperial College Press, 1996.
- BADR, O.; PROBERT, S.; O'CALLAGHAN, P. Selecting a working fluid for a rankine-cycle engine. **Applied Energy**, v. 21, n. 1, p. 1 – 42, 1985.

- BAO, J.; ZHAO, L. A review of working fluid and expander selections for organic rankine cycle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 325 – 342, 2013.
- BATTISTI, F. G. et al. Normalized performance optimization of supercritical, co<sub>2</sub>-based power cycles. **Energy**, v. 82, p. 108 – 118, 2015.
- BATTISTI, F. G.; CARDEMIL, J. M.; SILVA, A. K. da. A multivariable optimization of a brayton power cycle operating with co<sub>2</sub> as working fluid. **Energy**, v. 112, p. 908 – 916, 2016.
- BCS, INCORPORATED. **Waste heat recovery: technology and opportunities in U.S. industry**. [S.l.], 2008. 54 p.
- BEJAN, A. **Advanced engineering thermodynamics**. 2. ed. Durham, North Carolina: John Wiley & Sons, 1997.
- BELL, K. Delaware method of shell-side design. **Heat Transfer Equipment Design**, p. 145–166, 1988. Cited By 27.
- BELL, K.; GHALY, M. An approximate generalized design method for multicomponent/partial condensers. v. 69, p. 72–79, 01 1973.
- BERGMAN, T. et al. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 7. ed. Notre Dame, Indiana: John Wiley & Sons, 2011.
- BOLAJI, B.; HUAN, Z. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 49 – 54, 2013.
- BRAIMAKIS, K. et al. Low grade waste heat recovery with subcritical and supercritical organic rankine cycle based on natural refrigerants and their binary mixtures. **Energy**, v. 88, p. 80 – 92, 2015.
- CALM, M.; HOURAHAN, G. PHYSICAL, SAFETY, AND ENVIRONMENTAL DATA FOR CURRENT AND ALTERNATIVE REFRIGERANTS. In: **23rd IIR international congress of refrigeration**. Prague, Czech Republic: ICR, 2011. p. 21–26.
- CAMPANA, F. et al. Orc waste heat recovery in european energy intensive industries: Energy and ghg savings. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 244 – 252, 2013.
- CARDEMIL, J. M.; SILVA, A. K. da. Parametrized overview of co<sub>2</sub> power cycles for different operation conditions and configurations – an absolute and relative performance analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 100, p. 146 – 154, 2016.

CAYER, E.; GALANIS, N.; NESREDDINE, H. Parametric study and optimization of a transcritical power cycle using a low temperature source. **Applied Energy**, Elsevier Ltd, v. 87, n. 4, p. 1349–1357, 2010.

CHACARTEGUI, R. et al. Alternative orc bottoming cycles for combined cycle power plants. **Applied Energy**, v. 86, n. 10, p. 2162 – 2170, 2009.

CHAGNON-LESSARD, N.; MATHIEU-POTVIN, F.; GOSSELIN, L. Geothermal power plants with maximized specific power output: Optimal working fluid and operating conditions of subcritical and transcritical organic rankine cycles. **Geothermics**, v. 64, p. 111 – 124, 2016.

CHEN, H. et al. A supercritical rankine cycle using zeotropic mixture working fluids for the conversion of low-grade heat into power. **Energy**, v. 36, n. 1, p. 549 – 555, 2011.

CHEN, H.; GOSWAMI, D. Y.; STEFANAKOS, E. K. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 3059 – 3067, 2010.

CHEN, H. et al. Energetic and exergetic analysis of CO<sub>2</sub>- and R32-based transcritical Rankine cycles for low-grade heat conversion. **Applied Energy**, Elsevier Ltd, v. 88, n. 8, p. 2802–2808, 2011.

CHEN, Q.; HONG, R.-h.; CHEN, G.-m. Vapor pressure measurements of ethyl fluoride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 5, p. 1586–1588, 2005.

CHEN, Y. et al. A comparative study of the carbon dioxide transcritical power cycle compared with an organic rankine cycle with R123 as working fluid in waste heat recovery. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, n. 17-18, p. 2142–2147, 2006.

CHRISTOV, M.; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999). **Fluid Phase Equilibria**, v. 202, n. 1, p. 153 – 218, 2002.

CHYS, M. et al. Potential of zeotropic mixtures as working fluids in organic rankine cycles. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 623 – 632, 2012.

COLLINGS, P.; YU, Z.; WANG, E. A dynamic organic rankine cycle using a zeotropic mixture as the working fluid with composition tuning to match changing ambient conditions. **Applied Energy**, v. 171, p. 581 – 591, 2016.

- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 40, n. 1, p. 1697–1710, 1994.
- DAI, B.; LI, M.; MA, Y. Thermodynamic analysis of carbon dioxide blends with low gwp (global warming potential) working fluids-based transcritical rankine cycles for low-grade heat energy recovery. **Energy**, v. 64, p. 942 – 952, 2014.
- DAI, X. et al. Screening of hydrocarbons as supercritical orcs working fluids by thermal stability. **Energy Conversion and Management**, v. 126, p. 632 – 637, 2016.
- DEB, K. **Multi-objective optimization using evolutionary algorithms**. 1. ed. New York, NY: Willey, 2001.
- DEB, K. et al. A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: Nsga-ii. **IEEE Transactions on Evolutionary Computation**, v. 6, n. 2, p. 182–197, 2002.
- DEITERS, U.; SCHNEIDER, G. High pressure phase equilibria: experimental methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, p. 145 – 160, 1986.
- DEVICIOĞLU, A. G.; ORUÇ, V. Characteristics of some new generation refrigerants with low GWP. **Energy Procedia**, v. 75, p. 1452 – 1457, 2015.
- DIEFENBACHER, A.; TURK, M. Critical properties ( $p_c$ ,  $T_c$ , and  $\rho_c$ ) and phase equilibria of binary mixtures of CO<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub>. **Fluid Phase Equilibria**, v. 182, n. 1-2, p. 121–131, 2001.
- DIEFENBACHER, A.; TURK, M. Journal of Chemical Thermodynamics. (Vapour + liquid) equilibria of binary mixtures of CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, and SF<sub>6</sub>, v. 34, n. 9, p. 1361–1375, 2002.
- DINICOLA, G. et al. PVT<sub>x</sub> Measurements of the Carbon Dioxide + 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene Binary System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 450–455, 2012.
- DINICOLA, G. et al. PVT<sub>x</sub> Measurements for the R116 + CO<sub>2</sub> and R41 + CO<sub>2</sub> Systems. New Isochoric Apparatus. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 312–318, 2005.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, n. 1, p. 213 – 282, 1995.



- DOHRN, R.; FONSECA, J. M.; PEPPER, S. Experimental methods for phase equilibria at high pressures. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 343–367, 2012.
- DOHRN, R.; PEPPER, S.; FONSECA, J. M. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, n. 1, p. 1 – 54, 2010.
- DOSTAL, V.; DRISCOLL, M. J.; HEJZLAR, P. **A Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Next Generation Nuclear Reactors**. MIT-ANP-TR-100, 2004. Disponível em: <<http://web.mit.edu/22.33/www/dostal.pdf>>.
- DRYSDALE, D. **An Introduction to Fire Dynamics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- DURAN-VALENCIA, C. et al. Vapor-liquid equilibrium (VLE) data for the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) system at temperatures from 252.95 K to 292.95 K and pressures up to 2 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 1, p. 59–61, 2002.
- ELLIOT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. 2. ed. [S.l.]: Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
- ENNIO, M.; MARCO, A. N. **Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems Technologies and Applications**. [S.l.]: Elsevier Science, 2017. v. 1.
- FEIDT, M. **Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés**. 1. ed. [S.l.]: Lavoisier Tec. & Doc, 1996.
- FENG, Y. et al. Thermo-economic comparison between pure and mixture working fluids of organic rankine cycles (ORCs) for low temperature waste heat recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 859 – 872, 2015. ISSN 0196-8904. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689041500878X>>.
- FISCHER, S. K. Total equivalent warming impact: a measure of the global warming impact of cfc alternatives in refrigerating equipment. **International Journal of Refrigeration**, v. 16, n. 6, p. 423 – 428, 1993.
- FONSECA, J. M.; DOHRN, R.; PEPPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, n. 1, p. 1 – 69, 2011.

FORNASIERO, F.; LUE, L.; BERTUCCO, A. Improving cubic eoss near the critical point by a phase-space cell approximation. **AICHe Journal**, v. 45, n. 4, p. 906–915, 1999.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AICHe J.**, v. 21, p. 1086–1099, 1975.

GARG, P. et al. Evaluation of carbon dioxide blends with isopentane and propane as working fluids for organic rankine cycles. **Applied Thermal Engineering**, v. 52, n. 2, p. 439 – 448, 2013.

GARRETT, C. W. On global climate change, carbon dioxide, and fossil fuel combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 18, n. 5, p. 369 – 407, 1992.

GNIELINSKI, V. New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel flow. **International Chemical Engineering**, v. 16, n. 2, p. 359–368, 1976. Cited By 14.

GOSSELIN, L.; TYE-GINGRAS, M.; MATHIEU-POTVIN, F. Review of utilization of genetic algorithms in heat transfer problems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 52, n. 9, p. 2169 – 2188, 2009.

HEBERLE, F.; PREIßINGER, M.; BRÜGGEMANN, D. Zeotropic mixtures as working fluids in organic rankine cycles for low-enthalpy geothermal resources. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 364 – 370, 2012.

HUNG, T.; SHAI, T.; WANG, S. A review of organic rankine cycles (orcs) for the recovery of low-grade waste heat. **Energy**, v. 22, n. 7, p. 661 – 667, 1997.

HUNG, T.-C. Waste heat recovery of organic rankine cycle using dry fluids. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 5, p. 539 – 553, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Guia para expressão da incerteza da medição.** [S.l.], 2003. 120 p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report**

of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland, 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics**. [S.l.], 2017. 94 p.

