

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES  
TERMOFÍSICAS DE MISTURAS DE ÓLEOS  
LUBRIFICANTES E FLUIDOS REFRIGERANTES  
NATURAIS**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica

**Moisés A. Marcelino Neto**

Florianópolis, outubro de 2006

# **CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE MISTURAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES E FLUIDOS REFRIGERANTES NATURAIS**

**Moisés A. Marcelino Neto**

**Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de**

**“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA ”**

**e aprovada na sua forma final pelo**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**

---

**Prof. Jader Riso Barbosa Junior, Ph.D.**

**ORIENTADOR**

---

**Prof. Fernando Cabral, Ph.D.**

**COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Alvaro Toubes Prata, Ph.D.**

**PRESIDENTE**

---

**Prof. Amir Antônio Martins Oliveira Jr., Ph.D.**

---

**Prof<sup>a</sup>. Sandra Regina Salvador Ferreira, D. Sc.**

*“Cabe ao homem formular projetos em seu coração,  
mas do Senhor vem a resposta.”*

*Pr 16,1*

*A meus pais, João e Marineuza.*

# AGRADECIMENTOS

*A Deus, Pai Todo Poderoso, pelo Dom da Vida e pela companhia nos momentos que mais necessitei.*

*Aos meus pais, irmãos e demais familiares que me apoiaram em todas as minhas decisões.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, a todos os professores, alunos e colaboradores que sempre me ajudaram.*

*Ao Professor Jader, pela sua grande orientação, paciência e amizade.*

*Aos professores Deschamps, Jader, Melo e Prata pela acolhida junto à Universidade Federal de Santa Catarina.*

*A todos os amigos de turma da pós-graduação e do POLO, em especial ao Alberto, Evandro, Kremer, Chieh, Boss, Rafael, Janilson, Alessandro e Hormando por todos os momentos, angústias, alegrias e conhecimentos compartilhados.*

*Aos amigos de casa: Clídio, Aquiles, Rafael, Marcos, e em especial à Dona Leni, pela acolhida até os dias de hoje.*

*Aos técnicos Fabiano Vambommel e Alexandre Pereira.*

*À Embraco SA, parceira nesse projeto, pelo apoio técnico e financeiro, nas pessoas do Engenheiro Gustavo Weber e da Química Rosângela Machado.*

*À CAPES, FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.*

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>SIMBOLOGIA.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XVI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO.....	27
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	28
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>30</b>
2.1 EXPERIMENTOS.....	30
2.2 MODELOS.....	43
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>54</b>
3.1 EXPERIMENTOS.....	54
3.1.1 Materiais e Métodos.....	54
3.2 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL.....	64
3.2.1 Análise de Incertezas.....	67
<b>4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>70</b>
4.1 O CRITÉRIO DE EQUILÍBRO DE FASES.....	70
4.2 DETERMINAÇÃO DAS FUGACIDADES PARA DIFERENTES MODELOS DE FLUIDOS.....	73
4.3 A ABORDAGEM $\phi\phi$ PARA O EQUILÍBRO DE FASES.....	76
4.4 A ABORDAGEM $Y\phi$ PARA O EQUILÍBRO DE FASES.....	78
4.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE MISTURAS REAIS.....	83
4.6 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS.....	84
4.7 IMPLEMENTAÇÃO DOS MODELOS.....	87
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>92</b>
5.1 EQUILÍBRO DE FASES.....	92

5.1.1 Mistura R-600a / POE ISO 7 .....	92
5.1.2 Mistura R-744 / POE ISO 56 .....	108
5.1.3 Mistura R-744 / AB ISO 32 .....	117
5.2 DENSIDADE DA MISTURA LÍQUIDA .....	123
5.2.1 Mistura R-600a / POE ISO 7 .....	123
5.2.2 Mistura R-744 / POE ISO 56 .....	128
5.2.3 Mistura R-744 / AB ISO 32 .....	133
5.3 VISCOSIDADE DA MISTURA LÍQUIDA .....	138
5.3.1 Mistura R-600a / POE ISO 7 .....	138
<b>6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>145</b>
6.1 CONCLUSÕES .....	145
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	147
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>148</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>155</b>
APÊNDICE 1 .....	155
EQUIPAMENTOS DA BANCADA DE BAIXAS PRESSÕES .....	155
APÊNDICE 2 .....	156
EQUIPAMENTOS DA BANCADA DE ALTAS PRESSÕES .....	156
APÊNDICE 3 .....	157
DADOS EXPERIMENTAIS .....	157

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Formação natural de ozônio na estratosfera.....	20
Figura 1.2 Destruição das moléculas de ozônio na estratosfera pelos CFC's.....	21
Figura 1.3 Diagrama esquemático de um sistema de refrigeração por compressão de vapor. .....	24
Figura 2.1 Diagrama pressão-solubilidade da mistura R-744 e POE (Hauk e Weidner, 2000). .....	35
Figura 2.2 Solubilidade em fração molar de R-744 em compostos pentaeritritol ésters e em lubrificante POE 32 comercial a 10°C (Bobbo et al., 2005).....	39
Figura 2.3 Densidade da fase líquida em função da pressão a 377,6 K (Tsuji et al., 2005). 40	
Figura 2.4 Pressão de equilíbrio versus composição para o sistema R-134a + Icematic SW32, variação (1) do modelo de Flory Huggins (Tesser et al., 1999).....	47
Figura 2.5 Pressão experimental versus pressão calculada pela variação (3) (Tesser et al., 1999). .....	47
Figura 3.1 Esquema da Bancada de Propriedades Termofísicas. (1) banho termostático, (2) reservatório de equilíbrio, (3) viscosímetro, (4) transdutor de vazão e densidade, (5) bomba de engrenagens, (6) tanque de água, (7) cilindro de amostragem, (8) condicionador de sinais, (9) sistema de aquisição e tratamento de sinais, (T) termopar, (P) transdutor de pressão, (VS) válvula de serviço.....	55
Figura 3.2 Bancada de Propriedades Termofísicas para pressões de até 15 bar.....	56
Figura 3.3 Interface do ambiente gerado em Labview para aquisição e tratamento dos dados experimentais. ....	56
Figura 3.4 Interface do ambiente em Labview para monitoração experimental da pressão. 57	
Figura 3.5 Viscosímetro em miniatura SPC-571 CAS.....	58
Figura 3.6 Viscosímetro em miniatura SPC-571 CAS.....	58
Figura 3.7 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para medição de solubilidade. (1) balança digital de precisão, (2) estrutura de acrílico e alumínio, (3) cilindro de amostragem da bancada, (4) quitasato. ....	59
Figura 3.8 Aparato experimental utilizado para medição de solubilidade a baixas pressões. .....	60
Figura 3.9 Bancada de Propriedades Termofísicas para pressões de até 125 bar.....	61
Figura 3.10 Vista superior do reservatório de equilíbrio. ....	62
Figura 3.11 Aparato experimental para medir solubilidade (até 125 bar). ....	62
Figura 3.12 Pressão de saturação do R-134a obtida na bancada de baixas pressões. ....	64
Figura 3.13 Densidade do óleo POE ISO 10 obtida na bancada de baixas pressões. ....	65
Figura 3.14 Viscosidade absoluta do óleo POE ISO 10 obtida na bancada de baixas pressões. ....	65

Figura 3.15 Pressão de vapor do R-744 obtida na bancada altas pressões. ....	66
Figura 3.16 Densidade do R-744 obtida na bancada de altas pressões.....	66
Figura 4.1 Diagrama esquemático dos diferentes modelos de fluidos (Elliot et Lira, 1999). ....	74
Figura 4.2 Modelo molecular de Eyring para viscosidade de um líquido (Tabor, 1991). ....	85
Figura 4.3 Fluxograma de cálculo da pressão de ponto de bolha: abordagem $\phi\phi$ .....	89
Figura 4.4 Fluxograma de cálculo da pressão de ponto de bolha: abordagem $\gamma\phi$ .....	91
Figura 5.1 Pressão de ponto de bolha em função da fração mássica e da temperatura (R-600a/POE ISO 7).....	92
Figura 5.2 Pressão de ponto de bolha em função da fração molar e da temperatura. (a) 60°C, (b) 50°C, (c) 40°C, (d) 30°C, (e) 20°C, (f) 10°C (R-600a/POE ISO 7).....	94
Figura 5.3 Coeficiente de fugacidade do vapor de R-600a em função da fração molar a diferentes temperaturas (R-600a/POE ISO 7). ....	95
Figura 5.4 Fator de Poynting do R-600a em função da fração molar na fase líquida e da temperatura (R-600a/ POE ISO 7).....	95
Figura 5.5 Atividade do refrigerante na mistura R-600a/POE ISO 7.....	97
Figura 5.6 ELV experimental e lei de Raoult (R-600a/POE ISO 7). ....	97
Figura 5.7 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pela lei de Raoult ..... (R-600a/POE ISO 7).....	98
Figura 5.8 ELV experimental e o modelo de Redlich-Kister de 1ª ordem (R-600a/POE ISO 7).....	98
Figura 5.9 Pressão de ponto de bolha: experimental e prevista pelo modelo de Redlich-Kister (R-600a/POE ISO 7).....	99
Figura 5.10 ELV experimental e o modelo de Wilson (1964) (R-600a/POE ISO 7).....	100
Figura 5.11 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculado pelo modelo de Wilson (1964) (R-600a/POE ISO 7).....	100
Figura 5.12 ELV experimental e o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) (R-600a/POE ISO 7).....	101
Figura 5.13 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) (R-600a/POE ISO 7).....	101
Figura 5.14 ELV experimental e o modelo de Heil e Prausnitz (1966) (R-600a/POE ISO 7). ....	102
Figura 5.15 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Heil e Prausnitz (1966) (R-600a/POE ISO 7).....	102
Figura 5.16 ELV experimental e o modelo de Flory-Huggins com $\chi$ constante (R-600a/POE ISO 7).....	103
Figura 5.17 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Flory-Huggins com $\chi$ constante. ....	103

Figura 5.18 ELV experimental e o modelo de Flory-Huggins (variação 1) (R-600a/POE ISO 7).....	104
Figura 5.19 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Flory-Huggins (variação 1) (R-600a/POE ISO 7).....	105
Figura 5.20 ELV experimental e o modelo de Flory-Huggins (variação 2) (R-600a/POE ISO 7).....	105
Figura 5.21 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Flory-Huggins (variação 2) (R-600a/POE ISO 7).....	106
Figura 5.22 ELV experimental e a equação de estado de Peng-Robinson (1976) (R-600a/POE ISO 7).....	106
Figura 5.23 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pela equação de estado de Peng-Robinson (1976) (R-600a/POE ISO 7).....	107
Figura 5.24 Pressão de saturação em função da fração mássica (R-744/POE ISO 56)....	109
Figura 5.25 Pressão de saturação em função da composição molar (R-744 e POE ISO 56) . (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.....	111
Figura 5.26 Equilíbrio de Fases experimental e a lei de Raoult (R-744/POE ISO 56).....	112
Figura 5.27 Coeficiente de fugacidade do R-744 em função da fração molar a diferentes temperaturas (R-744/POE ISO 56).....	113
Figura 5.28 Fator de Poynting em função da fração molar na fase líquida (R-744/POE ISO 56).....	113
Figura 5.29 Atividade do refrigerante na mistura R-744 e POE ISO 56.....	114
Figura 5.30 Pressão de saturação experimental da mistura R-744/POE ISO 56 e o modelo empírico (Jeng et al., 2001).....	116
Figura 5.31 Pressão de saturação da mistura R-744/POE ISO 56: experimental e calculada pelo modelo empírico (Jeng et al., 2001).....	116
Figura 5.32 Pressão de saturação em função da fração mássica (R-744 e AB ISO 32)....	117
Figura 5.33 Solubilidade mássica de R-744 nos óleos tipo AB e POE.....	118
Figura 5.34 Pressão de saturação em função da composição molar (R-744 e AB ISO 32). (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.....	119
Figura 5.35 Equilíbrio de Fases experimental e a lei de Raoult (R-744/AB ISO 32).....	120
Figura 5.36 Coeficiente de fugacidade do R-744 em função da fração molar a diferentes temperaturas (R-744/AB ISO 32).....	120
Figura 5.37 Atividade do refrigerante na mistura R-744 e AB ISO 32.....	121
Figura 5.38 Pressão de saturação experimental da mistura R-744/AB ISO 32 e o modelo empírico (Jeng et al., 2001).....	122
Figura 5.39 Pressão de saturação da mistura R-744/AB ISO 32: experimental e calculado pelo modelo empírico (Jeng et al., 2001).....	122
Figura 5.40 Densidade experimental da mistura R-600a/POE ISO 7. (a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C.....	124

Figura 5.41 Densidade experimental e previsões com o modelo ideal (R-600a/POE ISO 7). .....	125
Figura 5.42 Densidade experimental e o modelo com volume molar em excesso representado pela expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem (R-600a/POE ISO 7). .....	126
Figura 5.43 Volume em excesso experimental e o correlacionado com a expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem (R-600a/POE ISO 7). .....	127
Figura 5.44 Densidade experimental e a equação de estado de Peng e Robinson (1976) com e sem translação no volume molar (R-600a/POE ISO 7). .....	128
Figura 5.45 Densidade experimental em função da fração mássica e da temperatura (R-744/POE ISO 56) (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C. .....	129
Figura 5.46 Densidade em função da pressão de ponto de bolha (R-744/POE ISO 56). (a) 25°C, (b) 55°C. .....	130
Figura 5.47 Densidade experimental e o modelo ideal (R-744/POE ISO 56). .....	131
Figura 5.48 Volume em excesso experimental (R-744/POE ISO 56). (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C. .....	133
Figura 5.49 Densidade experimental da mistura R-744/AB ISO 32. (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C. .....	134
Figura 5.50 Densidade em função da pressão de ponto de bolha (R-744/AB ISO 32). (a) 25°C, (b) 55°C. .....	135
Figura 5.51 Densidade experimental e o modelo ideal (R-744/AB ISO 32). .....	136
Figura 5.52 Volume em excesso experimental (R-744/AB ISO 32). (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C. .....	137
Figura 5.53 Viscosidade dinâmica experimental. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C. .....	139
Figura 5.54 Viscosidade em função da pressão e da temperatura (R-600a/POE ISO 7)... .....	139
Figura 5.55 Viscosidade experimental versus modelo ideal (R-600a/POE ISO 7). (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C. .....	140
Figura 5.56 Energia de ativação para o escoamento em excesso. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C. .....	142
Figura 5.57 Comparação entre a viscosidade experimental da mistura R-600a/POE ISO 7 e a calculada pelo modelo de Grunberg e Nissan (1949) com um parâmetro de ajuste. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C. .....	143
Figura 5.58 Comparação entre a viscosidade experimental da mistura R-600a/POE ISO 7 e a calculada pelo modelo de Katti e Chaudri (1964) com um parâmetro de ajuste. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C. .....	144

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Aplicações dos fluidos refrigerantes utilizados atualmente. ....	23
Tabela 1.2 Faixas típicas de propriedades de óleos lubrificantes (Marsh e Kandil, 2002)....	27
Tabela 2.1 Resumo dos principais trabalhos experimentais aqui revisados.....	41
Tabela 2.2 (continuação). ....	42
Tabela 2.3 Resumo dos principais estudos de modelagem aqui revisados. ....	52
Tabela 2.4 (continuação). ....	53
Tabela 3.1 Propriedades termodinâmicas dos fluidos em estudo. ....	63
Tabela 5.1 Resumo dos modelos na correlação do ELV R-600a e POE ISO 7. ....	108
Tabela 5.2 Coeficientes empíricos da equação (5.10). ....	115
Tabela 5.3 Coeficientes empíricos da equação (5.10) para o para R-744 e AB ISO 32.....	121
Tabela 6.4 Equipamentos da bancada de baixas pressões. ....	155
Tabela 6.5 Equipamentos da bancada de altas pressões.....	156
Tabela 6.1 Dados experimentais da mistura de R-600a e POE ISO 7.....	157
Tabela 6.2 Dados experimentais da mistura de R-744 e POE ISO 56.....	159
Tabela 6.3 Dados experimentais da mistura de R-744 e AB ISO 32.....	161

# SIMBOLOGIA

Símbolo	Descrição	Unidade SI
<b>Romano</b>		
$a_i$	Atividade do componente $i$	-
$a(T)$	Parâmetro de atração molecular	$\text{J m}^3 \text{mol}^{-2}$
$b$	Parâmetro de repulsão molecular	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$B$	Parâmetro de ajuste na expansão de Redlich-Kister da energia de Gibbs em excesso	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
$c$	Correção para o volume molar	-
$c_{mix}$	Correção para o volume molar de misturas	-
$D$	Parâmetro de ajuste na expansão de Redlich-Kister da energia de ativação do escoamento em excesso	$\text{J kmol}^{-1}$
$h$	Constante de Planck [ $6,626 \times 10^{-34}$ ]	$\text{J s}$
$m_1$	Massa de refrigerante na amostra	$\text{kg}$
$m_2$	Massa de óleo na amostra	$\text{kg}$
$N_a$	Número de Avogrado [ $6,023 \times 10^{26}$ ]	$\text{kmol}^{-1}$
$n_i$	Número de mols do componente $i$	-
$f$	Fugacidade	$\text{Pa}$
$\hat{f}_i^k$	Fugacidade do componente $i$ na fase $k$	$\text{Pa}$
$f_i^0$	Fugacidade do componente $i$ em um estado padrão	$\text{Pa}$
$f_i$	Fugacidade do componente $i$ puro	$\text{Pa}$
$g_{ij}$	Energia de Gibbs de interação entre moléculas	$\text{J kmol}^{-1}$
$G$	Energia de Gibbs molar	$\text{J kmol}^{-1}$
$\underline{G}$	Energia de Gibbs total	$\text{J}$
$G^+$	Energia de ativação do escoamento	$\text{J kmol}^{-1}$
$G_{12}$	Parâmetro de ajuste (Grunberg e Nissan, 1949)	$\text{J kmol}^{-1}$
$H$	Entalpia molar	$\text{J kmol}^{-1}$
$k_{ij}$	Parâmetro de interação molecular na equação de estado de Peng-Robinson	-
$K_i$	Constante de equilíbrio	-
$M$	Massa Molecular	$\text{kg kmol}^{-1}$
$P$	Pressão	$\text{Pa}$