INVERNIZZI, C.; BONALUMI, D. 5 - thermal stability of organic fluids for organic rankine cycle systems. In: MACCHI, E.; ASTOLFI, M. (Ed.). **Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2017. p. 121 – 151.

INVERNIZZI, C. M. et al. Hfos as substitute for r-134a as working fluids in orc power plants: A thermodynamic assessment and thermal stability analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 103, p. 790 – 797, 2016.

IQBAL, O.; BANSAL, P. In-tube condensation heat transfer of co2 at low temperatures in a horizontal smooth tube. **International Journal of Refrigeration**, v. 35, n. 2, p. 270 – 277, 2012.

JEONG, K. et al. (Vapour + liquid) equilibria of the carbon dioxide + pentafluoroethane (HFC-125) system and the carbon dioxide + dodecafluoro-2-methylpentan-3-one (NOVEC™1230) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 4, p. 531–535, 2007.

JUNTARACHAT, N. et al. Experimental measurements and correlation of vapor–liquid equilibrium and critical data for the CO<sub>2</sub> + R1234yf and CO<sub>2</sub> + R1234ze(E) binary mixtures. **International Journal of Refrigeration**, v. 47, p. 141–152, 2014.

KAKAÇ, S.; LIU, H.; PRAMUANJAROENKIJ, A. **Heat exchangers: selection, rating, and thermal design**. 3. ed. New York, NY: CRC, 2012.

KIM, J. H.; CHO, J. M.; KIM, M. S. Cooling performance of several co<sub>2</sub>/propane mixtures and glide matching with secondary heat transfer fluid. **International Journal of Refrigeration**, v. 31, n. 5, p. 800 – 806, 2008.

KORDIKOWSKI, A. et al. Probing Vapor/Liquid Equilibria of Near-Critical Binary Gas Mixtures by Acoustic Measurements. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 22, p. 9522–9526, 1996.

KUNZ, O.; WAGNER, W. The gerg-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of gerg-2004. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 11, p. 3032–3091, 2012.

LASALA, S. et al. Vapour – liquid equilibrium measurements of CO<sub>2</sub> based mixtures: Experimental apparatus and testing procedures. **Energy Procedia**, v. 45, p. 1215 – 1224, 2014.

LE, V. L. et al. Performance optimization of low-temperature power generation by supercritical ORCs (organic rankine cycles) using low GWP (global warming potential) working fluids. **Energy**, v. 67, p. 513 – 526, 2014.

LEBLANC, S. Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 1-2, p. 26 – 35, 2014.

LEE, J. M.; LEE, B.-C.; CHO, C.-H. Measurement of bubble point pressures and critical points of carbon dioxide and chlorodifluoromethane mixtures using the variable-volume view cell apparatus. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 5, p. 510–515, Sep 2000.

LI, X. et al. Vapor-liquid equilibrium measurement of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane+n,n-dimethylformamide/diethylene glycol dimethyl ether/n-methyl-2-pyrrolidone working fluids for absorption power cycle. **Fluid Phase Equilibria**, v. 366, p. 1 – 8, 2014.

LI, Y.-R. et al. Potential of organic rankine cycle using zeotropic mixtures as working fluids for waste heat recovery. **Energy**, v. 77, p. 509 – 519, 2014.

LIM, J.; JIN, J. M.; YOO, K. VLE measurement for binary systems of CO<sub>2</sub> + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, p. 279–283, 2008.

LIU, B.-T.; CHIEN, K.-H.; WANG, C.-C. Effect of working fluids on organic rankine cycle for waste heat recovery. **Energy**, v. 29, n. 8, p. 1207 – 1217, 2004.

LOPEZ-ECHEVERRY, J. S.; REIF-ACHERMAN, S.; ARAUJO-LOPEZ, E. Peng-robinson equation of state: 40 years through cubics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 447, p. 39 – 71, 2017. ISSN 0378-3812.

LUO, D.; MAHMOUD, A.; COGSWELL, F. Evaluation of low-gwp fluids for power generation with organic rankine cycle. **Energy**, v. 85, p. 481 – 488, 2015.

MACCHI, E.; PERDICHIZZI, A. Efficiency prediction for axial-flow turbines operating with non conventional fluids. **Transaction of the**

**ASME Journal of Engineering for Power**, v. 103, n. 4, p. 718–724, 1981.

MAGO, P. J.; CHAMRA, L. M.; SOMAYAJI, C. Performance analysis of different working fluids for use in organic rankine cycles. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy**, v. 221, n. 3, p. 255–263, 2007.

MAGO, P. J. et al. An examination of regenerative organic rankine cycles using dry fluids. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, n. 8, p. 998 – 1007, 2008.

MATHWORKS. **MATLAB**. The MathWorks Inc., 2014. Disponível em: <<http://www.mathworks.com>>.

MEINEL, D.; WIELAND, C.; SPLIETHOFF, H. Economic comparison of orc (organic rankine cycle) processes at different scales. **Energy**, v. 74, p. 694 – 706, 2014.