$Pe$	Fator de Poynting	-
$P_c$	Pressão crítica	Pa
$r$	Razão entre volumes molares	-
$R$	Constante universal dos gases [~8314,51]	J kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$S$	Entropia molar	J kmol <sup>-1</sup>
$T$	Temperatura	K, °C
$T_c$	Temperatura crítica	K, °C
$T_R$	Temperatura reduzida	-
$x_i$	Fração mássica (solubilidade) do componente $i$ no líquido	-
$\bar{x}_i$	Fração molar do componente $i$ no líquido	-
$\bar{x}_{ij}$	Fração molar do componente $i$ em volta do componente $j$ no líquido	-
$u$	Incerteza padrão	-
$U$	Energia interna molar	J kmol <sup>-1</sup>
$V$	Volume Molar	m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>
$V'$	Volume molar trasladado	m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>
$y_i$	Fração mássica (solubilidade) do componente $i$ no vapor	-
$\bar{y}_i$	Fração molar do componente $i$ no vapor	-
$Z$	Fator de Compressibilidade	-
<b>Grego</b>		
$\alpha$	Parâmetro de não-aleatoriedade (NRTL)	-
$\chi$	Parâmetro de Flory	-
$\varepsilon$	Barreira energética para o escoamento viscoso	J kmol <sup>-1</sup>
$\Phi$	Coefficiente de fugacidade	-
$\gamma$	Coefficiente de atividade	-
$\eta$	Viscosidade dinâmica	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\eta_m$	Viscosidade dinâmica da mistura	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\lambda_{ij}$	Parâmetro de interação nos modelos de composição local	-
$A_{ij}$	Parâmetro binário (equação de Wilson)	-
$\mu_i$	Potencial químico do componente $i$	J
$\Theta$	Fração volumétrica	-

$\rho$	Densidade	$\text{kg m}^{-3}$
$\omega$	Fator acêntrico	-
$\tau_{ij}$	Parâmetro binário (modelo NRTL)	-
$\tau$	Tensão cisalhante	$\text{N m}^{-2}$
$\Omega_{ij}$	Fator de ponderação	-
$\zeta_i$	Coefficientes empíricos do modelo de Jeng et al. (2001)	-

### Índices superiores

$0$	Estado padrão
$E$	Propriedade em excesso
$g^i$	Gás ideal
$id$	Ideal
$k$	Fase $k$
$L$	Líquido
$sat$	Saturação
$V$	Vapor

### Índices inferiores

$cal$	Calculado
$exp$	Experimental
$i$	componente $i$
$j$	componente $j$
$m$	Mistura
$n_i$	Número de mols do componente $i$
$P$	Pressão
$puro$	Substância puro
$T$	Temperatura

## LISTA DE ABREVIATURAS

AB	Óleo lubrificante alquil benzeno
MN	Óleo lubrificante mineral naftênico
MP	Óleo lubrificante mineral naftênico
PAG	Óleo lubrificante polialquilenoglicol
PAO	Óleo lubrificante polialfa oleofina
PFPE	Óleo lubrificante perfluor polieter
POE	Óleo lubrificante poliol éster
R-12	Diclorodifluormetano
R-13	Clorotrifluormetano
R-22	Monoclorodifluormetano
R-32	Difluormetano
R-123	Diclorotrifluormetano
R-125	Pentafluoretano
R-134a	Tetrafluoretano
R-143a	Trifluoretano
R-290	Propano
R-404A	R-125/R-143a/R-134a (44/52/4 - % massa)
R-407A	R-32/R-125/R-134a (20/52/28 - % massa)
R-407B	R-32/R-125/R-134a (10/70/20 - % massa)
R-407C	R-32/R-125/R-134a (23/25/52 - % massa)
R-410A	R-32/R-125 (50/50 - % massa)
R-410B	R-32/R-125 (45/55 - % massa)
R-507	R-125/R-143a (50/50 - % massa)
R-600	Butano
R-600a	Isobutano
R-717	Amônia
R-744	Dióxido de Carbono
R-1150	Etileno
TEG	Óleo lubrificante tetraetileno glicol

# RESUMO

A eliminação do uso dos refrigerantes halogenados, em função dos prejuízos que causam à camada de ozônio e de sua contribuição para o aquecimento global, deu início a uma nova era na refrigeração, na qual o desempenho ambiental dos fluidos refrigerantes passou a ter importância fundamental.

Fluidos refrigerantes naturais, mais notadamente o R-600a (isobutano) e o R-744 (dióxido de carbono), são candidatos em potencial para substituírem os refrigerantes que agredem ao meio ambiente.

A identificação e a caracterização termofísica de óleos lubrificantes para sistemas de refrigeração que operam com fluidos refrigerantes naturais têm sido alvo de alguns estudos. No entanto, ainda existe na literatura uma lacuna no que diz respeito ao conhecimento de propriedades termofísicas de refrigerantes naturais combinados com óleos sintéticos, como os óleos poliol éster (POE) e alquil benzeno (AB).

O presente trabalho tem por objetivo determinar experimentalmente a solubilidade, a viscosidade e a densidade de misturas de R-744 e dois óleos sintéticos (POE ISO 56 e AB ISO 32) para pressões de 5 a 120 bar e temperaturas de 12 a 75°C. Uma mistura de R-600a e um óleo poliol éster (POE ISO 7) para pressões de 1 a 10 bar e temperaturas de 10 a 60°C também foi investigada. Em todas as misturas, a solubilidade foi determinada por meio de uma análise gravimétrica e a densidade da mistura líquida foi obtida com um transdutor de vazão em massa de Efeito Coriolis. A viscosidade, determinada somente para a mistura R-600a/POE ISO 7, foi medida com um viscosímetro comercial de pistão oscilante.

Os dados experimentais de solubilidade e densidade foram analisados e correlacionados à luz de modelos termodinâmicos, como modelos de propriedades em excesso e a equação de estado de Peng e Robinson (1976). A viscosidade foi correlacionada através de modelos baseados na Teoria de Eyring (Glasstone et al., 1941) para a Energia de Ativação para o Escoamento em Excesso.

Relações empíricas foram propostas para casos onde as propriedades críticas e massa molecular dos óleos não eram conhecidas. De uma maneira geral, a mistura R-600a/POE ISO 7 apresentou um comportamento próximo da idealidade para as condições investigadas. Em contrapartida, desvios significativos do comportamento ideal foram observados para as misturas de R-744 e óleos POE e AB.

# ABSTRACT

Phase-out of halocarbons refrigerants due to their contribution to ozone layer depletion and global warming gave rise to a new era in refrigeration. Nowadays, in addition to aspects related to the performance in the thermodynamic cycle, refrigerants must also be safe and environmental-friendly. Because of their unique characteristics, natural refrigerants such as R-600a (isobutane) and R-744 (carbon dioxide), are powerful candidates for substitution of CFC, HCFC and HFC refrigerants.

Thermodynamics of refrigerants and lubricant mixtures is currently a very active research field. However, despite the number of experimental data and advanced models available in the open literature, there is still a dearth of specific studies regarding the combination of natural refrigerants with synthetic oils such as polyol ester (POE) and alkylbenzene (AB).

In the present work, thermophysical properties (solubility, viscosity and density) of R-744 with two synthetic oils (POE ISO 56 and AB ISO 32) were determined experimentally at pressures and temperatures ranging from 5 to 120 bar and 12 to 75°C, respectively. A mixture of R-600a and a polyol ester (POE ISO 7) at pressures from 1 to 10 bar and temperatures from 10 to 60°C was also investigated. For all mixtures, the solubility was determined through a gravimetric analysis and the liquid density was measured using a Coriolis Effect mass flow transducer. Mixture viscosity was determined only for the R-600a/POE ISO 7 system using a commercial oscillating piston viscometer.

The experimental data were analyzed and correlated in the light of thermodynamic models, such as excess properties and the Peng and Robinson (1976) equation of state. Viscosity was correlated using the Eyring Theory (Glasstone et al., 1941) for the Excess Energy of Activation for Viscous Flow.

Empirical relationships were proposed when critical properties and molecular masses of the lubricants were not available. In general, the behaviour of the R-600a/POE mixture was close to that of an ideal solution under the conditions of the present study. On the other hand, significant departures from ideality were observed for R-744/POE and R-744/AB mixtures.

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das inúmeras tecnologias de refrigeração existentes nos dias de hoje tornou-se essencial para a manutenção de uma gama de setores da vida moderna como conforto térmico, medicina e saúde, conservação de alimentos e resfriamento de componentes eletrônicos.

Os sistemas de refrigeração por compressão mecânica de vapores fundamentam-se na capacidade das substâncias absorverem grande quantidade de calor quando passam do estado líquido para o vapor (entalpia de vaporização). Os fluidos refrigerantes empregados nesses sistemas têm a característica de transportarem energia térmica a uma baixa temperatura.

No início da história da refrigeração, em meados do século XIX, os fluidos refrigerantes mais utilizados eram a amônia (R-717), o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e o cloreto de metila (CH<sub>3</sub>Cl). A refrigeração era, então, um processo perigoso: explosivo, inflamável e tóxico! O dióxido de carbono (R-744) foi proposto pela primeira vez como fluido refrigerante por Alexander Twining, que o mencionou em sua patente britânica em 1850. Na literatura, observa-se que os sistemas de refrigeração com R-744 desenvolveram-se nos anos seguintes, atingindo um pico entre 1920 e 1930 (Vestergaard, 2003). O dióxido de carbono foi a escolha preferida da indústria naval porque não era tóxico nem inflamável, enquanto a amônia era mais comum em aplicações em terra firme. O R-744 caiu em desuso principalmente devido a problemas de natureza técnica. A contenção da alta pressão desse refrigerante foi dificultada pela tecnologia de selagem disponível na época. Além disso, a chegada ao mercado dos novos refrigerantes halogenados foi decisiva para quase que a total extinção de seu uso.

Em 1930, Thomas Midgley apresentou à Sociedade Americana de Química o primeiro fluido halogenado, o CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, também conhecido como R-12. Inspirando o vapor do refrigerante e expirando-o contra a chama de uma vela, ele provou ao mundo que havia encontrado um fluido refrigerante “seguro”. A partir dessa década, os clorofluorcarbonos (CFC's) substituíram os antigos refrigerantes na maioria das aplicações (Midgley, 1937). Embora o principal argumento em favor dos CFC's fosse a segurança, comparado com

fluidos como amônia e dióxido de enxofre, o dióxido de carbono também foi substituído no decorrer dessa transição. Os problemas de natureza técnica citados anteriormente, sua baixa eficiência termodinâmica e a agressividade com que os CFC's chegaram ao mercado fizeram com que a utilização do R-744 como fluido refrigerante fosse praticamente extinta.

Durante várias décadas, os CFC's foram os principais fluidos refrigerantes utilizados em sistemas de refrigeração de pequeno e médio porte. Acreditava-se, então, que se tratavam de fluidos refrigerantes inofensivos à natureza. Até que em 1974, Sherwood e Molina comprovaram que as moléculas desse gás se decompõem na alta atmosfera, liberando átomos de cloro que destroem as moléculas de ozônio que protegem nosso planeta dos nocivos raios ultravioleta.

Na atmosfera, a presença da radiação ultravioleta desencadeia um processo natural que leva à contínua formação e fragmentação do ozônio, como ilustrado na Figura 1.1.

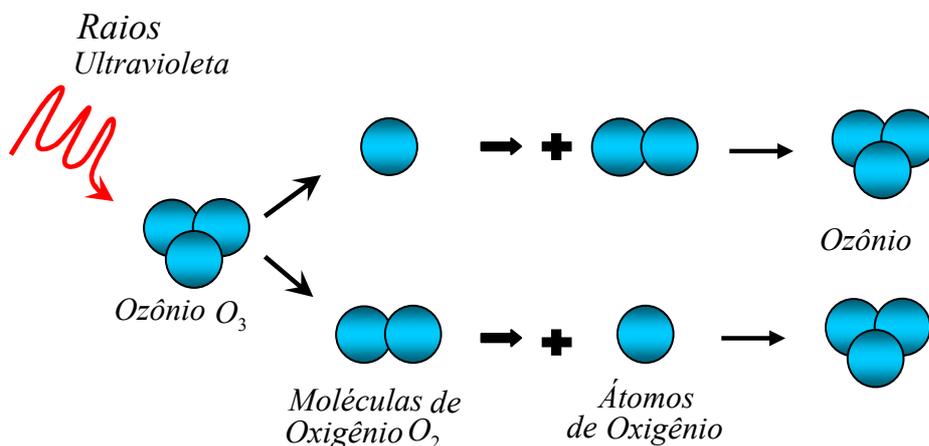


Figura 1.1 Formação natural de ozônio na estratosfera.

A instabilidade das moléculas de CFC na estratosfera é danosa ao processo natural de formação do ozônio. Quando um desses gases (por exemplo, o CFC<sub>3</sub>) se fragmenta, um átomo de cloro é liberado e reage com o ozônio. O resultado é a formação de uma molécula de oxigênio e outra de monóxido de cloro. Após uma série de reações, um outro átomo de cloro será liberado e voltará a novamente promover a destruição do ozônio, conforme mostra a Figura 1.2.

Em 1987, com o intuito de proteger a camada de ozônio, governos de 46 países assinaram o Protocolo de Montreal, que previa uma redução de 50% na produção e consumo de CFC's até o ano 2000. Nos anos seguintes, o protocolo foi revisado algumas vezes e, além de compreender a total extinção do uso dos CFC's a curto prazo, também

incluiu a extinção do uso dos hidroclorofluorcarbonos (HCFC's). No Brasil, foi criado o PBCO (Programa Brasileiro de Eliminação de Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio) que tem como uma de suas metas a total extinção do uso dos CFC's até 2007.

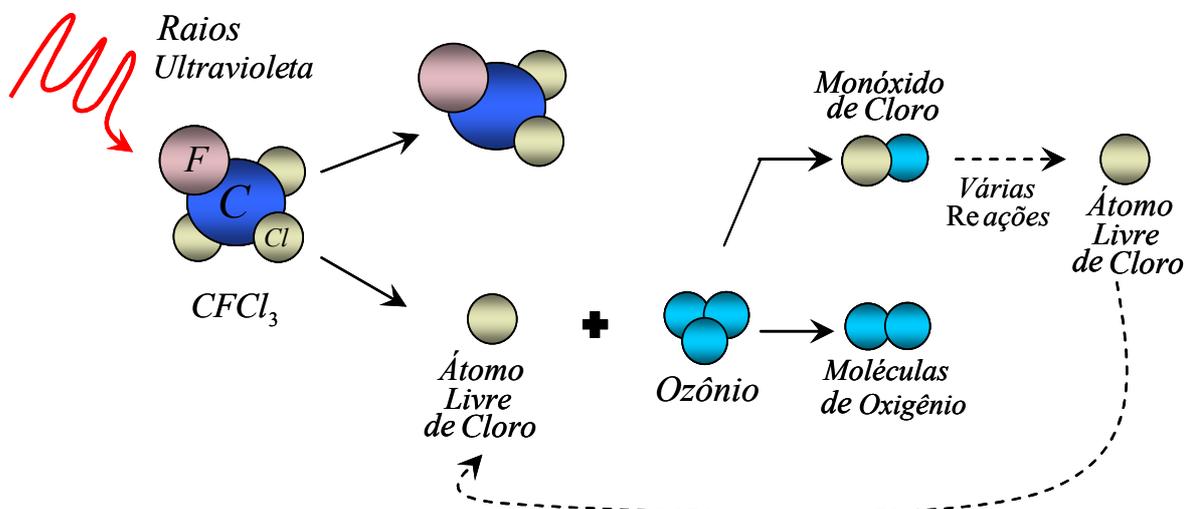


Figura 1.2 Destruição das moléculas de ozônio na estratosfera pelos CFC's.

No cenário mundial da indústria de refrigeração, se iniciou então, uma verdadeira busca por substâncias que não contribuíssem ou que, pelo menos contribuíssem em menor grau para a depleção da camada de ozônio. Neste momento, entraram em cena os fluidos refrigerantes mais difundidos e utilizados atualmente, os hidrofluorcarbonos (HFC's).

Os HFC's foram sintetizados na mesma época que os CFC's, mas somente com a recente crise envolvendo a destruição da camada de ozônio eles foram redescobertos. Ironicamente, o mesmo fato pelo qual eles não foram selecionados anteriormente foi o motivo da sua escolha para a substituição aos clorofluorcarbonos, a estabilidade química.

A estabilidade química é uma qualidade fundamental para qualquer fluido refrigerante. Em 1936, Midgley comprovou que os CFC's são mais estáveis quimicamente que os HFC's. Foi exatamente por esse motivo que Midgley e seus colaboradores preferiram os CFC's aos HFC's. Os clorofluorcarbonos, que são altamente estáveis, atingem a estratosfera onde a concentração de ozônio é máxima e sob a ação dos raios ultravioleta liberam seus átomos de cloro que reagem com as moléculas de ozônio. Os hidrofluorcarbonos se decompõem antes de atingirem a estratosfera, e por isso possuem ODP (Potencial de Depleção de Ozônio) zero.

Ao longo dos últimos anos, a comunidade científica vem acompanhando o aumento da temperatura terrestre. Acredita-se que este aquecimento global seja devido ao uso de

combustíveis fósseis e outros processos industriais, que levam à acumulação na atmosfera de gases que contribuem para o Efeito Estufa, tais como o dióxido de carbono, o metano, os CFC's e os HFC's, entre outros.

Há muito se conhece a capacidade do dióxido de carbono em reter na atmosfera a radiação infravermelha emitida pelo nosso planeta, estabilizando assim a temperatura terrestre por meio do Efeito Estufa. Entretanto, desde a Revolução Industrial, enormes quantidades de gases vêm sendo emitidas na atmosfera. A grande preocupação atual é se os elevados índices de dióxido de carbono na atmosfera que têm sido medidos desde o século passado, podem provocar um aumento da temperatura na Terra suficiente para trazer graves conseqüências em escala global, pondo em risco a sobrevivência dos seus habitantes.

Em 1997, 141 nações assinaram o Protocolo de Kyoto, que visa reduzir as emissões de gases que contribuem para o Efeito Estufa. Segundo o mesmo, as nações industrializadas comprometem-se a reduzir as emissões de alguns gases em 5,2% com base nos níveis de emissão de 1990, entre 2008 e 2012. Dentre os gases controlados, estão os HFC's, o dióxido de carbono e o metano. Os CFC's e os HCFC's não são cobertos por esse protocolo visto que já são contemplados pelo Protocolo de Montreal.

O apelo ecológico por substâncias menos impactantes ao meio ambiente trouxe de volta substâncias deixadas de lado no passado em detrimento dos refrigerantes sintéticos. Dentre elas destacam-se o dióxido de carbono (R-744) e os hidrocarbonetos leves, ambos considerados, junto com a água e a amônia, refrigerantes naturais.

Em 1992, o foco retornou às vantagens oferecidas pelo uso do R-744 (Lorentz e Pettersen, 1992). Seu Potencial de Depleção de Ozônio (ODP) é zero e, como ele próprio é o gás de referência para a determinação do Potencial de Aquecimento Global (GWP), seu GWP por definição é igual a um. O GWP dos HFC's varia entre 1300 a 3800. Assim, o R-744 representa uma solução promissora em algumas aplicações.

Além do ressurgimento do R-744, o uso dos hidrocarbonetos em sistemas de refrigeração também vem ganhando força nas últimas décadas. Os hidrocarbonetos (HC's) são substâncias ambientalmente benignas com propriedades termodinâmicas favoráveis para utilização como fluidos refrigerantes. Devido à inflamabilidade dos HC's, os CFC's tomaram sua posição em aplicações domésticas e comerciais por volta de 1930. Recentemente, o alto GWP dos HFC's, substitutos dos CFC's, levaram a um renascimento dos hidrocarbonetos. O R-600a (isobutano) é o hidrocarboneto mais usado na indústria de refrigeração. Ele se torna atrativo devido seu ODP zero, GWP baixo, baixo custo e desempenho termodinâmico comparável aos HFC's. No entanto, tem o inconveniente de ser

inflamável quando misturado em 2 a 10% em volume em ar. O isobutano representa uma alternativa viável aos HFC's para aplicações onde pode ser usado com segurança, ou seja, quando a carga do sistema é pequena e quando possíveis vazamentos são efetivamente diluídos para evitar concentrações elevadas. A Tabela 1.1 apresenta os principais fluidos refrigerantes utilizados atualmente em diversas aplicações.

Tabela 1.1 Aplicações dos fluidos refrigerantes utilizados atualmente.

Aplicação	Descrição	Refrigerantes Tipicamente Usados
Refrigeração Doméstica	Aparelhos domésticos usados na conservação de alimentos.	R-600a, R-134a
Refrigeração Comercial	Exposição e manutenção de alimentos frescos e congelados em unidades comerciais.	R-134a, R-404A, R-507, R-407A, R-407B, R-410A
Conforto Térmico	Sistemas de condicionamento de ar em residências e estabelecimentos comerciais	R-22, R-134a, R-123, R-410B, R-410A, R-407C
Processamento e armazenamento de alimentos	Equipamentos usados para conservar, processar e armazenar alimentos de sua fonte ao ponto de distribuição em grande escala.	R-134a, R-407C, R-410A, R-507, R-717, R-290, R-744
Refrigeração Industrial	Grandes equipamentos, tipicamente de 25 kW a 30 MW, usados em plantas de processos industriais.	R-134a, R-407A, R-507, R-717, R-290, R-744
Refrigeração durante o transporte	Equipamentos para conservação de gêneros alimentícios primários, alimentos em geral durante o transporte terrestre, aéreo, pluvial ou marinho.	R-134a, R-407C, R-410A
Resfriamento de Componentes Eletrônicos	Resfriamento de circuitos eletrônicos e outros componentes em grandes computadores servidores.	R-134a, R-404A, R-507
Refrigeração Médica	Necessidades relacionadas com a conservação de produtos médicos e farmacêuticos sensíveis à temperatura.	R-134a, R-404A, R-507
Refrigeração Criogênica	Tecnologia de produção e uso de temperaturas muito baixas.	R-1150

A história e o desenvolvimento dos fluidos refrigerantes se confundem com o próprio surgimento e o desenvolvimento dos ciclos de refrigeração por compressão mecânica. Um sistema que opera em um ciclo por compressão de vapor é formado basicamente por um evaporador, um compressor, um condensador e um dispositivo de expansão, conforme ilustra a Figura 1.3.

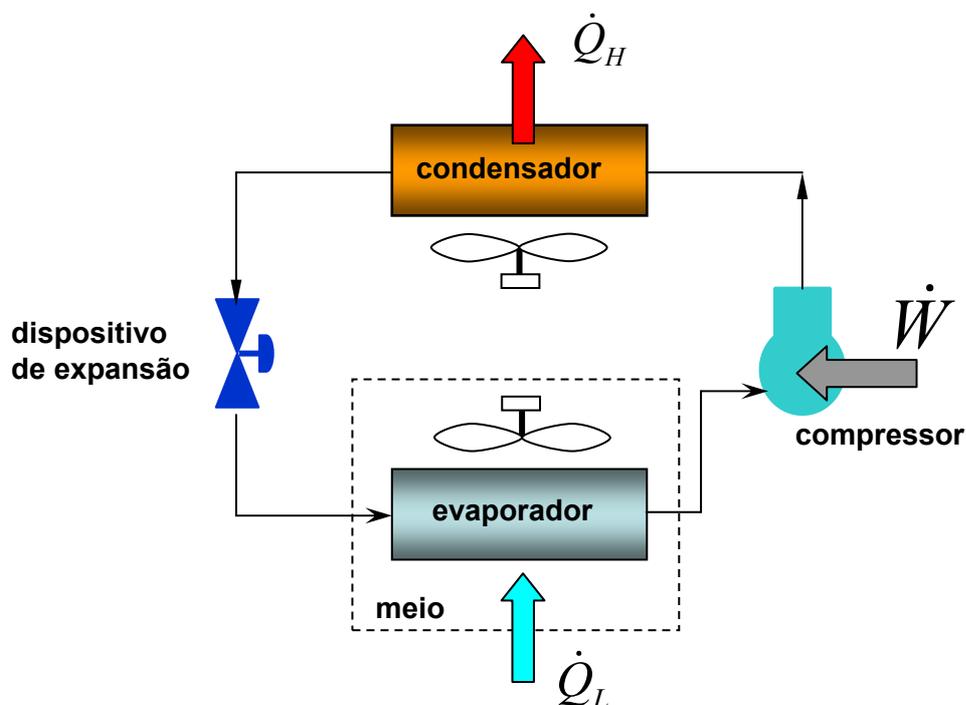


Figura 1.3 Diagrama esquemático de um sistema de refrigeração por compressão de vapor.

Durante o ciclo, o fluido refrigerante evapora, retirando calor do meio que se deseja resfriar. O compressor succiona o vapor gerado no evaporador, aumentando sua pressão e entregando-o ao condensador, onde o mesmo perde calor e se condensa. Para manter a diferença de pressão entre o condensador e o evaporador é utilizada uma restrição (dispositivo de expansão).

O compressor é o componente mais importante do ciclo de refrigeração, sendo responsável pela circulação do fluido refrigerante e pelo aumento de sua pressão e temperatura que permite a rejeição de calor no condensador. O compressor, por sua vez, necessita de óleo lubrificante para lubrificar suas partes móveis, vedar alguns contatos e se resfriar.

No ciclo de refrigeração por compressão de vapor, o fluido refrigerante entra em contato com o óleo lubrificante usado no compressor e uma certa quantidade de refrigerante pode se dissolver no óleo, surgindo assim, uma mistura líquida de óleo e fluido refrigerante

no compressor. Devido à sua baixa viscosidade, o refrigerante pode, quando dissolvido, diminuir substancialmente a viscosidade da mistura líquida resultando numa lubrificação deficiente e em possíveis falhas no compressor. Assim, é necessário conhecer tanto a viscosidade quanto o comportamento do equilíbrio de fases dessa mistura.

Dependendo da miscibilidade do fluido refrigerante com o óleo, mesmo com um eficiente separador de óleo instalado, parte do óleo lubrificante pode migrar do compressor para outras partes do sistema, como o evaporador, o condensador, o dispositivo de expansão e as canalizações. Portanto, alguns problemas podem se desenvolver como consequência de uma separação das fases em locais indesejáveis do ciclo de refrigeração. Por exemplo, a acumulação de óleo pode ocorrer no interior dos trocadores de calor reduzindo a capacidade de transferência de calor e resultando em uma redução do desempenho do ciclo de refrigeração. Na verdade, devido às baixas temperaturas, o evaporador é o local mais provável para a ocorrência dessa separação de fases. Assim, quando o refrigerante evapora, ele deixa um filme de óleo líquido sobre a superfície interna dos tubos do evaporador. Desta forma, para garantir um desempenho ideal, as propriedades de transporte e o comportamento das fases devem ser conhecidos para que seja feita a seleção de um óleo de viscosidade adequada e que retorne ao compressor.

Uma razão importante para um sistema de refrigeração ter uma vida útil média de quinze anos é a lubrificação adequada do compressor. Um lubrificante deve ser física e quimicamente estável, efetuar uma lubrificação eficiente entre as partes móveis do compressor e ser solúvel no fluido refrigerante. Por muito tempo, os óleos lubrificantes ditos minerais foram usados com os refrigerantes halogenados por apresentarem combinações altamente miscíveis. Esses óleos são misturas de alcanos lineares e ramificados, alcanos cíclicos e compostos aromáticos combinados de tal forma a apresentar uma relação temperatura-viscosidade desejada. O cloro é o principal responsável pela excelente miscibilidade dos CFC's com o óleo mineral. Com a eliminação do cloro nos fluidos refrigerantes, a solubilidade e a lubrificação ficaram comprometidas. Os fabricantes de compressores viram na substituição dos CFC's pelos HFC's uma crise também nos óleos lubrificantes. A ausência de solubilidade entre os HFC's e os óleos minerais levou a indústria a buscar uma nova família de óleos lubrificantes, os óleos ditos sintéticos. Os quatro principais óleos lubrificantes sintéticos, substitutos dos óleos minerais, são brevemente descritos a seguir (Watson, 1999; Didion, 1999; Marsh e Kandil, 2002).

Os óleos lubrificantes do tipo polialquilenoglicol (PAG) oferecem vantagens sobre os óleos lubrificantes minerais quando usados com os HFC's. Em altas pressões e temperaturas, eles exibem baixa solubilidade em refrigerante e fornecem uma boa qualidade de lubrificação. Os óleos PAG's são desejáveis no uso com hidrocarbonetos e

amônia. Eles também se combinam bem com o dióxido de carbono, o que os torna candidatos potenciais para estes sistemas. Os PAG são muito utilizados em sistemas de condicionamento de ar automotivo devido à sua compatibilidade com os elastômeros. Entretanto, esses lubrificantes são altamente higroscópicos.

Os lubrificantes poliálcool éster (POE) são benignos ao meio ambiente. Eles são sintetizados a partir de fontes renováveis e são biodegradáveis. São usados principalmente em sistemas de refrigeração doméstica e comercial. Atualmente, os POE's têm sido extensivamente usados com R-134a e outros HFC's. Os POE's são menos higroscópicos que os PAG's. Entretanto, esses lubrificantes apresentam incompatibilidade química com a maioria dos elastômeros. Como os óleos éster são fluidos polares, eles tendem a dissolver impurezas presentes no sistema de refrigeração, ou seja, eles possuem ação detergente o que pode resultar em um bloqueio do tubo capilar (Marcinichen, 2006).

Os óleos alquil benzeno (AB) são lubrificantes sintéticos aromáticos de baixo custo. Esses óleos têm considerável compatibilidade com os materiais selantes e propriedades de isolamento elétrico semelhantes aos óleos minerais. Esses óleos possuem miscibilidade limitada com os HFC's, mas apresentam boa miscibilidade com os HCFC's, possuem alta estabilidade química e são pouco higroscópicos.

Os óleos polialfa oleofina (PAO) são lubrificantes sintéticos insaturados. Esses óleos apresentam uma estabilidade térmica e química superior. Eles são muito usados em aplicações que requerem alto desempenho do lubrificante, como em temperaturas muito baixas. Eles não são higroscópicos e apresentam imiscibilidade com R-744.

A classificação ISO (*International Standards Organization*) para óleos lubrificantes industriais, usada no presente trabalho, se aplica apenas aos lubrificantes onde a viscosidade é um fator preponderante para a seleção. O sistema ISO está baseado na viscosidade cinemática (*centistokes*) a 40°C. Os números que indicam cada grau ISO representam o ponto médio de uma faixa de viscosidade compreendida entre 10% abaixo e 10% acima desses valores. Por exemplo, um lubrificante designado pelo grau ISO 100 tem uma viscosidade cinemática a 40°C na faixa de 90 cSt a 110 cSt. A Tabela 1.2 apresenta as faixas típicas de algumas propriedades de óleos lubrificantes.

Tabela 1.2 Faixas típicas de propriedades de óleos lubrificantes (Marsh e Kandil, 2002).

Propriedade	Método ASTM	Óleo mineral				Óleo Sintético				
		Parafínico		Naftênico		Alquil Benzeno	Ester		Glicol	
Viscosidade [mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> a 38 °C]	D445	33,1	61,9	68,6	34,2	31,7	30	100	29,9	90
Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]	D1298	913	917	900	862	972	995	972	990	1007
Índice de Refração	D1747	1,5015	1,5057	1,4918	1,4752					
Massa molecular relativa	D2503	300	321	345	378	320	570	840	750	1200
<i>Pour point</i> [°C] <sup>1</sup>	D97	-43	-40	-37	-18	-49	-48	-30	-46	-40
<i>Floc point</i> [°C] <sup>2</sup>	ASHRAE 86-R12	-56	-51	-51	-35	-73				
<i>Flash point</i> [°C] <sup>3</sup>	D92	171	182	204	202	177	234	258	204	168
<i>Fire point</i> [°C] <sup>4</sup>	D92	199	204	232	232	182				

## 1.1 OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar, experimentalmente e através de modelos matemáticos, propriedades termofísicas (solubilidade, viscosidade e densidade da fase líquida) de misturas de óleos lubrificantes e fluidos refrigerantes naturais. Tais misturas vêm ganhando terreno na corrida para substituir os fluidos banidos pelos Protocolos de Montreal e de Kyoto. Sendo assim, o domínio deste conhecimento é de essencial importância para o futuro da refrigeração, uma vez que a ele está associado o desempenho adequado do compressor e do próprio sistema.

<sup>1</sup> Temperatura mínima no qual um líquido mantém suas propriedades de fluido.

<sup>2</sup> Temperatura de surgimento de graxas em um óleo lubrificante.

<sup>3</sup> Temperatura mínima em que uma chama irá se propagar através do vapor até a superfície líquida de uma substância química.

<sup>4</sup> Temperatura mínima em que uma substância produz vapor suficiente para formar uma mistura com ar que manterá combustão contínua após ignição.

Os fluidos refrigerantes utilizados no presente trabalho foram o dióxido de carbono (R-744) e o isobutano (R-600a). Os lubrificantes testados com o R-744 foram um óleo alquil benzeno (AB) ISO 32 e um óleo poliol éster (POE) ISO 56. O lubrificante testado com o R-600a foi um óleo poliol éster (POE) ISO 7. Para esta mistura, foram medidas a viscosidade, a densidade e a solubilidade da fase líquida ao longo de uma faixa de temperaturas de 10 a 60°C e de pressões correspondentes de 1 a 10 bar. Para as misturas envolvendo o R-744, a solubilidade e a densidade foram avaliadas para temperaturas de 12 a 75°C e pressões de 5 a 120 bar. Bancadas experimentais foram projetadas e montadas para a realização de todos os ensaios.

Os dados experimentais foram analisados e correlacionados utilizando modelos teóricos e empíricos para a determinação de propriedades de misturas. O equilíbrio de fases da mistura R-600a/POE ISO 7 foi calculado utilizando teorias de coeficiente de atividade (abordagem  $\gamma\phi$ ) e um modelo de equação de estado (abordagem  $\phi\phi$ ). Os modelos de coeficiente de atividade empregados foram Redlich-Kister de primeira ordem (Smith et al., 1996), Wilson (1964), Heil e Prausnitz (1966), Flory-Huggins (Tesser et al., 1999; Poling et al., 2000) e NRTL ('Non-Random Two Liquid') (Renon e Prausnitz; 1968). A equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) foi utilizada em ambas as abordagens. Expressões empíricas foram propostas para a correlação do equilíbrio de fases das misturas R-744/POE ISO 56 e R-744/AB ISO 32.

A densidade da mistura R-600a/POE ISO 7 foi correlacionada utilizando a equação de estado de Peng e Robinson (1976) e um modelo de expansões em séries de potência para o cálculo do volume molar em excesso (Redlich e Kister, 1948). A viscosidade desta mistura foi correlacionada a partir da Teoria de Eyring (Glasstone et al., 1941 (apud. Tabor, 1991)) para a energia de ativação do escoamento em excesso (Grunberg e Nissan, 1949; Katti e Chaudry, 1964).

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O Capítulo 2 apresenta uma revisão detalhada dos principais trabalhos publicados ao longo das últimas décadas sobre experimentos e aplicação de teorias para a determinação de propriedades termofísicas de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes. No Capítulo 3, os aparatos experimentais projetados, construídos e utilizados no presente trabalho são descritos juntamente com a validação dos procedimentos de medição. O Capítulo 4 apresenta os fundamentos teóricos dos modelos empregados na predição das propriedades das misturas. O Capítulo 5 apresenta e discute os resultados

experimentais e sua comparação aos modelos teóricos. Finalmente, conclusões e sugestões para atividades futuras são apresentadas no Capítulo 6.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo de Revisão Bibliográfica será dividido em duas partes. A primeira apresentará os trabalhos experimentais realizados ao longo dos últimos anos sobre propriedades termofísicas de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes. Na segunda parte, uma revisão dos trabalhos de predição e modelagem das propriedades será apresentada.