MODI, A.; HAGLIND, F. A review of recent research on the use of zeotropic mixtures in power generation systems. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 603 – 626, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 6. ed. [S.l.]: Wiley, 2015.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2. ed. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

MORAN, M.; SHAPIRO, H.; BOETTNER, D. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 8. ed. New York, NY: Willey, 2014.

National Instruments. **LabVIEW XX**. National Instruments, USA, 2014. Disponível em: <<http://www.ni.com/white-paper/11805/en/>>.

NELLIS, G.; KLEIN, S. **Heat Transfer**. [S.l.: s.n.], 2009. v. 1.

NETO, M. A. M.; FRANÇA, R. M.; BARBOSA, J. R. Convection-driven absorption of r-1234yf in lubricating oil. **International Journal of Refrigeration**, v. 44, p. 151 – 160, 2014.

NICOLA, G. D. et al. Blends of carbon dioxide and hfc5 as working fluids for the low-temperature circuit in cascade refrigerating systems. **International Journal of Refrigeration**, v. 28, n. 2, p. 130 – 140, 2005.

NICOLA, G. D. et al. Isochoric measurements for CO<sub>2</sub> + R125 and CO<sub>2</sub> + R32 binary systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 5, p. 1145–1153, 2002.

NICOLA, G. D. et al. Isochoric PVT<sub>x</sub> measurements for the carbon dioxide + 1,1-difluoroethane binary system. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 4, p. 1258–1261, 2007.

NIST, S. R. D. **REFPROP Version 9.1**. NIST, Standard Reference Data, 2013. Disponível em: <<http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>>.

OLULEYE, G. et al. Evaluating the potential of process sites for waste heat recovery. **Applied Energy**, v. 161, p. 627 – 646, 2016.

OUTCALT, S. L.; LEMMON, E. W. Bubble-point measurements of eight binary mixtures for organic rankine cycle applications. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 6, p. 1853–1860, 2013.

OYEWUNMI, O. A.; MARKIDES, C. N. Thermo-economic and heat transfer optimization of working-fluid mixtures in a low-temperature organic rankine cycle system. **Energies**, v. 9, n. 6, 2016.

PAN, L.; WANG, H.; SHI, W. Performance analysis in near-critical conditions of organic rankine cycle. **Energy**, v. 37, n. 1, p. 281 – 286, 2012.

PAN, L.; WEI, X.; SHI, W. Performance analysis of a zeotropic mixture (r290/co2) for trans-critical power cycle. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 572 – 577, 2015.

PASETTI, M.; INVERNIZZI, C. M.; IORA, P. Thermal stability of working fluids for organic rankine cycles: An improved survey method and experimental results for cyclopentane, isopentane and n-butane. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, n. 1, p. 764 – 774, 2014.

PEARSON, A. Carbon dioxide—new uses for an old refrigerant. **International Journal of Refrigeration**, v. 28, n. 8, p. 1140 – 1148, 2005.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PETHURAJAN, V.; SIVAN, S.; JOY, G. C. Issues, comparisons, turbine selections and applications – an overview in organic rankine cycle. **Energy Conversion and Management**, v. 166, p. 474 – 488, 2018.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. Gomes de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1999.

QUOILIN, S. et al. Techno-economic survey of organic rankine cycle (orc) systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 168 – 186, 2013.

RAHBAR, K. et al. Review of organic rankine cycle for small-scale applications. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 135 – 155, 2017.

REAMER, H. H.; SAGE, B. H.; LACEY, W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. volumetric and phase behavior of the propane-carbon dioxide system. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, n. 11, p. 2515–2520, 1951.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, p. 135–144, 1968.

RIVOLLET, F. et al. Vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) + difluoromethane (R32) system at temperatures from 283.12 to 343.25 K and pressures up to 7.46 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 218, n. 1, p. 95–101, 2004.

ROY, J.; MISHRA, M.; MISRA, A. Performance analysis of an organic rankine cycle with superheating under different heat source temperature conditions. **Applied Energy**, v. 88, n. 9, p. 2995 – 3004, 2011.

SADEGHI, M. et al. Thermodynamic analysis and multi-objective optimization of various orc (organic rankine cycle) configurations using zeotropic mixtures. **Energy**, v. 109, p. 791 – 802, 2016.

SANDLER, S. I.; DEKKER, M. **Models For Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations**. [S.l.]: CRC Press, 1994.

SARBU, I. A review on substitution strategy of non-ecological refrigerants from vapour compression-based refrigeration, air-conditioning and heat pump systems. **International Journal of Refrigeration**, v. 46, p. 123 – 141, 2014.

SARKAR, J.; BHATTACHARYYA, S. Assessment of blends of CO<sub>2</sub> with butane and isobutane as working fluids for heat pump applications. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 48, n. 7, p. 1460 – 1465, 2009.

SATHRE, R. Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases. **Fuel**, v. 115, p. 674 – 677, 2014.

SHAH, M. General correlation for heat transfer during condensation in plain tubes: Further development and verification (de-13-001). In: **ASHRAE Transactions**. [S.l.: s.n.], 2013. v. 119.