### 2.1 EXPERIMENTOS

As primeiras medições experimentais de propriedades de misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante foram realizadas no início da década de 1950. Little (1952), Bambach (1955) e Albright e Mandelbaum (1956) foram os três primeiros pesquisadores a publicar dados experimentais de solubilidade e equilíbrio de fases (Seeton e Hrnjak, 2006).

Little (1952) mediu a solubilidade e a viscosidade de misturas de R-22 e óleo mineral parafínico (MP) e naftênico (MN) na faixa de temperaturas de 25 a 54°C e pressões de até 15 bar. Duas classes de óleo foram utilizadas, 150 e 300 SUS a 37,8°C. As medições de solubilidade foram conduzidas borbulhando-se vapor de refrigerante em meio ao óleo à pressão e temperatura constantes e observando o aumento do volume e densidade resultantes da absorção de refrigerante. A viscosidade foi medida utilizando-se um aparato do tipo tubo capilar. Nesse tipo de aparato, a viscosidade cinemática é proporcional ao tempo requerido para um dado volume de líquido escoar através de um tubo capilar e a viscosidade é obtida multiplicando-se o tempo decorrido por uma constante determinada experimentalmente para o aparato usado. A diferença entre a quantidade de R-22 absorvida pelos dois tipos de óleo nas mesmas condições de temperatura e pressão foi pequena. Contudo, o óleo naftênico absorveu mais refrigerante do que o óleo parafínico para a mesma classe de viscosidade e, para um dado óleo, a classe de viscosidade mais baixa absorveu mais refrigerante que a classe com viscosidades mais elevadas.

Albright e Mandelbaum (1956) mediram a solubilidade e a viscosidade de diversas misturas de fluidos halogenados (R-13, R-115 e R-22) e óleo lubrificantes minerais naftênicos e parafínicos (80, 150 e 300 SUS) na faixa de temperaturas de 10 a 65°C e pressões de até 35 bar. Para condições fixas de pressão e temperatura, o R-22 foi o refrigerante mais solúvel em todos os óleos testados, enquanto o R-13 foi o menos solúvel. Todos os refrigerantes foram mais solúveis nos óleos naftênicos. Como o R-22 foi o refrigerante mais solúvel em todos os óleos, ele causou as maiores reduções de viscosidade em uma dada condição de pressão e temperatura. Observou-se que os refrigerantes halogenados causaram maiores reduções na viscosidade dos óleos naftênicos do que na viscosidade dos óleos parafínicos.

Glova (1984) construiu um aparato experimental para medir a solubilidade de refrigerantes em óleos lubrificantes. As medições foram realizadas em misturas de R-22, R-502 e R-12 e um lubrificante alquilbenzeno (AB) ISO 28 de 21 a 127°C e 170 a 3450 kPa. Massas conhecidas de óleo e refrigerante foram depositadas em um cilindro de volume conhecido a certa temperatura e pressão e foram agitadas magneticamente. A solubilidade na fase líquida foi medida levando-se em conta a quantidade de refrigerante presente na fase vapor usando estimativas da densidade da mistura líquida e da fase vapor. Os dados experimentais foram satisfatoriamente correlacionados por meio de correlações empíricas.

Van Gaalen et al. (1990, 1991a, 1991b) descreveram o projeto e a construção de uma bancada experimental para medições simultâneas de solubilidade e viscosidade de misturas de óleo e refrigerante em altas pressões (até 3,5 MPa) e temperaturas (60 a 150°C). O procedimento para determinação da composição das misturas de óleo e refrigerante se baseou na coleta de uma amostra da mistura (análise gravimétrica). Nessa análise, a massa do reservatório de amostragem repleto de mistura é medida, a massa de refrigerante dissolvida é evacuada (com o auxílio de uma bomba de vácuo) e, após a evacuação do refrigerante, a massa de óleo puro é medida. A massa líquida de óleo e da mistura, bem como a massa de refrigerante, são encontradas por subtração da massa do reservatório de amostragem vazio e em vácuo. A viscosidade foi obtida por intermédio de um sensor de viscosidade comercial (CAS 1989). O princípio de funcionamento do sensor usado por Van Gaalen et al. é o do pistão acionado magneticamente, o mesmo usado no presente trabalho, e que será descrito em detalhes no Capítulo 3.

Van Gaalen et al. estudaram misturas de 10 a 40 % de refrigerante em massa para várias combinações de óleo e refrigerante. Misturas de R-22 e R-502 com ambos os óleos mineral naftênico (MN) e alquilbenzeno (AB) foram examinadas em temperaturas de 20°C a 150°C. Pressão de vapor (solubilidade) e viscosidade do líquido foram medidas e correlações empíricas foram propostas.

Corr e Murphy (1993) realizaram alguns testes experimentais em misturas de R-32 e R-32/R134a (30/70% em massa) e óleo POE ISO 32. Os ensaios realizados avaliaram a compatibilidade de materiais, a vida útil de compressores herméticos e não-herméticos, a estabilidade química, a solubilidade e a viscosidade das misturas. Os resultados foram comparados com dados de R-22 e óleo mineral naftênico. As misturas em estudo apresentaram compatibilidade com vários materiais usados em sistemas de refrigeração, além de vida útil do compressor ter sido semelhante à de compressores que operam com R-22 e óleo mineral.

Grebner e Crawford (1993) construíram uma bancada experimental similar à de Van Gaalen et al. (1990) para medir a relação pressão-temperatura-solubilidade para misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante. Dados foram coletados para misturas de R-12 com dois óleos minerais, naftênico (MN) ISO 12 e parafínico (MP) ISO 102, em concentrações de 0 a 100% de R-12 (em massa) para uma faixa de temperatura de -46°C a 121°C. Também foram coletados dados para misturas de R-134a e dois óleos sintéticos (POE ISO 24 e PAG ISO 156) na mesma faixa de concentração e temperatura. Verificou-se total miscibilidade para as misturas estudadas.

Martz e Jacobi (1994) mediram a pressão de vapor (solubilidade), a densidade e a viscosidade da fase líquida de misturas de R-22, R-125, R-134a, AZ20 (50% R-125, 50% R-32 em massa) e óleo lubrificante POE ISO 68 em pressões de até 3,45 MPa. Concentrações de 20, 40, 60, 80, 95 e 100% de refrigerante em massa foram obtidas na faixa de temperaturas de -46°C a 121°C. O aparato experimental consistiu de um vaso de pressão inserido em uma câmara com controle térmico. Um visor lateral permitiu a visualização da mistura. A mistura líquida foi continuamente circulada no aparato experimental por intermédio de uma bomba de engrenagens. As medições de viscosidade e densidade da fase líquida foram realizadas em um viscosímetro de pistão oscilante CAS e em um fluxímetro tipo Efeito Coriolis, respectivamente. As massas de refrigerante e óleo no aparato eram previamente conhecidas. Os valores de solubilidade foram calculados após se estimar a densidade do refrigerante na fase vapor por intermédio de uma equação de estado. Todas as misturas estudadas, exceto AZ20 e POE ISO 68, exibiram total miscibilidade do fluido refrigerante no óleo lubrificante.

Takaishi et al. (1994) descreveram medições de solubilidade para misturas de HFC-125 e óleo lubrificante POE. As medições foram realizadas em uma faixa de temperaturas de -10 a 40°C e pressões até 2 MPa, cobrindo uma faixa de concentrações de 20% a 100% em massa de refrigerante. Ficou comprovado que a mistura de HFC-125 e óleo POE é completamente miscível naquelas faixas de temperaturas e pressões. Também foram realizadas comparações entre a mistura de HFC-125 e óleo POE e HFC-125 e óleo mineral

naftênico. O comportamento de completa miscibilidade da mistura HFC-125 e POE foi contrastado com o comportamento de miscibilidade parcial (ELLV) da mistura HFC-125 e óleo mineral naftênico.

Spauschus et al. (1994) apresentaram dados de solubilidade e de viscosidade para misturas de óleos lubrificantes minerais naftênicos ISO 46 e 114 e sintéticos (AB ISO 100, PAG ISO 100 e POE ISO 120) com R-290 (propano) e R-600a (isobutano). A faixa de temperaturas testada foi de 30 a 100°C em uma única concentração de 80% em massa de óleo. Foi ressaltado que a identificação do lubrificante ótimo é importante para a lubrificação hidrodinâmica no compressor, para garantir um bom retorno de óleo, transferência de calor adequada e para minimizar o consumo de energia. Concluiu-se que as viscosidades dinâmicas das misturas de R-290 e de R-600a e óleo eram praticamente iguais na concentração estudada. Verificou-se que ambos os refrigerantes têm solubilidade limitada em óleo polialquilenoglicol (PAG) e que a solubilidade do POE é intermediária entre o PAG e os lubrificantes-base para hidrocarbonetos (óleos minerais e alquilbenzenos).

Cavestri (1995) mediu a viscosidade, a densidade e a solubilidade de fluidos refrigerantes hidrofluorcarbonos em óleos lubrificantes sintéticos. Os fluidos refrigerantes foram o R-32, R-125, R-134a, R-143a, além das misturas R-404A, R-507 e R-407C. Foram testados dois óleos POE ISO 32 (Emkarate RL32S e Emery 2968A). A viscosidade e a densidade foram determinadas através de um viscosímetro de corpo oscilante mantido em um tubo pressurizado. O deslocamento de um pequeno cilindro no interior do tubo é convertido em valores de viscosidade e densidade através de uma análise diferencial. A solubilidade é obtida com a coleta de uma amostra da mistura. Com a determinação das massas de óleo e refrigerante, são obtidos os valores de solubilidade.

Martz et al. (1996) avaliaram o efeito de um lubrificante sintético poliol éster (POE) ISO 68 sobre a pressão de vapor, a densidade e a viscosidade quando misturados aos refrigerantes R-22, R-125 e R-134a na faixa de temperaturas de -50 a 80°C. Dados preliminares de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e observações de faixas de miscibilidade foram também apresentados para uma mistura R-32/R-125 (50%/50% em massa) com o óleo POE.

No trabalho de Martz et al. (1996), as massas de refrigerante e óleo inseridas na bancada experimental eram conhecidas previamente. Para determinar a fração mássica de refrigerante dissolvida na mistura líquida, era necessário conhecer a massa de refrigerante na fase vapor. Isso foi possível com a utilização de uma equação de estado para obter a densidade da fase vapor, considerada constituída apenas por refrigerante, e também com o conhecimento do volume interno da bancada. A viscosidade do líquido foi obtida por intermédio de um viscosímetro semelhante ao utilizado por Van Gaalen et al. (1990, 1991a,

1991b). A densidade do líquido foi medida diretamente por transdutor de vazão mássica tipo Coriolis.

De Andrade et al. (1999) mediram a concentração de óleo em misturas de óleo e refrigerante com um transdutor de velocidade do som. O tempo de trânsito para um sinal acústico pôde ser relacionado à concentração de óleo e à temperatura da mistura líquida. O desempenho do sensor é dependente das propriedades do óleo e do refrigerante, bem como da miscibilidade. Devido à ausência de dados de velocidade do som em misturas de óleo e refrigerante, curvas de calibração (velocidade do som em função da concentração de óleo e da temperatura) têm que ser geradas para as misturas de interesse, consumindo esforços consideráveis. Isso se torna uma grande desvantagem quando comparado aos métodos tradicionais de medição de solubilidade de misturas de óleo e refrigerante. Com o intuito de minimizar essa dificuldade, os autores propuseram um modelo simples baseado na hipótese de solução ideal para previsão da velocidade do som nessas misturas a partir da velocidade do som nos componentes puros. Bons resultados foram obtidos para baixas temperaturas e baixas concentrações de óleo, mas os erros aumentam sistematicamente com o aumento da temperatura e da concentração de óleo. Isso foi atribuído ao desvio da condição de idealidade suposta no modelo.

Seeton et al. (2000) investigaram a solubilidade, a viscosidade e a miscibilidade de misturas de R-744 com quatro tipos diferentes de lubrificantes sintéticos. Os óleos testados foram do tipo polialfa-oleofina (PAO), alquilbenzeno (AB), polialquileno glicol (PAG) e polioliéster (POE), todos ISO 220. Os ensaios foram realizados com uma concentração de 90% em massa de lubrificante para representar as condições do compressor. Os dados foram obtidos para a faixa de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  para cada mistura. Foram também apresentados dados de densidade, solubilidade e viscosidade para a mistura de POE ISO 55 e R-134a com a finalidade de comparação com o R-744. Os ensaios de solubilidade foram realizados em uma célula de equilíbrio onde foram colocadas massas de óleo e de refrigerante previamente conhecidas. Os autores ressaltaram que a massa de refrigerante que se vaporiza dentro da célula de equilíbrio não foi levada em consideração nos cálculos da solubilidade. Devido a esse aspecto, a confiabilidade desses ensaios é duvidosa, uma vez que uma massa considerável de R-744 se vaporiza dentro da célula de equilíbrio, dando origem a uma situação de equilíbrio líquido-vapor. Como resultados, os autores observaram que o lubrificante POE exibe uma boa miscibilidade com o R-744, mas possui uma viscosidade bastante reduzida quando comparado à mistura com R-134a, devido à alta solubilidade de R-744 nesse tipo de óleo. Foi observado que os óleos PAG, AB e PAO não eram miscíveis com R-744 em altas concentrações de refrigerante, contudo o lubrificante

PAG possui uma boa qualidade de lubrificação para aplicações transcíticas, uma vez que o mesmo apresentou as maiores viscosidades de mistura para essas comparações.

Com o objetivo de selecionar um lubrificante para operar em compressores rotativos de sistemas de ar-condicionado automotivo, Hauk e Weidner (2000) estudaram o comportamento de fases de misturas de R-744 e óleos lubrificantes sintéticos. Os dados de solubilidade e viscosidade foram medidos entre 5 e 100°C e a pressões de até 150 bar. Uma observação qualitativa do comportamento de fases pôde ser realizada graças a uma célula de equilíbrio que possibilitou uma visualização da mistura. Os óleos testados foram POE, PAG e PAO. Os autores não informaram as graduações ISO testadas. As misturas de R-744 com óleos sintéticos POE e PAG apresentaram equilíbrio líquido-líquido-vapor mesmo em temperaturas baixas (5°C), verificou-se que o POE é mais solúvel no refrigerante que o PAG. A mistura de R-744 e PAO, além de apresentar um equilíbrio líquido-líquido-vapor, exibiu um comportamento barotrópico, ou seja, ocorreu uma inversão na densidade das fases líquidas estratificadas e, a partir de determinadas pressões, a fase líquida rica em óleo possuiu uma densidade inferior à fase líquida rica em refrigerante. Óleos que exibem comportamento barotrópico com R-744 não são recomendados como lubrificantes. Óleos com miscibilidade total ou parcial podem ser usados como lubrificante. A Figura 2.1 exibe o comportamento pressão-temperatura-solubilidade da mistura R-744 e POE. A comparação das viscosidades das misturas foi apresentada em pontos característicos de um sistema de refrigeração. Quando puros, o óleo PAG possui a maior viscosidade, seguido do POE e PAO. Nas misturas, o POE apresenta as mais baixas viscosidades, inclusive em pontos que simulam o evaporador. Isso é devido à alta solubilidade do R-744 nesse óleo. O PAG apresenta as mais altas viscosidades em todos os pontos de operação, devido a baixa solubilidade do R-744 nesse óleo.

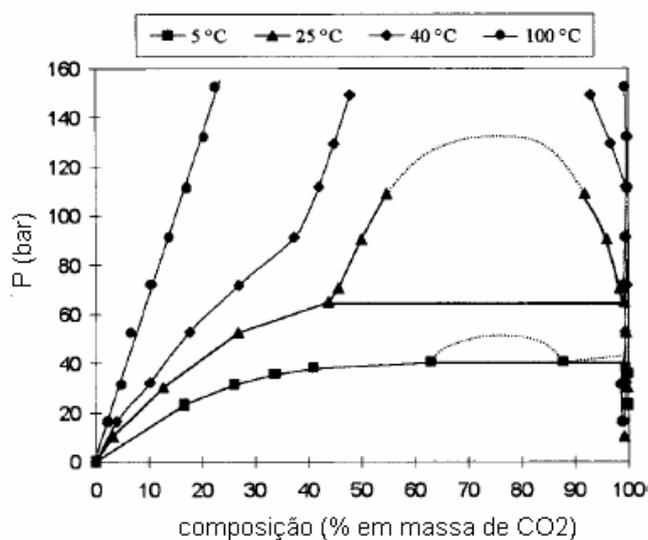


Figura 2.1 Diagrama pressão-solubilidade da mistura R-744 e POE (Hauk e Weidner, 2000).

Jeng et al. (2001) realizaram um estudo experimental para examinar a pressão de vapor (solubilidade) de misturas de R-410A e R-407C e óleo lubrificante. As graduações dos óleos testados foram ISO 32 e ISO 100. Para o R-410A, a pressão de vapor diminuiu com o aumento da concentração de óleo. Em contrapartida, não foram detectadas variações significativas na pressão de vapor devido à presença de óleo lubrificante para temperaturas de saturação menores que 25°C. Para o R-407C, a alteração na pressão de vapor com a concentração de óleo foi comparativamente pequena. É provável que esse fenômeno esteja relacionado com a natureza zeotrópica do R-407C. Também foram propostas correlações empíricas que, quando comparadas aos dados experimentais apresentaram desvios menores que 3 %.

Yokozeiki et al. (2002) mediram a solubilidade e a viscosidade de misturas de HFC's (R-125, R-134a, R-143a e R-32) em óleos lubrificantes alquilbenzenos ISO 15 e 32. Os autores destacam que apesar dos óleos alquilbenzenos não estarem entre os mais utilizados com os refrigerantes HFC's devido sua baixa miscibilidade nesses refrigerantes, suas propriedades como alta estabilidade química e baixa higroscopia os tornam promissores para operarem com esses refrigerantes em sistemas de refrigeração. A faixa de temperatura nos testes foi de 60 a 80°C e a faixa de concentração de refrigerante foi de até 25% em massa. As medições de viscosidade foram realizadas com um viscosímetro de pistão oscilante. A solubilidade foi calculada após a coleta de uma amostra de mistura e a incerteza da medição foi da ordem de 1%.

Marsh e Kandill (2002) revisaram as publicações mais recentes sobre misturas de refrigerantes HFC com óleos lubrificantes sintéticos. Os autores também incluíram um perfil dos principais tipos de lubrificantes sintéticos utilizados em refrigeração, suas especificações e os problemas associados ao desenvolvimento de modelos abrangentes para tais misturas face às dificuldades de identificação dos componentes dos lubrificantes sintéticos comerciais.

Youbi-Idrissi et al. (2003) realizaram um estudo experimental para a determinação da solubilidade de R-744 em um óleo sintético PAG ISO 120. Os testes foram realizados em uma faixa de temperatura de -20°C a 60°C e permitiram identificar os limites de miscibilidade da mistura. Para frações mássicas de R-744 no líquido menores que 50%, observou-se que a pressão aumentava com a temperatura e com a fração mássica, ou seja, o R-744 é solúvel no óleo. Para frações mássicas maiores que 50%, a uma dada temperatura, a pressão é independente da fração mássica de R-744, e é igual à do R-744 puro. Esse comportamento se deve, provavelmente, à imiscibilidade dos componentes da mistura. Dentre os poucos estudos realizados sobre a miscibilidade de R-744 em óleos sintéticos, algumas observações comuns podem ser verificadas. Tanto Youbi-Idrissi et al.

(2003) como Seeton et al. (2000) mostraram que misturas de R-744 e óleo PAG são miscíveis somente no intervalo de fração mássica de R-744 de 0 a 45%. Youbi-Idrissi et al. (2003) também observaram que para temperaturas acima de 31,06°C, a temperatura crítica do R-744, as propriedades termodinâmicas mudavam abruptamente. Os autores argumentaram que a noção de miscibilidade para temperaturas acima desse valor perdia seu sentido.

Fukuta et al. (2004), em um estudo preliminar, utilizaram o índice de refração como uma propriedade indicadora da concentração da mistura de óleo e refrigerante. Um sensor de deslocamento a laser foi usado para detectar uma mudança na inclinação dos raios luminosos de acordo com o índice de refração do meio a ser testado. Os índices de refração do refrigerante puro, do óleo lubrificante puro e de misturas de óleo e refrigerante foram medidos para várias combinações de óleo e refrigerante. Foi observado que a diferença entre os índices de refração do refrigerante e do óleo é grande o suficiente para permitir medições de concentrações da mistura com resolução adequada e que o índice de refração da mistura muda quase sempre linearmente com a concentração da mistura. Os autores destacaram que uma das desvantagens desse método pode ser a mudança do índice de refração do óleo com sua degradação ao longo dos anos no sistema de refrigeração.

Youbi-Idrissi et al. (2004) relataram o comportamento de três misturas de refrigerante (R-134a, R-125 e R-32) e um óleo POE ISO 32. As curvas de solubilidade foram obtidas entre -20 e 60°C para cada par óleo/refrigerante. O objetivo do trabalho foi verificar qual dos três refrigerantes possui maior solubilidade no óleo. Com esse intuito, os autores apresentaram o conceito de solubilidade diferencial ou solubilidade preferencial. Segundo os autores, na comparação entre as solubilidade de diferentes misturas, além da mesma temperatura de equilíbrio deve ser mantida a mesma razão entre a pressão de equilíbrio da mistura e a pressão de saturação do refrigerante puro. Assim, a solubilidade diferencial ou preferencial é definida como a variação absoluta da fração em massa de refrigerante dissolvida no óleo, quando dois pares óleo/refrigerante são submetidos à mesma temperatura e razão de pressões. Com base nesse novo conceito, os autores concluíram que o R-134a possui uma solubilidade semelhante ao R-125 nesse óleo POE em toda faixa de temperatura testada, ou seja, a solubilidade diferencial entre esses dois pares é praticamente inexistente. O refrigerante R-32 possui uma solubilidade inferior aos dois refrigerantes citados anteriormente.

Tsuji et al. (2004) descreveram um aparato experimental para medições de pressão de ponto de bolha (solubilidade) e densidade para misturas de R-744 e óleos lubrificantes. Inicialmente o aparato foi validado com medições de R-744 e decano (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>). Os dados obtidos concordaram com os disponíveis na literatura. O óleo lubrificante investigado com o

R-744 foi um PAG ISO 56 à temperatura de 71°C. Foi observada a presença de duas fases distintas (equilíbrio líquido-vapor) para esse sistema.

Park et al. (2004) mediram a pressão de vapor (solubilidade) da mistura de R-134a e óleo polialquileno ISO 46. Foram obtidos 72 pontos experimentais em uma faixa de temperaturas de -20 a 60°C com um intervalo de 10°C. A faixa de frações mássicas verificada foi de 0 a 90% em massa de polialquileno glicol. A incerteza estimada da solubilidade foi de 0,1%. Os autores concluíram que a pressão de vapor do sistema diminui com o aumento da concentração de óleo. Tal fato já era esperado, uma vez que a pressão de vapor do óleo é consideravelmente inferior à pressão de vapor do refrigerante. O efeito do óleo lubrificante sobre a pressão de vapor é desprezível em temperaturas inferiores a 0°C e concentrações de óleo inferiores a 30%. O mesmo efeito é significativo em concentrações de óleo acima de 50%.

Tesser et al. (2004) avaliaram experimentalmente o equilíbrio de fases de misturas de HFC's (R-125, R-134a e R-143a) e um óleo lubrificante perfluor polieter (PFPE) que é alternativo aos tradicionais óleos minerais e também ao poliol éster (POE) na faixa de temperaturas de -40 a 20°C. Através de uma célula de equilíbrio totalmente transparente, os autores conseguiram visualizar o equilíbrio líquido-vapor (R-125/PFPE) e também o equilíbrio líquido-líquido-vapor (R-134a/PFPE, R-143a/PFPE e R-32/PFPE). A solubilidade foi medida desconsiderando-se a massa de refrigerante que se encontrava na fase vapor. Segundo os autores, o aparato experimental foi projetado de tal forma que esse volume fosse praticamente desprezível (1 a 2 cm<sup>3</sup>) no momento de carregá-lo com os fluidos. Uma amostra da fase líquida (4 a 5 g) foi coletada, teve sua massa medida e logo em seguida o fluido refrigerante foi expandido para a atmosfera sem o auxílio de qualquer equipamento (bomba de vácuo). Em seguida, a massa restante de óleo foi medida. Com essas massas, a solubilidade foi calculada. Vale-se ressaltar que, provavelmente, algumas gramas de refrigerante ainda podem ter permanecido dissolvidas no óleo quando não se fez uso de uma bomba de vácuo para expandir o refrigerante da mistura, o que resultaria em valores equivocados de solubilidade.

A solubilidade de R-744 em cinco compostos pentaeritritol tetraquil éster foi medida a 10°C por Bobbo et al. (2005). Os ésters foram o PEC4, PEC5, PEC6, PEC7 e PEC8. A solubilidade de R-744 em um óleo poliol éster comercial (Castrol Icematic SW32) também foi medida. A solubilidade foi obtida carregando massas conhecidas de óleo e R-744 em uma célula de equilíbrio e subtraindo a quantidade de R-744 na fase vapor, assumindo que esta era composta de refrigerante somente. A máxima incerteza estimada para a medição de solubilidade foi de  $\pm 1,5\%$  para a fração mássica de R-744 no líquido. Setenta pontos foram medidos, exibindo um claro desvio de idealidade misto para as misturas e uma faixa

de imiscibilidade com o PEC8 em frações molares acima de 0,94. O desvio misto de idealidade com relação à lei de Raoult pode ser observado na Figura 2.2. O óleo comercial Castrol Icematic SW 32 apresentou-se mais solúvel que os demais óleos testados.

Tsuji et al. (2005) mediram simultaneamente a solubilidade de R-744, a densidade do líquido e a viscosidade dinâmica em misturas de R-744 e lubrificante a uma temperatura de 104°C e pressões até 20,11 MPa. Os lubrificantes empregados foram dois óleos sintéticos, o POE ISO 70 e o PAG ISO 56. Decano e tetraetileno glicol (TEG) foram também empregadas como substâncias modelo. Anteriormente aos testes com POE e PAG, a solubilidade do R-744 e a densidade líquida foram medidas para misturas de R-744 e decano a 104°C para verificar a confiabilidade da bancada experimental. Os resultados mostraram-se semelhantes aos disponíveis na literatura para o mesmo sistema. A solubilidade do R-744 aumentou com a pressão para o PAG e o POE. A solubilidade do TEG se manteve constante em pressões acima de 18 MPa. O comportamento da densidade da fase líquida exibiu duas tendências. A densidade em função da pressão para a mistura R-744/POE mostrou uma forma convexa, e aquela para as misturas de R-744/TEG e R-744/PAG uma forma côncava (Figura 2.3). O comportamento das fases das misturas R-744/PAG e R-744/POE foi similar ao equilíbrio líquido-vapor. Aquele para a mistura R-744/TEG foi similar a equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Os autores destacaram que um lubrificante adequado deve ser pouco solúvel em R-744 em altas temperaturas e muito solúvel em baixas temperaturas, além de exibir uma pequena dependência da viscosidade e da densidade com a pressão e a temperatura. A dependência da viscosidade e da densidade com a pressão da mistura R-744/TEG foi menor que a da mistura R-744/PAG. Considerando esses resultados, os autores concluíram que o TEG pode ser considerado um novo lubrificante para o R-744.

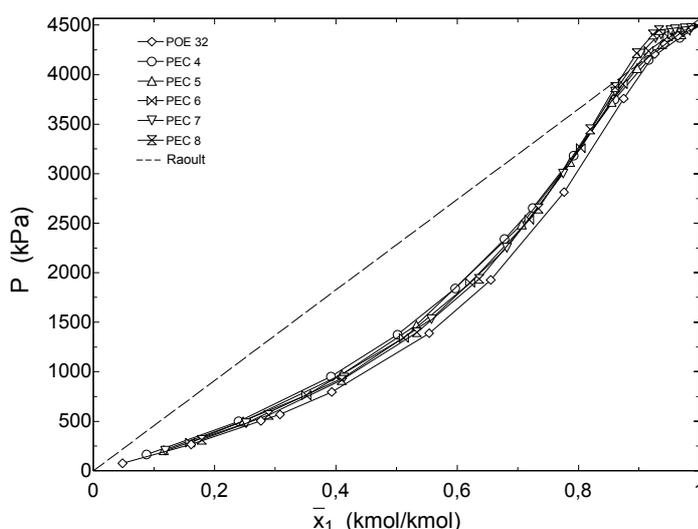


Figura 2.2 Solubilidade em fração molar de R-744 em compostos pentaeritritol ésteres e em lubrificante POE 32 comercial a 10°C (Bobbo et al., 2005).

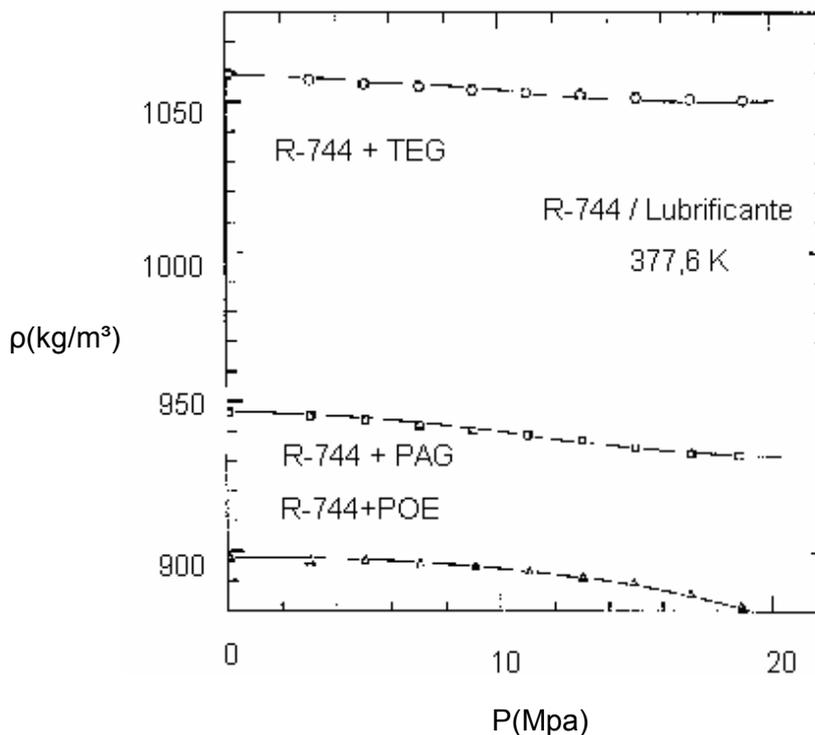


Figura 2.3 Densidade da fase líquida em função da pressão a 377,6 K (Tsuji et al., 2005).

Monsalvo et al. (2005) mediram 200 pontos experimentais de viscosidade dinâmica da mistura líquida homogênea de R-134a e o lubrificante TEGDME (tetraetileno glicol dimetil-éter) em quatro frações molares de refrigerante (28, 44, 63 e 88%). As medições foram realizadas a várias pressões (entre 10 e 100 MPa) e temperaturas de 20 a 100°C com um viscosímetro de queda livre à pressão constante especificamente projetado para estes testes.

Bobbo et al. (2006) apresentam medições de solubilidade de R-744 em três óleos POE comerciais de mesma graduação ISO 32. Os óleos testados foram o Castrol Icematic SW32, ICI Emkarate RL32S e o Mobil EAL Artic 32. A solubilidade foi medida a 60°C alcançando uma pressão máxima de aproximadamente 63 bar. Isso permitiu aos autores cobrir uma faixa de solubilidade de 0 a 20% em massa de refrigerante na mistura líquida. Segundo os autores, existe uma ausência de estudos comparativos entre óleos lubrificantes de mesma graduação de viscosidade ISO. Uma análise cromatográfica preliminar dos óleos em estudo revelou diferentes espectros, o que sugeriu uma composição diferente para cada óleo. Os resultados obtidos mostraram que apesar das diferentes composições, as diferenças entre as solubilidades foram desprezíveis.

Seeton e Hrnjak (2006) mediram experimentalmente a solubilidade, a densidade, a viscosidade e a tensão superficial da mistura de R-744 e POE ISO 32. A faixa de

solubilidades testada foi de óleo puro a 85% em massa de refrigerante dissolvido na mistura em temperaturas desde  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $125^{\circ}\text{C}$  e pressões de até 140 bar. O aparato usado na realização das medições é similar ao descrito em Seeton et al. (2000), exceto pela inclusão de um esquema para medição da tensão superficial. Os autores observaram uma região de imiscibilidade aproximadamente entre  $-20$  e  $30^{\circ}\text{C}$  para frações mássicas acima de 40%. Os dados de solubilidade, densidade e viscosidade foram correlacionados empiricamente. Em uma segunda parte do estudo, verificou-se o efeito dessas propriedades termofísicas no escoamento bifásico em micro canais.

Como pôde ser observado, há uma quantidade significativa de trabalhos experimentais para a caracterização de propriedades termofísicas de misturas de óleo e refrigerante. A Tabela 2.1 sumariza os principais trabalhos aqui revisados.

Tabela 2.1 Resumo dos principais trabalhos experimentais aqui revisados.

Referência	Refrigerante	Óleo Lubrificante	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	P (bar)	Propriedades
Little (1952)	R-22	MN, MP (150 e 300 SUS)	25 - 54	1-15	ELV, $\eta$
Albright e Mandelbaum (1956)	R-13, R-115, R-22	MN, MP (80, 150 e 300 SUS)	10 - 65	1-35	ELV, $\eta$
Glova (1984)	R-22, R-505, R-12	AB ISO 28	21 - 127	1,7-34,5	ELV
Van Gallen et al. (1990)	R-22	MN	20 - 50	1-35	ELV, $\eta$
Van Gallen et al. (1991a)	R-22	MN, AB	38 - 49	0,5-35	ELV, $\eta$
Van Gallen et al. (1991b)	R-502	MN, AB	38 - 49	0,5-35	ELV, $\eta$
Corr e Murphy (1993)	R-32, R-134a	POE ISO 32	-10 - 65	1-30	ELV, $\eta$
Grebner e Crawford (1993)	R-12, R-134a	MN ISO 12, MP ISO 102, PAG ISO 56, POE ISO 24	-46 - 121	1-40	ELV
Martz e Jacobi (1994)	R-22, R-125, R-134a, AZ20	POE ISO 68	-46 - 121	1-34,5	ELV, ELLV, $\eta$ , $\rho$
Takaishi et al. (1994)	R-125	POE, MN	-10 - $40^{\circ}\text{C}$	2,5-20	ELV, ELLV
Spauschus et al. (1994)	R-290, R-600a	MN ISO 46 e ISO 114, AB ISO 100, PAG ISO 100, POE ISO 120	30 - $100^{\circ}\text{C}$	2,5-35	ELV, ELLV, $\eta$

Tabela 2.2 (continuação).