SHENGJUN, Z.; HUAIXIN, W.; TAO, G. Performance comparison and parametric optimization of subcritical Organic Rankine Cycle (ORC) and transcritical power cycle system for low-temperature geothermal power generation. **Applied Energy**, Elsevier Ltd, v. 88, n. 8, p. 2740–2754, 2011.

SILVA, G.; GALICIA, L. Vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) systems at temperatures from 329 to 354 K and pressures upto 7.37 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 199, n. 1, p. 213–222, 2002.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2013.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; WYLEN, G. V. **Fundamentals of thermodynamics**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

TCHANCHE, B. et al. Economic Optimization of Small Scale Organic Rankine Cycles. In: **23rd International conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems (ECOS)**, Lausanne, Switzerland, June 14–17, 2010.

TCHANCHE, B. F. et al. Low-grade heat conversion into power using organic rankine cycles – a review of various applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3963 – 3979, 2011.



- TCHANCHE, B. F. et al. Fluid selection for a low-temperature solar organic rankine cycle. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 11, p. 2468 – 2476, 2009.
- TENG, H.; REGNER, G.; COWLAND, C. Waste heat recovery of heavy-duty diesel engines by organic rankine cycle part i: Hybrid energy system of diesel and rankine engines. v. 1, p. 1–13, 04 2007.
- TUBULAR EXCHANGER MANUFACTURERS ASSOCIATION. **Standards of tubular exchanger manufacturers**. [S.l.], 1959. 298 p.
- US DEPT. OF ENERGY (DOE). **Waste heat recovery: technologies and opportunities in U.S. industry**. [S.l.], 2008.
- VALTZ, A. et al. Vapor-liquid equilibrium data for the CO<sub>2</sub> + 1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropane (R227ea) system at temperatures from 276.01 to 367.30 K and pressures up to 7.4 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 207, n. 1, p. 53–67, 2003.
- VETTER, C.; WIEMER, H.-J.; KUHN, D. Comparison of sub- and supercritical Organic Rankine Cycles for power generation from low-temperature/low-enthalpy geothermal wells, considering specific net power output and efficiency. **Applied Thermal Engineering**, Elsevier Ltd, v. 51, n. 1-2, p. 871–879, 2013.
- WAALS, J. D. Van der. **Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeïstoftoestand**. Tese (Doutorado) — Translated and edited by J. S. Rowlinson in *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, Dover Phoenix Editions, (2004), 1873.
- WANG, D. et al. Efficiency and optimal performance evaluation of organic rankine cycle for low grade waste heat power generation. **Energy**, v. 50, p. 343 – 352, 2013.
- WANG, J.; ZHAO, L.; WANG, X. A comparative study of pure and zeotropic mixtures in low-temperature solar rankine cycle. **Applied Energy**, v. 87, n. 11, p. 3366 – 3373, 2010.
- WANG, X.; ZHAO, L. Analysis of zeotropic mixtures used in low-temperature solar rankine cycles for power generation. **Solar Energy**, v. 83, n. 5, p. 605 – 613, 2009.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, n. 1, 2000.

WONG, D. S.; SANDLER, S. I. A theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. **AIChE Journal**, v. 38, p. 671–680, 1992.

YAMAGUCHI, H. et al. Solar energy powered Rankine cycle using supercritical CO<sub>2</sub>. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, n. 17–18, p. 2345–2354, 2006.

YIN, H. et al. Mixtures of sf<sub>6</sub>-co<sub>2</sub> as working fluids for geothermal power plants. **Applied Energy**, v. 106, p. 243 – 253, 2013.

ZABETAKIS, M. **Flammability characteristics of combustible gases and vapors**. US Dept. of the Interior, 1965. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/7328370/>>.

ZHANG, X. et al. Analysis of a novel solar energy-powered Rankine cycle for combined power and heat generation using supercritical carbon dioxide. **Renewable Energy**, v. 31, n. 12, p. 1839–1854, 2006.

ZIVIANI, D.; BEYENE, A.; VENTURINI, M. Advances and challenges in orc systems modeling for low grade thermal energy recovery. **Applied Energy**, v. 121, p. 79 – 95, 2014.

## A PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DESTA TESE

- Carlos J. Noriega Sanchez, Louis Gosselin, Alexandre K. da Silva, Designed binary mixtures for subcritical organic Rankine cycles based on multiobjective optimization, *Energy Conversion and Management*, Volume 156, 2018, Pages 585-596.
- Carlos J.N. Sánchez, Alexandre K. da Silva, Technical and environmental analysis of transcritical Rankine cycles operating with numerous CO<sub>2</sub> mixtures, *Energy*, Volume 142, 2018, Pages 180-190.



## B TESTE DE HIPÓTESES

O valor do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) para os testes de hipóteses feitos neste trabalho foi determinado através da seguinte equação (MONTGOMERY; RUNGER, 2015):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad (\text{B.1})$$

em que  $O_i$  e  $E_i$  indicam o valor da variável calculado e esperado, respectivamente. O nível de significância ( $\alpha$ ) foi de 0,05 e os graus de liberdade ( $gl$ ) do  $\chi^2$  crítico ( $\chi^2_{\alpha;gl}$ ) foi determinado como:

$$gl = (m - 1)(n - 1) \quad (\text{B.2})$$

onde  $m$  indica o número de filas e  $n$  o número de colunas em que estão agrupados os dados.