Referência	Refrigerante	Óleo Lubrificante	T (°C)	P (bar)	Propriedades
Cavestri (1995)	R-32, R-125, R-134a, R-143a, R-404a, R-507, R-407C	POE ISO 32	-25 - 125	1-35	ELV, ELLV, $\eta$ , $\rho$
Martz et al. (1996)	R-22, R-125, R-134a	POE ISO 68	-50 - 80	1-34,5	ELV, ELLV, $\eta$ , $\rho$
De Andrade et al. (1999)	R-22	AB	16-41	1-16	ELV
Seeton et al. (2000)	R-744, R-134a	PAO, POE, PAG, AB (ISO 220), POE ISO 55	-20 - 120	1-120	ELV, ELLV, $\eta$ , $\rho$
Hauk e Weidner (2000)	R-744	POE, PAG e PAO	5 - 100	10-150	ELV, ELLV, $\eta$ , $\rho$
Jeng et al. (2001)	R-410A, R-407C	ISO 32, ISO 100	-15 - 50	3-30	ELV
Yokozeki et al. (2002)	R-125, R-32, R-134a, R-143a	AB ISO 15, AB ISO 32	40 - 80	1-65	ELV, ELLV, $\eta$
Youbi-Idrissi et al. (2003)	R-744	PAG ISO 120	-20 - 60	1-75	ELV, ELLV
Youbi-Idrissi et al. (2004)	R-134a, R-125, R-32	POE ISO 32	-20 - 60	1-40	ELV
Tsuji et al. (2004)	R-744	PAG ISO 56	71	1-200	ELV, $\rho$
Park et al. (2004)	R-134	PAG ISO 46	-20 - 60	1-17	ELV
Tesser et al. (2004)	R-125, R-134a, R-143a e R-32	PFPE	-40 - 60	2-35	ELV, ELLV
Bobbo et al. (2005)	R-744	PEC4, PEC5, PEC6, PEC7, PEC8, Castrol SW32	10	1-45	ELV, ELLV
Tsuji et al. (2005)	R-744	POE ISO 70, PAG ISO 56	104	1-201	ELV, ELLV, $\eta$ , $\rho$
Monsalvo et al. (2005)	R-134a	TEGDME	20 - 100	10 -100	$\eta$
Bobbo et al. (2006)	R-744	POE ISO 32	60	1-63	ELV

Com relação à análise experimental de propriedades de misturas de óleo e refrigerante, os principais pontos podem ser destacados:

- a) A maioria dos trabalhos lida com refrigerantes HFC, para os quais os óleos sintéticos (mais notadamente os óleos POE em aplicações de refrigeração doméstica) são os mais utilizados.
- b) São praticamente inexistentes os dados para misturas de hidrocarbonetos (R-290 e R-600a) e óleos lubrificantes sintéticos.
- c) O número de trabalhos envolvendo misturas de R-744 e óleo vem aumentando nos últimos anos, refletindo a crescente importância da pesquisa sobre esse refrigerante. Ainda não há, entretanto, uma definição clara do lubrificante mais indicado para as diversas aplicações.

## 2.2 MODELOS

A tarefa de modelar o equilíbrio de fases e o comportamento das propriedades de misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante pode ser realizada utilizando um enfoque empírico ou termodinâmico. O primeiro método, embora possua faixas restritas de aplicação, é relativamente simples e de fácil execução computacional. Contudo, os modelos termodinâmicos, pelo caráter físico oferecem uma maior confiabilidade e abrangência.

Spauschus (1963a) realizou um dos primeiros estudos teóricos sobre as propriedades termodinâmicas de misturas de óleo e refrigerante utilizadas em sistemas de refrigeração por compressão mecânica de vapor. Spauschus aplicou as leis e os métodos da termodinâmica clássica no cálculo de propriedades como energia livre, entalpia e entropia de mistura, além de propriedades em excesso, e ressaltou a importância desse conhecimento no projeto de sistemas de refrigeração. O autor também exibiu uma forma de calcular a fugacidade graficamente através de dados de pressão, volume molar e temperatura.

Spauschus (1963b) modelou propriedades termodinâmicas e propriedades termodinâmicas em excesso para soluções de R-12 e óleo mineral naftênico. A faixa de temperaturas foi de -30 a 100°C. Os dados de pressão e volume foram provenientes da literatura. Os resultados foram discutidos em termos da energia de interação molecular e comparados com outras publicações da época. Além de relações empíricas, o autor fez uso da teoria de solução regular para modelar o equilíbrio termodinâmico da mistura de fluido refrigerante e óleo lubrificante.

Hesse e Kruse (1988) utilizaram uma equação de estado (teoria dos estados correspondentes de Lee e Kesler (1975)) e dois modelos de coeficiente de atividade (Wilson (1964) e UNIQUAC (1975)) para a predição do equilíbrio de fases da mistura ternária composta de R-22, R-144 e um óleo alquilbenzeno ISO 32. As proporções em massa dos dois refrigerantes (R-22/R-114) avaliados foram de 75/25, 50/50 e 25/75. A faixa de temperaturas foi de -20 a 80°C. As propriedades críticas do óleo lubrificante foram estimadas com métodos de contribuição de grupos. Os autores concluíram que os três métodos avaliados previram o ELV com uma precisão adequada, mas o método UNIQUAC foi o mais preciso. O método UNIQUAC também foi o único que previu a imiscibilidade (ELLV).

Grebner e Crawford (1993) fizeram uso da lei de Raoult, do modelo de Flory-Huggins (1964) e de relações empíricas para correlacionar o equilíbrio de fases das seguintes misturas: R-12/mineral naftênico, R-12/mineral parafínico, R-134a/POE e R-134a/PAG. Foram medidas pressões de equilíbrio a temperaturas de até 121°C, embora as temperaturas críticas do R-12 e R-134a puros sejam 112°C e 101°C, respectivamente. Dessa forma, para que os autores pudessem comparar a lei de Raoult com a pressão de equilíbrio medida foi necessária uma extrapolação das curvas de pressão em função da temperatura. Os autores observaram que embora os desvios entre os dados experimentais e a teoria tenham sido pequenos para as misturas com R-12, a lei de Raoult foi, obviamente, menos precisa que os modelos empíricos. Os autores também destacaram que quanto maior a relação entre as massas moleculares do óleo e do refrigerante, maiores são os desvios com relação à lei de Raoult. Embora os desvios tenham diminuído com o modelo de Flory-Huggins, os resultados não foram tão precisos quanto o modelo empírico. A correlação empírica desenvolvida possuía sete coeficientes, enquanto o modelo de Flory-Huggins utilizado possuía um parâmetro de ajuste.

Martz e Jacobi (1994) modelaram seus dados experimentais de pressão de vapor (solubilidade) de misturas de R-22, R-125, R-134a, AZ20 (50% R-125, 50% R-32 em massa) e óleo lubrificante POE ISO 68. Além disso, também modelaram os dados experimentais de Grebner e Crawford (1993) de misturas de R-134a e POE ISO 24, R-12 e óleo mineral naftênico ISO 12 e R-12 e óleo mineral parafínico ISO 102. Os desvios do comportamento de mistura ideal foram interpretados usando coeficientes de atividade e se manifestaram em três caminhos: positivo, negativo ou desvio misto da lei de Raoult. Seis modelos diferentes foram usados para correlacionar os dados experimentais: Wilson (1964), Heil e Prausnitz (1966), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), UNIQUAC (1975) e duas extensões da relação de Wilson (Wang e Chao (1983), e Tsuboka e Katayama (1975)). Uma comparação das predições de pressão para cada modelo sobre uma larga faixa de

composições e temperaturas mostrou que o modelo de Heil e Prausnitz obteve o melhor desempenho.

Michels e Siemel (1995) desenvolveram um modelo geral para calcular a solubilidade de misturas de refrigerante e óleo lubrificante baseado na relação da energia de Gibbs em excesso de soluções não-ideais. Após um estudo dos modelos existentes que descrevem os efeitos da não-idealidade de líquidos, a equação de Wohl com três sufixos, que tem sido extensivamente usada para análise de misturas de hidrocarbonetos, foi desenvolvida em uma forma geral aplicável a misturas onde um componente é um lubrificante tipo POE. Foram analisados vários óleos POE cujas estruturas químicas e propriedades termofísicas eram conhecidas. O modelo apresentado pode ser utilizado com misturas de até três refrigerantes e um lubrificante e foi validado com misturas de R-410A e R-407C com o POE 68H. Comparações com outros modelos, entre eles o de Wilson (1964) e suas derivações, indicaram que a equação de Wohl com três sufixos resulta em previsões mais precisas para as misturas testadas. Vale ressaltar que o modelo apresentado pelos autores possui três parâmetros ajustáveis, enquanto o modelo de Wilson e suas derivações possuem apenas dois parâmetros.

Conde (1996) revisou vários métodos para estimar as propriedades termofísicas de soluções de óleo e refrigerante usadas no projeto de sistemas de refrigeração por compressão de vapor, e em alguns casos propôs alguns métodos mais eficientes. Foram considerados métodos para estimar pressão de vapor, densidade, calor específico, viscosidade, condutividade térmica, entalpia de vaporização, tensão superficial e limites de miscibilidade.

Mermond et al. (1999) ressaltaram a importância da utilização dos modelos preditivos na determinação de propriedades termodinâmicas e de transporte de óleos lubrificantes e de misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante. O estudo forneceu uma série de correlações que possibilitam calcular propriedades de óleos lubrificantes, como pressão e temperatura críticas, fator acêntrico, massa molar, densidade, viscosidade, calores específicos, condutividade térmica e tensão superficial, e compararam os métodos existentes na literatura para a determinação de propriedades de tais misturas.

Burton et al. (1999) correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de R-32 com óleo POE ISO 68 utilizando os seguintes modelos de composição local da literatura: Wilson (1964), Heil e Prausnitz (1966), Wang e Chao (1983), Tsuboka e Katayama (1975), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (1975). O modelo de Heil e Prausnitz apresentou o melhor desempenho com um erro médio na previsão da pressão de saturação de 4,81%. O modelo UNIQUAC apresentou os piores resultados com um erro médio de 12% na previsão da pressão de saturação. Os autores atribuem a má atuação do

modelo UNIQUAC às diferenças entre os tamanhos moleculares, justificando que esse modelo se adequa melhor em casos com discrepâncias moleculares menores. Utilizando dados da literatura para misturas de R-125 com o mesmo óleo e os parâmetros dos modelos para essa mistura, os autores tentaram modelar o ELV de uma mistura de 50% de R-32 e 50% de R-125 em massa e o óleo POE. Os melhores resultados foram obtidos novamente com Heil e Prausnitz que apresentou um erro médio de 11%. A não-idealidade da fase vapor foi interpretada usando o conceito de fugacidade e a não-idealidade da solução usando o conceito de atividade.

Tesser et al. (1999) correlacionaram dados experimentais de solubilidade de misturas de diferentes refrigerantes (R-134a, R-143a e R-236fa) com um óleo lubrificante poliol éster (Icematic SW32) para temperaturas de -60 a 60°C em toda a faixa de composições. Dados da literatura (R-125, R-32 e R-134a e um óleo poliol éster) também foram testados com o modelo de Flory-Huggins cujo o parâmetro de Flory poderia ser função da concentração e da temperatura. Para cada sistema binário, o modelo foi testado com três variações: (1) modelo com cinco parâmetros ajustáveis, sendo dois parâmetros dependentes da concentração e três da temperatura; (2) modelo com dois parâmetros dependentes apenas da concentração e (3) com apenas um parâmetro dependente da concentração. Comparando as três variações citadas anteriormente em termos de um erro médio na previsão da pressão de vapor, verificou-se que a variação (1) é superior à variação (2) que é superior à variação (3). Tal resultado é claro, uma vez que a variação (1) possui o maior número de variáveis a serem ajustadas aos dados experimentais. A Figura 2.4 exibe o ajuste do modelo na variação (1) aos dados experimentais. Um aspecto a ser levado em conta é a simplificação de cada variação à medida que se diminuem as variáveis ajustadas, sem um aumento considerável do erro médio na previsão da pressão de vapor da mistura. A Figura 2.5 mostra a pressão calculada na variação (3) que possui apenas um parâmetro na composição.

Yokozeke et al. (2000) modelaram dados de solubilidade utilizando a equação de estado cúbica Redlich-Kwong genérica (1994) e regras de mistura especiais. Dados de viscosidade foram modelados utilizando uma correlação empírica e uma regra de mistura. Os sistemas binários estudados foram HFC's (R-32, R-125, R-134a e R-143a) e óleos lubrificantes alquil benzeno (ISO 15 e 32). Utilizando a equação de estado e a correlação empírica da viscosidade, os autores propuseram diagramas que relacionam pressão-viscosidade-temperatura-solubilidade (Diagrama de Daniel).

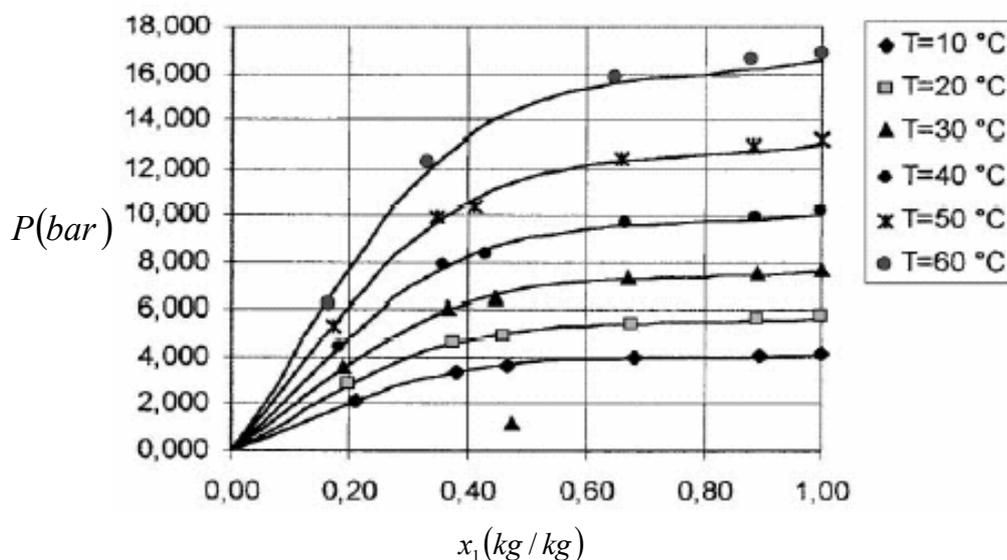


Figura 2.4 Pressão de equilíbrio versus composição para o sistema R-134a + Icematic SW32, variação (1) do modelo de Flory Huggins (Tesser et al., 1999).

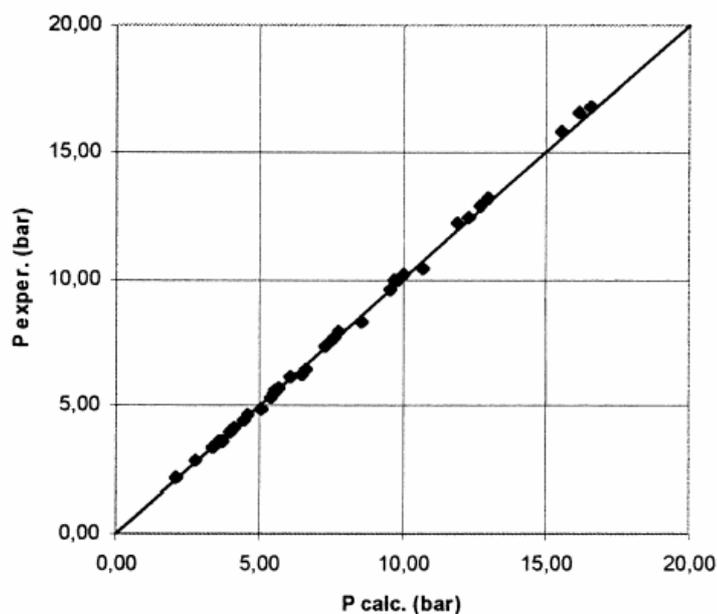


Figura 2.5 Pressão experimental versus pressão calculada pela variação (3) (Tesser et al., 1999).

Wahlström e Vamling (2000) modelaram dados de solubilidade de 20 pares de misturas de fluido refrigerante e óleos lubrificantes pentaeritritol éster utilizando os seguintes modelos termodinâmicos: Flory-Huggins (1986), UNIQUAC (1975), Wilson (1964), Heil e Prausnitz (1966) e NRTL (1968) (Renon e Prausnitz, 1968). Como cada um dos modelos possui dois parâmetros de ajuste, são necessários para cada modelo 40 parâmetros para correlacionar os 20 pares de misturas. Os refrigerantes foram: R-125, R-134a, R-143a, R-

152a e R-32. Os óleos foram o PEC 5, PEC 9, PEB 6 e o PEB 8. Comparando os resultados, verificou-se que os modelos Flory-Huggins e UNIQUAC apresentaram o menor desvio médio na pressão de vapor estimada, inferior a 2,1% para todos os pares testados. Em uma segunda parte do trabalho, os autores modificaram os dois melhores modelos citados anteriormente com técnicas de contribuição de grupos, o que reduziu os 40 parâmetros ajustáveis a apenas 15, mas com um aumento do desvio médio na pressão de vapor para 3,75%.

Yokozeke (2001) modelou a solubilidade de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes com equações de estado cúbicas (van der Waals, Soave Redlich-Kwong modificada e Peng-Robinson). A dependência do parâmetro “a” da equação de estado cúbica com a temperatura foi modelada como uma função empírica para os refrigerantes puros e óleos puros. Um modelo hipotético universal para óleos lubrificantes foi desenvolvido (UniOIL) e utilizado para todos os tipos de óleos nas misturas modeladas. As regras de misturas usadas para os parâmetros “a” e “b” da equação de estado foram mais gerais que a fórmula de van der Waals-Berthelot, e a justificativa para a utilização dessas regras foi discutida. Os refrigerantes estudados foram R-32, R-125, R-134a, R-143a, R-152a, R-12, R-123 e R-13B1. Os lubrificantes foram o mineral naftênico (ISO 56), o alquilbenzeno (ISO 15 e 32) e o poliol-éster (ISO 32 e 68). A faixa de temperaturas foi de -30 a 90°C. Todos os óleos foram descritos através do modelo UniOIL. Foi demonstrado que a solubilidade prevista com as equações de estado cúbicas citadas acima estão em boa concordância com os dados experimentais. Todas as equações de estado mostraram praticamente a mesma precisão no ajuste dos dados experimentais.

Fleming e Yan (2003) relataram a dificuldade na previsão de dados de equilíbrio líquido-vapor para misturas de fluido refrigerante e óleo lubrificante quando dados experimentais não estão disponíveis para ajuste dos parâmetros de interação binária, principalmente quando o fluido refrigerante se trata de uma mistura de refrigerantes. Os autores propuseram uma correlação semi-empírica para os parâmetros de interação binária dessas misturas presentes nos modelos de composição local relacionando-os com características físicas conhecidas, como a temperatura crítica do refrigerante e as massas moleculares dos dois componentes. Essa correlação pode ser utilizada, em uma primeira aproximação, para misturas onde a razão da massa molecular do óleo e do refrigerante encontra-se ente 2,9 e 8,1. O modelo de composição local usado nas previsões foi o NRTL. Foram testadas as seguintes misturas de refrigerante (proporções em massa) com um óleo lubrificante POE ISO 46: R-134a/R-227ea (68/32), R-134a/R-227ea (78/22), R-22/R-142b (60/40), R-22/R-142b (40/60) e R-125/R-143a (50/50). Os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados com os da literatura.