Para todos os testes, o valor do  $\chi^2$  calculado foi menor do que o valor do  $\chi^2$  crítico ( $\chi^2 < \chi^2_{\alpha;gl}$ ), portanto, as diferenças entre os valores calculados pelos modelos implementados e os usados como referência não são estatisticamente significativas (isto é, aceita-se a hipótese nula).

A continuação, apresentam-se os valores de referência e os calculados para cada uma das variáveis que foram usadas nos diferentes testes de hipóteses. O valor do  $\chi^2$  crítico é indicado no título de cada tabela.

Figura 41 – Dados numéricos usados na validação do ORC básico com misturas de fluidos orgânicos na Figura 6 da seção 3.2 ( $\chi^2_{0,05;29}=42,56$ ).

Simulação		Li et al. (2014b)		$\chi^2$	
$\dot{W}_{Net}$ [kW]	$\eta_1$ [%]	$\dot{W}_{Net}$ [kW]	$\eta_1$ [%]	$\chi^2_{\dot{W}_{Net}}$	$\chi^2_{\eta_1}$
84,060	8,920	83,680	8,810	0,002	0,001
84,482	9,015	84,033	8,897	0,002	0,002
84,872	9,106	84,355	8,984	0,003	0,002
85,231	9,195	84,648	9,071	0,004	0,002
85,559	9,281	84,912	9,157	0,005	0,002
85,856	9,364	85,145	9,242	0,006	0,002
86,120	9,446	85,348	9,327	0,007	0,002
86,353	9,527	85,522	9,411	0,008	0,001
86,554	9,606	85,665	9,493	0,009	0,001
86,723	9,685	85,778	9,575	0,010	0,001
86,859	9,764	85,861	9,655	0,012	0,001
86,963	9,843	85,913	9,734	0,013	0,001
87,035	9,922	85,935	9,811	0,014	0,001
87,074	10,001	85,927	9,886	0,015	0,001
87,081	10,081	85,888	9,960	0,017	0,001
87,056	10,159	85,819	10,032	0,018	0,002
87,000	10,236	85,720	10,103	0,019	0,002
86,913	10,311	85,590	10,172	0,020	0,002
86,796	10,383	85,430	10,241	0,022	0,002
86,649	10,452	85,241	10,309	0,023	0,002
86,470	10,519	85,021	10,375	0,025	0,002
86,261	10,583	84,772	10,440	0,026	0,002
86,021	10,646	84,493	10,505	0,028	0,002
85,748	10,708	84,185	10,568	0,029	0,002
85,444	10,768	83,848	10,629	0,030	0,002
85,107	10,828	83,483	10,690	0,032	0,002
84,738	10,888	83,089	10,749	0,033	0,002
84,335	10,948	82,667	10,808	0,034	0,002
83,900	11,009	82,218	10,864	0,034	0,002
83,430	11,070	81,740	10,920	0,035	0,002
$\Sigma \chi^2$				0,535	0,050

Figura 42 – Dados numéricos usados na validação do ciclo Rankine com misturas de CO<sub>2</sub> na Figura 17 da seção 4.4 ( $\chi^2_{0,05;20}=31,41$ ).

Simulação		Daí, Li e Ma (2014)		$\chi^2$	
$\dot{W}_{\text{Net}}[\text{kW}]$	$\eta_t[\%]$	$\dot{W}_{\text{Net}}[\text{kW}]$	$\eta_t[\%]$	$\chi^2_{\dot{W}_{\text{Net}}}$	$\chi^2_{\eta_t}$
12,830	4,450	12,969	4,450	0,001	0,000
15,095	4,950	15,026	4,926	0,000	0,000
16,650	5,293	16,811	5,327	0,002	0,000
18,348	5,690	18,442	5,685	0,000	0,000
19,857	5,970	19,965	6,012	0,001	0,000
21,353	6,310	21,405	6,316	0,000	0,000
22,780	6,580	22,778	6,603	0,000	0,000
24,290	6,833	24,093	6,876	0,002	0,000
25,565	7,103	25,355	7,139	0,002	0,000
26,840	7,370	26,566	7,393	0,003	0,000
27,970	7,630	27,726	7,641	0,002	0,000
29,153	7,850	28,832	7,883	0,004	0,000
30,330	8,113	29,878	8,122	0,007	0,000
31,227	8,340	30,854	8,357	0,004	0,000
32,145	8,610	31,744	8,588	0,005	0,000
33,070	8,850	32,554	8,822	0,008	0,000
33,920	9,120	33,315	9,072	0,011	0,000
34,620	9,400	34,030	9,348	0,010	0,000
35,330	9,720	34,680	9,650	0,012	0,001
35,825	10,110	35,341	10,006	0,007	0,001
36,320	10,530	36,075	10,433	0,002	0,001
$\Sigma\chi^2$				0,083	0,005

Figura 43 – Dados numéricos e experimentais usados na validação das correlações de condensação da subseção 4.5.2 ( $\chi^2_{0,05;6}=12,59$ ).

Iqbal e Bansal (2012)	Este trabalho	$\chi^2$
1450,450	1487,948	0,969
1621,622	1655,760	0,719
1819,820	1848,931	0,466
1981,982	2018,189	0,661
2216,216	2259,681	0,852
2522,523	2562,981	0,649
3018,018	3071,351	0,942
	$\Sigma\chi^2$	5,259



Figura 44 – Dados numéricos e experimentais usados na validação das regras de mistura de vdW e WS na Figura 34 da seção 5.2 ( $\chi^2_{0,05,10}=18,31$  e  $\chi^2_{0,05,6}=12,59$ ).

Este trabalho		Sage e Lacey (1951)		$\chi^2$	
$\bar{y}_{CO_2}$	P[MPa]	$\bar{y}_{CO_2}$	P[MPa]	$\chi^2_{\bar{y}_{CO_2}}$	$\chi^2_P$
1,0000	0,5447	1,0000	0,5447	0,0000	0,0000
0,7944	0,6895	0,7785	0,6826	0,0003	0,0001
0,5324	1,0342	0,5218	1,0239	0,0002	0,0001
0,3964	1,3790	0,3885	1,3652	0,0002	0,0001
0,3136	1,7237	0,3073	1,7065	0,0001	0,0002
0,2569	2,0684	0,2518	2,0477	0,0001	0,0002
0,2124	2,4132	0,2082	2,3891	0,0001	0,0002
0,1691	2,7579	0,1657	2,7303	0,0001	0,0003
0,1312	3,1026	0,1286	3,0716	0,0001	0,0003
0,0898	3,4474	0,0880	3,4129	0,0000	0,0003
0,0298	3,7921	0,0292	3,7542	0,0000	0,0004
$\Sigma\chi^2$				0,0012	0,0023

Este trabalho		Duran-Valencia et al (2002)		$\chi^2$	
$\bar{y}_{CO_2}$	P[MPa]	$\bar{y}_{CO_2}$	P[MPa]	$\chi^2_{\bar{y}_{CO_2}}$	$\chi^2_P$
0,3070	0,8230	0,3039	0,8148	0,0000	0,0001
0,4190	0,9320	0,4148	0,9227	0,0000	0,0001
0,5240	1,1270	0,5188	1,1157	0,0001	0,0001
0,6070	1,3970	0,6009	1,3830	0,0001	0,0001
0,6910	1,7160	0,6841	1,6988	0,0001	0,0002
0,7310	1,9160	0,7237	1,8968	0,0001	0,0002
0,7550	2,0480	0,7475	2,0275	0,0001	0,0002
$\Sigma\chi^2$				0,0004	0,0010

Figura 45 – Dados numéricos e experimentais usados na modelagem ELV da EDE de PR-vdW na Figura 35 da subseção 5.3.1 ( $\chi^2_{0,05;51}=67,5$ ).

P <sub>cal.</sub> [MPa]	P <sub>Exp.</sub> [MPa]	$\chi^2$	P <sub>cal.</sub> [MPa]	P <sub>Exp.</sub> [MPa]	$\chi^2$
0,6131	0,6018	0,0002	3,3577	3,3634	0,0000
0,8169	0,8063	0,0001	4,0828	4,0644	0,0001
1,0682	1,0568	0,0001	4,8876	4,8325	0,0006
1,3800	1,3702	0,0001	5,7799	5,6588	0,0026
1,7412	1,7392	0,0000	6,6814	6,5395	0,0031
2,1695	2,1803	0,0001	2,3484	2,4871	0,0077
2,6738	2,7015	0,0003	2,2951	2,4798	0,0138
1,0849	1,0980	0,0002	2,9474	3,1030	0,0078
1,0782	1,0968	0,0003	3,6245	3,7940	0,0076
1,3939	1,4068	0,0001	4,4171	4,6036	0,0076
1,7640	1,7759	0,0001	5,2516	5,4464	0,0070
2,1901	2,1940	0,0000	6,1907	6,3217	0,0027
2,6881	2,6836	0,0000	3,0910	3,1145	0,0002
3,2635	3,2446	0,0001	3,0391	3,1088	0,0016
3,9181	3,8749	0,0005	3,8676	3,8892	0,0001
1,5681	1,6148	0,0014	4,7511	4,7786	0,0002
1,5569	1,6133	0,0020	5,7365	5,7500	0,0000
1,9956	2,0361	0,0008	6,8149	6,7555	0,0005
2,4811	2,5140	0,0004	3,7894	3,7630	0,0002
3,0488	3,0682	0,0001	3,7476	3,7581	0,0000
3,6964	3,6923	0,0000	4,7218	4,7348	0,0000
4,4070	4,3704	0,0003	5,8891	5,8300	0,0006
5,2180	5,1236	0,0017	7,0229	6,9576	0,0006
2,1517	2,1833	0,0005	4,5503	4,5525	0,0000
2,1213	2,1798	0,0016	5,7374	5,7693	0,0002
2,7239	2,7418	0,0001	7,0193	6,8208	0,0058
$\Sigma \chi^2$					0,0815

Figura 46 – Dados numéricos e experimentais usados na modelagem ELV da EDE de PR-WS na Figura 38 da subseção 5.3.2 ( $\chi^2_{0,05;51}=67,5$ ).