Assael et al. (2003) discutiram o estado-da-arte sobre a determinação da viscosidade dos fluidos refrigerantes R-32, R-124, R-125, R-134a, R-141b e R-152a e suas misturas nas fases vapor e líquido saturado baseando-se em dados experimentais de nove laboratórios na faixa de temperaturas de -30 a 70°C. As análises revelaram que existiam discrepâncias significantes entre os resultados dos diferentes autores e que essas discrepâncias tendiam a ser maiores quando as técnicas de medição eram diferentes. Assael et al. também propuseram um método de Vesovic e Wakeham (1989) modificado para a predição da viscosidade de misturas de refrigerantes a partir de dados de seus componentes puros. Os máximos desvios observados com relação aos valores experimentais foram inferiores a 8,8%. Os autores enfatizaram a necessidade de metodologias de medição e predição mais precisas nessa área e especificamente na área de misturas de refrigerantes e óleos lubrificantes.

Park et al. (2004) fizeram uso da lei de Raoult, do modelo de Flory-Huggins e de relações empíricas para correlacionar os dados experimentais de solubilidade de misturas binárias de R-134a e PAG ISO 46. Os autores verificaram que a lei de Raoult oferece uma boa correlação para frações mássicas de PAG inferiores a 30%. O modelo de Flory-Huggins forneceu bons resultados para toda a faixa de concentração, mas a correlação empírica mostrou-se mais precisa.

Guillemet e Lottin (2004) utilizaram um modelo proposto por Yokozeki et al. (2000) para determinar o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura ternária constituída de dois fluidos refrigerantes HFC e um óleo sintético POE. A fugacidade dos componentes foi calculada a partir da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com a regra de mistura proposta por Yokozeki. O interesse principal do modelo físico reside no pequeno número de parâmetros a determinar para obter informações completas e precisas. A mistura modelada foi composta do refrigerante R-410A e um óleo POE, cuja graduação ISO não foi informada. A faixa de temperaturas foi de -20 a 50°C. Segundo os autores, os resultados obtidos demonstraram que as propriedades críticas e a massa molecular do óleo não foram estimadas com a precisão necessária para a predição adequada do equilíbrio líquido-vapor da mistura.

Tsuji et al. (2004) correlacionaram seus dados experimentais de solubilidade e densidade de misturas de R-744 e PAG a 71°C utilizando a equação de estado de Peng e Robinson (1976). Os parâmetros volumétricos de atração e repulsão molecular foram avaliados a partir das propriedades críticas dos componentes puros a partir dos modelos propostos por Stryjek e Vera (1986). Contudo, os parâmetros críticos para o óleo PAG não estavam disponíveis e os autores fizeram uso dos parâmetros do  $C_{10}H_{22}$  em substituição aos do óleo PAG. A regra de mistura adotada foi a de van der Waals com dois parâmetros ajustados a partir dos dados de pressão de ponto de bolha da mistura. A equação de estado

previu razoavelmente a pressão de ponto de bolha da mistura, mas mostrou-se pouco satisfatória na previsão da densidade da mistura líquida.

Tesser et al. (2004) modelaram oito misturas binárias constituídas dos refrigerantes R-125, R-134a, R-143a e R-32 e de dois óleos lubrificantes perfluor polieter (PFPE) na faixa de temperaturas de -40 a 60°C. O modelo de Flory-Huggins modificado (Tesser et al., 1999) foi utilizado na correlação dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). O autores consideraram os resultados satisfatórios e destacaram que os outros modelos classicamente utilizados são menos eficientes pois não consideram as discrepâncias moleculares entre o óleo e o refrigerante.

Quiñones-Cisneros et al. (2005) relataram os aspectos gerais do comportamento do equilíbrio de fases e da viscosidade da fase líquida destacando os efeitos da assimetria das misturas de refrigerantes e lubrificantes. A equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) juntamente com a teoria do atrito para a viscosidade (Quiñones-Cineros et al., 2000) foi usada para apresentar o estado-da-arte, ilustrando a complexidade do comportamento de fases e da viscosidade dessas misturas. As ferramentas teóricas mostraram-se precisas tanto qualitativamente como quantitativamente. Contudo, os autores ressaltaram que o principal objetivo do trabalho não foi a descrição específica de uma mistura em particular, mas sim um entendimento global do equilíbrio de fases e do comportamento da viscosidade tendo em vista as assimetrias moleculares desses sistemas. Os autores apresentaram discussões sobre equilíbrio líquido-líquido-vapor, líquido-líquido e fenômenos barotrópicos, ou seja, inversões de fase em fases líquidas. Os mesmos relataram a dificuldade no desenvolvimento de métodos preditivos devido à ausência de parâmetros críticos e identificação dos componentes dos óleos lubrificantes comerciais.

Monsalvo et al. (2005) testaram o desempenho de diferentes regras de mistura e modelos encontrados na literatura para a previsão da viscosidade de misturas de R-134a e lubrificante TEGDME (tetraetileno glicol dimetil-éter). A faixa de temperaturas foi de 20 a 100°C e a faixa de pressões de 0 a 100 MPa. Os modelos testados foram a Teoria de Esferas Rígidas (*Hard-Sphere Theory*, Assael et al., 1992), a Teoria do Atrito (*Friction Theory*, Quiñones-Cineros et al., 2000), o Modelo do Volume Livre (*Free Volume Model*, Allal et al., 2001) e o Método de Auto-Referência (*Self-Referencing Method*, Kanti et al., 1989). As regras de mistura testadas para a viscosidade foram a de Grunberg e Nissan (1949) e Katti e Chaudhri (1964). O melhor resultado foi obtido com a regra de mistura de Grunberg e Nissan (1949) com um parâmetro de ajuste. Com relação aos modelos, os menores desvios foram observados com o Método de Auto-Referência que possui nove coeficientes de ajuste.

López e Cardona (2006) demonstraram a habilidade da equação de estado de Peng-Robinson Stryjek-Vera (1986) combinada com as regras de mistura de Wong-Sandler (1992) e o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) na previsão do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias assimétricas de R-744 e *n*-alcanos. Os autores destacaram a importância do uso de regras de misturas apropriadas para os termos de atração e de repulsão molecular na representação do equilíbrio líquido-vapor de misturas com grandes diferenças moleculares. Foram examinados dez pares de misturas. Na maioria dos casos, os desvios entre os dados experimentais e os valores calculados com o modelo proposto pelos autores foram inferiores àqueles calculados em outros trabalhos com diferentes modelos termodinâmicos. Os autores também estudaram a capacidade preditiva deste modelo como consequência da função objetivo usada na otimização dos parâmetros dos dados experimentais. Os resultados indicaram que o procedimento de cálculo da função objetivo baseada nas pressões de ponto de bolha pode assegurar uma maior precisão tanto na predição da pressão, como na predição da fase vapor em comparação com outras funções objetivo que não utilizam esse tipo de cálculo.

Bobbo et al. (2006) modelaram os dados experimentais de solubilidade de misturas de R-744 e óleos pentaeritritol tetraquil éster (PEC's), precursores dos óleos lubrificantes POE, a 10°C. A equação de estado cúbica de Peng-Robinson Stryjek-Vera (1986) com as regras de mistura de Huron-Vidal (1979) e o modelo UNIQUAC (1975) para a energia de Gibbs em excesso foram utilizados. Os modelos foram adaptados para superar a ausência de informações básicas (propriedades críticas) dos PEC's. Os autores não informaram os detalhes da metodologia usada nessa adaptação dos modelos. O desvio médio na previsão da pressão ficou abaixo de 0,5%.

Em resumo, conclui-se que os modelos de equação de estado e de coeficientes de atividade vêm sendo aplicados com sucesso na predição do ELV de misturas de óleo e refrigerante quando as informações relevantes à aplicação destes modelos (ou seja, as propriedades e constantes relativas ao óleo) encontram-se disponíveis. A disponibilidade de modelos é significativamente mais extensa para os refrigerantes HFC.

Para aplicações de ciclo transcrito (ou seja, que usam o R-744), a disponibilidade de modelos, sejam eles termodinâmicos ou empíricos, é bem menor. Isso se deve às interações termodinâmicas mais complexas entre os componentes (separação de fases e proximidade do ponto crítico). A Tabela 2.3 sumariza os estudos de modelagem de propriedades de misturas de óleo e refrigerante.

Tabela 2.3 Resumo dos principais estudos de modelagem aqui revisados.

Referência	Refrigerante	Óleo Lubrificante	T (°C)	P (bar)	Propriedades
Spauschus (1963a)	R-12	MN	18 - 99	1-33	ELV
Spauschus (1963b)	R-12	MN	-30 - 100	1-35	ELV
Hesse e Kruse (1988)	R-22, R-114	AB ISO 32	-20 - 80	2-30	ELV, ELLV
Grebner e Crawford (1993)	R-12, R-134a	MN ISO 12, MP ISO 102, PAG ISO 56, POE ISO 24	-46 - 121	1-40	ELV
Martz e Jacobi (1994)	R-22, R-125, R-134a, AZ20	POE ISO 68	-46 - 121	1-34,5	ELV
Michels e Sienel (1995)	R-410A, R-407C	POE ISO 68	0 - 80	1-37	ELV
Burton et al. (1999)	R-32, R-410A	POE ISO 68	-50 - 50	1-35	ELV, ELLV
Tesser et al. (1999)	R-134a, R-143a, R-236fa, R-125, R-32	POE ISO 32	-60 - 60	2-20	ELV
Yokozeke et al. (2000)	R-125, R-32, R-134a, R-143a	AB ISO 15, AB ISO 32	-40 - 80	1-55	ELV, ELLV, $\eta$
Wahlström e Vamling (2000)	R-125, R-134a, R-143a, R-152a e R-32	PEC 5, PEC 9, PEB 6, PEB 8	30 - 90	0,5-21	ELV
Yokozeke (2001)	R-32, R-125, R-134a, R-13B1, R-143a, R-152a, R-12, R-123	POE ISO 32 e 68, AB ISO 15 e 32, MN ISO 56	-30 - 90	1-40	ELV, ELLV
Fleming e Yan (2003)	R-134a/R-227ea, R-134a/R-227ea, R-22/R-142b, R-22/R-142b, R-125/R-143a	POE ISO 46	-15 - 40	1-30	ELV, ELLV
Assael et al. (2003)	R-32, R-124, R-125, R-134a, R-141b, R-152a	n-hexano, n-heptano, n-octano, ciclopentano	-30 - 70	-	$\eta$
Park et al. (2004)	R-134	PAG ISO 46	-20 - 60	1-17	ELV
Guillemet e Lottin (2004)	R-410A	POE	-20 - 50	1-20	ELV
Tsuji et al. (2004)	R-744	PAG ISO 56	71	1-200	ELV, $\rho$
Tesser et al. (2004)	R-125, R134a, R-143a, R-32	PFPE	-40 - 60	2-35	ELV, ELLV

Tabela 2.4 (continuação).

Referência	Refrigerante	Óleo Lubrificante	T (°C)	P (bar)	Propriedades
Monsalvo et al. (2005)	R-134a	TEGDME	20 - 100	100 - 1000	$\eta$
López et al. (2006)	R-744	<i>n</i> -alcanos	-46 - 300	1-133	ELV
Bobbo et al. (2006)	R-744	PEC 4, PEC 5, PEC 6 , PEC 7, PEC 8	10	0-45	ELV

## **3 METODOLOGIA**

O presente capítulo visa descrever e apresentar os aparatos experimentais desenvolvidos e utilizados no presente trabalho. O capítulo será dividido em duas partes. Inicialmente, serão detalhados todos os equipamentos experimentais e as técnicas utilizadas para a determinação das propriedades termofísicas das misturas R-744/POE ISO 56, R-744/AB ISO 32 e R-600a/POE ISO 7. Em seguida, uma validação dos procedimentos experimentais é apresentada.

### **3.1 EXPERIMENTOS**

#### **3.1.1 Materiais e Métodos**

O presente trabalho foi realizado no POLO (Laboratórios de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica), Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. No início do projeto, dispunha-se de uma bancada experimental para a medição de propriedades termofísicas de misturas de óleo e refrigerante a baixas pressões (até 15 bar). A bancada encontrava-se em estágio final de montagem e pronta para testes iniciais, tendo sido projetada e construída com base nos estudos de Van Gaalen et al. (1990, 1991a, 1991b) e Barbosa (2004).

A bancada de baixas pressões é ilustrada nas Figuras 3.1 e 3.2. Antes de qualquer procedimento experimental, faz-se uma limpeza em toda a bancada utilizando o solvente R-141b com o objetivo de eliminar qualquer tipo de impureza e, em seguida, faz-se um vácuo de aproximadamente 0,04 mbar. Massas de óleo e refrigerante são inseridas no reservatório de equilíbrio (2), fabricado em alumínio, com diâmetro externo de 115 mm, com 12 mm de espessura de parede e com um volume de aproximadamente quatro litros. A temperatura de equilíbrio da mistura é estabelecida por um banho termostático (1), que faz circular água de refrigeração no tanque de água (6), dentro do qual é imerso o reservatório de equilíbrio (2). A pressão de equilíbrio no reservatório é, portanto, neste experimento, a variável

dependente. Uma bomba de engrenagens (5) faz circular a mistura líquida no aparato experimental. A mistura é inicialmente dirigida a um transdutor de fluxo de massa do tipo Coriolis (4) que registra tanto a vazão mássica como a densidade da mistura. A jusante do transdutor Coriolis encontra-se um cilindro oco soldado à parede do tanque no qual é acoplado um viscosímetro em miniatura (3), que será descrito em mais detalhes abaixo. Após circular pelo viscosímetro, a mistura retorna ao reservatório de equilíbrio. O reservatório de equilíbrio foi instrumentado com um transdutor de pressão (P) e três termopares (T) que, posicionados em alturas distintas, lêem tanto a temperatura da fase líquida quanto da fase vapor. A linha de descarga da bomba de engrenagens possui uma ramificação onde se encontra um cilindro de amostragem de aço inoxidável de 150 ml (7). É por intermédio de uma análise gravimétrica na amostra de mistura líquida coletada no cilindro que é medida a solubilidade do refrigerante no óleo. O aparato experimental é integrado a um condicionador de sinais (8) e a um sistema computadorizado de aquisição e tratamento de dados (9) em ambiente Labview desenvolvido especialmente para essa bancada. As Figuras 3.3 e 3.4 ilustram a interface do programa em Labview para aquisição e tratamento dos dados experimentais. O Apêndice 1 lista em detalhes os equipamentos e suas respectivas faixas de operação na bancada de baixas pressões.

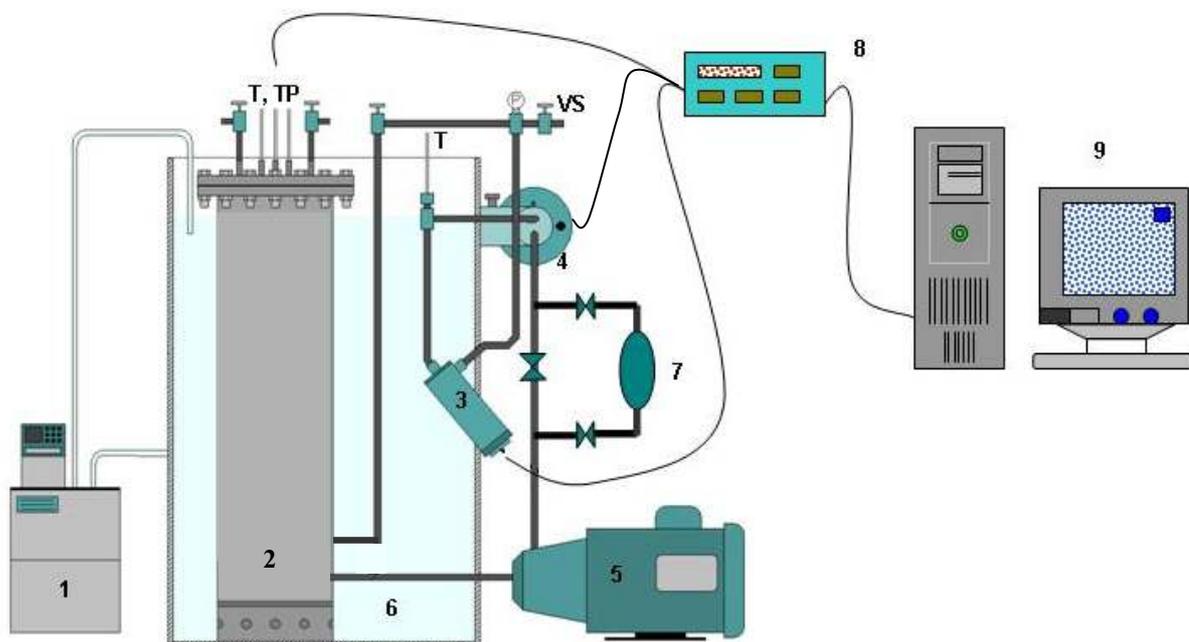


Figura 3.1 Esquema da Bancada de Propriedades Termofísicas. (1) banho termostático, (2) reservatório de equilíbrio, (3) viscosímetro, (4) transdutor de vazão e densidade, (5) bomba de engrenagens, (6) tanque de água, (7) cilindro de amostragem, (8) condicionador de sinais, (9) sistema de aquisição e tratamento de sinais, (T) termopar, (P) transdutor de pressão, (VS) válvula de serviço.



Figura 3.2 Bancada de Propriedades Termofísicas para pressões de até 15 bar.



Figura 3.3 Interface do ambiente gerado em Labview para aquisição e tratamento dos dados experimentais.