$P_{\text{cal.}}$ [MPa]	$P_{\text{Exp.}}$ [MPa]	$\chi^2$	$P_{\text{cal.}}$ [MPa]	$P_{\text{Exp.}}$ [MPa]	$\chi^2$
0,6012	0,6018	0,0000	3,3172	3,3634	0,0006
0,8056	0,8063	0,0000	4,0192	4,0644	0,0005
1,0559	1,0568	0,0000	4,7907	4,8325	0,0004
1,3691	1,3702	0,0000	5,6242	5,6588	0,0002
1,7379	1,7392	0,0000	6,4480	6,5395	0,0013
2,1787	2,1803	0,0000	2,4478	2,4871	0,0006
2,6996	2,7015	0,0000	2,4406	2,4798	0,0006
1,0772	1,0980	0,0004	3,0623	3,1030	0,0005
1,0761	1,0968	0,0004	3,7532	3,7940	0,0004
1,3872	1,4068	0,0003	4,5649	4,6036	0,0003
1,7586	1,7759	0,0002	5,4129	5,4464	0,0002
2,1803	2,1940	0,0001	6,3012	6,3217	0,0001
2,6751	2,6836	0,0000	3,0893	3,1145	0,0002
3,2429	3,2446	0,0000	3,0837	3,1088	0,0002
3,8818	3,8749	0,0000	3,8639	3,8892	0,0002
1,5737	1,6148	0,0010	4,7548	4,7786	0,0001
1,5722	1,6133	0,0010	5,7316	5,7500	0,0001
1,9935	2,0361	0,0009	6,7546	6,7555	0,0000
2,4712	2,5140	0,0007	3,7496	3,7630	0,0000
3,0265	3,0682	0,0006	3,7447	3,7581	0,0000
3,6533	3,6923	0,0004	4,7208	4,7348	0,0000
4,3361	4,3704	0,0003	5,8170	5,8300	0,0000
5,0963	5,1236	0,0001	6,9549	6,9576	0,0000
2,1397	2,1833	0,0009	4,5494	4,5525	0,0000
2,1362	2,1798	0,0009	5,7657	5,7693	0,0000
2,6962	2,7418	0,0008	6,8208	6,8208	0,0000
$\Sigma \chi^2$					0,0157



## C POLINÔMIOS DE AJUSTE DA PRESSÃO DE BOLHA

Com relação à temperatura, o polinômio da pressão de bolha para uma  $\bar{x}_{CO_2}=0,15$  é dado por:

$$P_{BP}(T) = 1x10^{-6}T^3 + 0,0002T^2 + 0,0222T + 0,7726 \quad (C.1)$$

para uma  $\bar{x}_{CO_2}=0,3001$  o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(T) = 5x10^{-7}T^3 + 0,0003T^2 + 0,0301T + 1,1534 \quad (C.2)$$

para uma  $\bar{x}_{CO_2}=0,4602$  o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(T) = -8x10^{-7}T^3 + 0,0005T^2 + 0,0378T + 1,6163 \quad (C.3)$$

para uma  $\bar{x}_{CO_2}=0,5406$  o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(T) = -8x10^{-7}T^3 + 0,0005T^2 + 0,0444T + 1,8484 \quad (C.4)$$

para uma  $\bar{x}_{CO_2}=0,7$  o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(T) = -8x10^{-6}T^3 + 0,0007T^2 + 0,0562T + 2,3694 \quad (C.5)$$

para uma  $\bar{x}_{CO_2}=0,85$  o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(T) = 0,0007T^2 + 0,0747T + 2,8772 \quad (C.6)$$

Com relação à composição, o polinômio da pressão de bolha para uma  $T= 10^\circ\text{C}$  é dado por:

$$P_{BP}(C) = 0,4473C^3 + 0,7131C^2 + 2,7292C + 0,5926 \quad (C.7)$$

para uma  $T= 20^\circ\text{C}$ , o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(C) = 1,2469C^3 + 0,0254C^2 + 3,6559C + 0,7637 \quad (C.8)$$

para uma  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(C) = 1,4828C^3 + 0,3767C^2 + 4,137C + 1,0411 \quad (\text{C.9})$$

para uma  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(C) = 1,1468C^3 + 1,2307C^2 + 4,6507C + 1,3539 \quad (\text{C.10})$$

para uma  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(C) = 3,2821C^2 + 4,661C + 1,7996 \quad (\text{C.11})$$

para uma  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o polinômio da pressão de bolha é:

$$P_{BP}(C) = -1,6472C^3 + 4,7894C^2 + 5,2449C + 2,2279 \quad (\text{C.12})$$