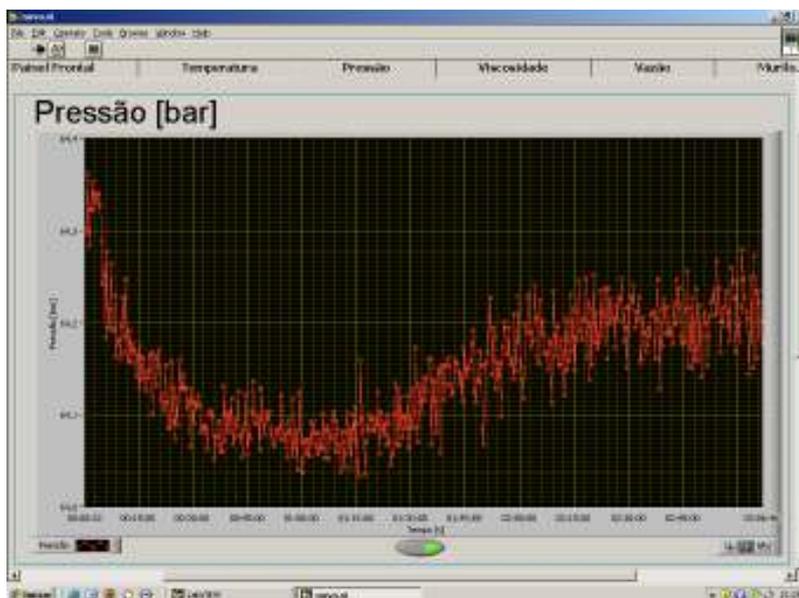


Figura 3.4 Interface do ambiente em Labview para monitoração experimental da pressão.

O sistema de medição de viscosidade é constituído por um sensor (viscosímetro) e por um equipamento para controle eletrônico. O princípio de funcionamento do viscosímetro em miniatura se baseia no movimento alternativo de um pistão no interior de uma cavidade de medição dentro da qual se encontra o fluido a ser caracterizado. O viscosímetro contém duas bobinas magnéticas inseridas em um corpo de aço inoxidável e o pistão é acionado magneticamente em meio ao fluido. O tempo requerido para o pistão mover-se uma distância conhecida (aproximadamente 5 mm) está precisamente relacionado, mediante uma calibração, à viscosidade do fluido. O fluido é insuflado pelo próprio movimento do pistão, que se encarrega também de removê-lo da cavidade. A temperatura é medida continuamente com o uso de uma resistência de platina (RTD) montada na base da cavidade de medição. Como a viscosidade de um fluido varia significativamente com a temperatura é importante conhecer com exatidão a temperatura na cavidade de medição. O viscosímetro (modelo SPC-571, Cambridge Applied Systems) é ilustrado na Figura 3.5, onde o pistão e o dispositivo de acionamento magnético são mostrados à direita. O viscosímetro pode ser visualizado na Figura 3.6. Faixas de valores de viscosidade (por exemplo, de 0,5 a 10 cP e de 5 a 100 cP) são contempladas por pistões de diferentes diâmetros, devidamente calibrados pelo fabricante.

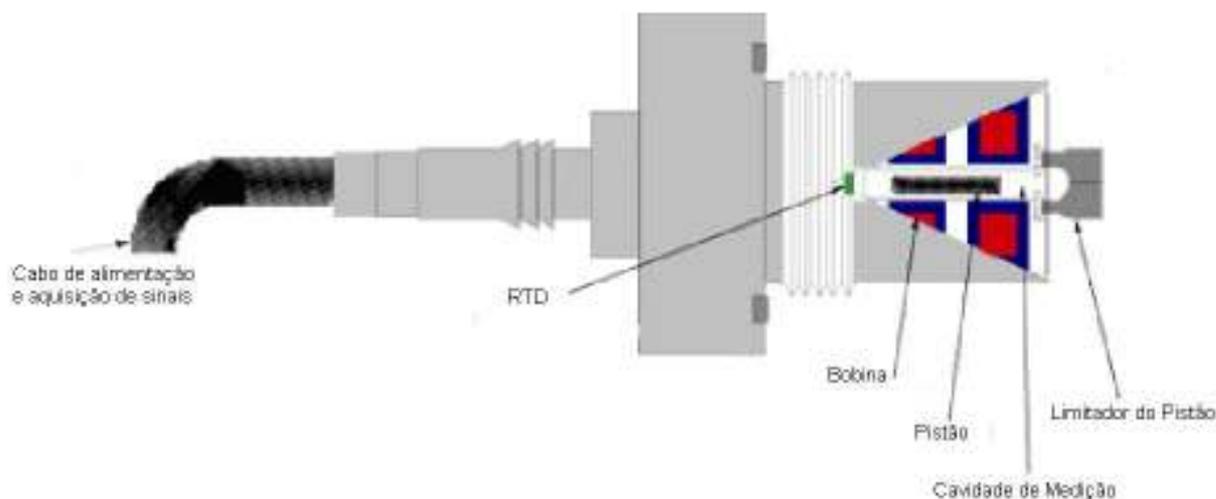


Figura 3.5 Viscosímetro em miniatura SPC-571 CAS.

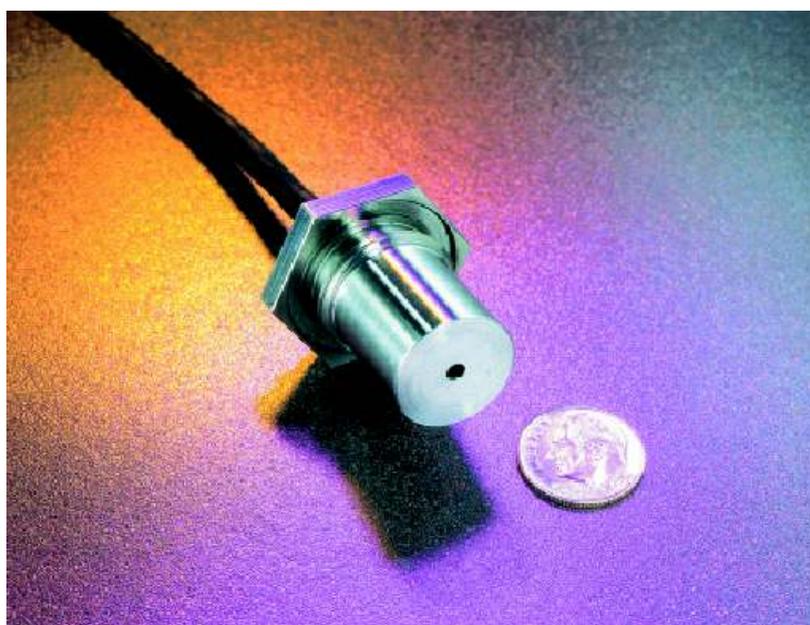


Figura 3.6 Viscosímetro em miniatura SPC-571 CAS.

As condições de equilíbrio termodinâmico são estabelecidas na bancada experimental pela igualdade de temperatura entre as fases líquida e vapor e também pelas leituras constantes de densidade, viscosidade e pressão. Dependendo da mistura a ser testada, esse equilíbrio é alcançado em um intervalo de tempo (transiente inicial) que pode variar de uma a três horas. O critério adotado para certificar-se que a bancada experimental realmente está em equilíbrio e que as medições podem ser realizadas é que, passado o

transiente inicial, as temperaturas da fase vapor e líquida devem apresentar variações inferiores a  $0,2^{\circ}\text{C}$  durante um intervalo de tempo trinta minutos.

As Figuras 3.7 e 3.8 exibem um aparato experimental construído à parte para a medição da solubilidade por meio de uma análise gravimétrica. O aparato consiste de uma balança digital de precisão (1), uma estrutura de acrílico e alumínio (2) para fixação do cilindro de amostragem (3) e um quitasato com volume interno de 1 litro (4) para impedir que gotas de óleo escapem do sistema durante o processo de expansão do refrigerante.

A solubilidade é determinada através do procedimento a seguir. Após o estabelecimento de condições de equilíbrio termodinâmico na bancada, são gravados os dados de temperatura, pressão, viscosidade e densidade da fase líquida, sendo também coletada uma amostra de mistura líquida. Em seguida, na análise gravimétrica, a amostra de mistura líquida é pesada, conhecendo-se assim a massa da amostra de refrigerante e óleo. O refrigerante da amostra é totalmente expandido para o ambiente com o auxílio de uma bomba de vácuo (Edwards modelo 18 CFM). Assim, por subtração da massa de óleo da massa da amostra, medida após a evacuação do refrigerante, é possível calcular a solubilidade através de:

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (3.1)$$

onde  $x_1$  é a fração mássica de refrigerante em solução na amostra (solubilidade),  $m_1$  a massa de refrigerante na amostra e  $m_2$  a massa de óleo na amostra.

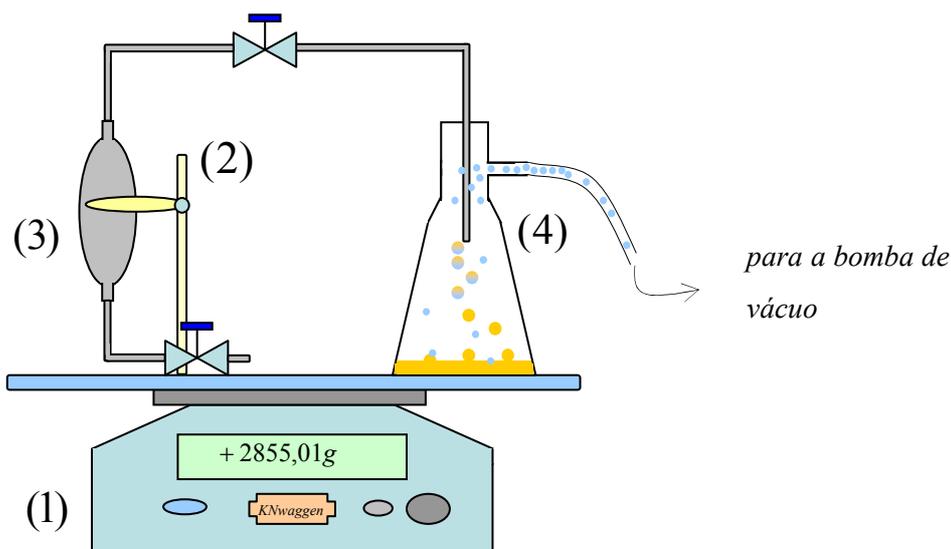


Figura 3.7 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para medição de solubilidade. (1) balança digital de precisão, (2) estrutura de acrílico e alumínio, (3) cilindro de amostragem da bancada, (4) quitasato.



Figura 3.8 Aparato experimental utilizado para medição de solubilidade a baixas pressões.

Tendo realizado as medições de propriedades para uma determinada combinação de massas de óleo e refrigerante na bancada, uma nova carga de óleo ou de refrigerante é efetuada para que se possa variar (para mais ou para menos) a solubilidade medida ao longo de uma isoterma. Ao final da carga (efetuada pela válvula de serviço no topo do reservatório de equilíbrio), o sistema experimenta um transiente, que pode variar de uma a três horas dependendo das condições de temperatura e concentração global, até que medições para a nova condição de equilíbrio possam ser realizadas. Após terminada uma isoterma, o procedimento é repetido para as novas temperaturas.

Como parte do presente projeto, uma nova bancada, semelhante à exibida anteriormente na Figura 3.1, foi projetada e construída para atender os requisitos de operação e segurança necessários para caracterizar misturas com pressões de vapor mais elevadas, como por exemplo as misturas de R-744 e óleo lubrificante. A Figura 3.9 mostra a nova bancada de propriedades termofísicas para pressões de até 125 bar. O princípio de funcionamento da bancada de altas pressões é essencialmente o mesmo da bancada de baixas pressões. Desta forma, o transdutor de fluxo de massa do tipo Coriolis e o viscosímetro em miniatura usados nessa bancada são os mesmos descritos acima, por se tratarem de equipamentos capazes de operar em altas faixas de pressão. O banho termostático usado na bancada de baixas pressões também foi utilizado no novo aparato. O novo reservatório de equilíbrio foi confeccionado em aço inoxidável AISI 316L com um diâmetro externo de 132 mm, 400 mm de altura, 15 mm de espessura de parede e volume aproximado de quatro litros.

A tubulação, bem como o cilindro de fixação do viscosímetro, também foram feitos em aço inoxidável AISI 316L. A bomba de engrenagens, assim como os demais componentes, isto é, válvulas de bloqueio, válvula de segurança, transdutor de pressão e termopares, também foram substituídos para atender às novas faixas de pressão e temperatura. A especificação completa dos componentes da bancada de altas pressões é apresentada no Apêndice 2. A Figura 3.10 mostra uma vista superior do reservatório de equilíbrio da nova bancada, onde podem ser observados alguns detalhes da instrumentação como os termopares, o transdutor de pressão e as válvulas de serviço.

O aparato experimental utilizado para determinar a solubilidade das misturas, anteriormente descrito na Figura 3.7, também foi adaptado para altas pressões com a inclusão de uma válvula reguladora de pressão entre o cilindro de amostragem e o quitasato. A Figura 3.11 exibe a nova configuração do aparato.



Figura 3.9 Bancada de Propriedades Termofísicas para pressões de até 125 bar.

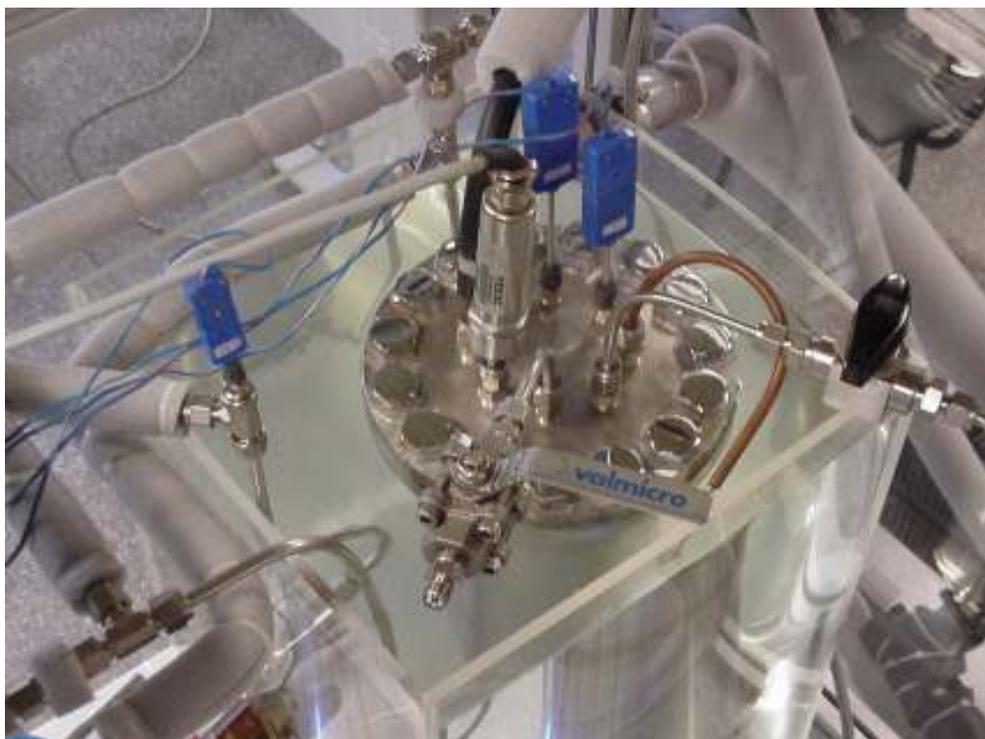


Figura 3.10 Vista superior do reservatório de equilíbrio.



Figura 3.11 Aparato experimental para medir solubilidad (até 125 bar).

Foram realizados ensaios com uma mistura de R-600a (isobutano) e óleo lubrificante POE ISO 7 na bancada de baixas pressões. O R-600a foi fornecido pela companhia AGA Brasil e possui uma pureza de 99,5%. O óleo lubrificante foi fornecido pela EMBRACO S/A. A faixa de temperaturas dos ensaios foi de 10 a 60°C. A mistura foi avaliada em toda sua faixa de composições, ou seja, 0 a 100% de refrigerante em massa. Foram obtidos dados de viscosidade, densidade e solubilidade da mistura líquida.

O fluido R-744 (dióxido de carbono) foi testado com dois óleos lubrificantes, um alquilbenzeno AB ISO 32 e um poliol éster POE ISO 56. O R-744 foi fornecido pela AGA Brasil e possui uma pureza de 99,99%. Os dois óleos lubrificantes foram fornecidos pela EMBRACO S/A. Os ensaios foram realizados na bancada de altas pressões. A faixa de temperaturas avaliada foi de 12 a 75°C. Quando possível, as misturas também foram investigadas em toda a sua faixa de composições. Foram obtidos dados de solubilidade e densidade da mistura líquida. Devido à ocorrência de avarias sistema de medição de viscosidade durante a execução dos testes com R-744 e óleo, as medições de viscosidade para essas misturas não foram realizadas.

Algumas propriedades termodinâmicas, como massa molecular ( $M$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e fator acêntrico ( $\omega$ ), tanto dos fluidos refrigerantes como dos óleos lubrificantes são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades termodinâmicas dos fluidos em estudo.

Fluido	$M$ (kg/kmol)	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)	$\omega$
R-600a	58,12	134,7	36,4	0,1853
R-744	44,01	30,98	73,77	0,2249
POE ISO 7	356	469,9	11,27	0,7915
POE ISO 56	763	-	-	-
AB ISO 32	400	-	-	-

Os dados dos fluidos refrigerantes mostrados na Tabela 3.1 foram obtidos do programa *REFPROP* 7.0 (NIST, 2002). As massas moleculares dos óleos POE ISO 7 e ISO 56 foram fornecidos pelos fabricantes. As propriedades críticas e o fator acêntrico do óleo POE ISO 7 foram estimadas com o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (Poling et al., 2000) a partir da cadeia carbônica deste óleo também fornecida pelo fabricante. Devido à necessidade de se conhecer a estrutura molecular para estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico, não foi possível calcular as propriedades dos demais óleos, uma vez que suas composições e estrutura química não estavam disponíveis.

## 3.2 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Com o intuito de validar o procedimento experimental na bancada de baixas pressões, foram realizadas medições de pressão de saturação de R-134a puro e de densidade e viscosidade de um óleo poliol éster POE ISO 10, para o qual se dispunha de curvas de viscosidade absoluta e densidade em função da temperatura fornecidas pelo fabricante. Posteriormente também foram realizadas medições de pressão de vapor e densidade do R-744 puro na bancada de altas pressões.

A Figura 3.12 exibe medições de pressão de saturação de R-134a. Observa-se uma boa concordância entre os pontos experimentais e os dados tabelados disponíveis no programa EES (Klein, 2004). Verificou-se que entre as temperaturas de 10 e 40°C, o erro médio absoluto foi inferior a 1%.

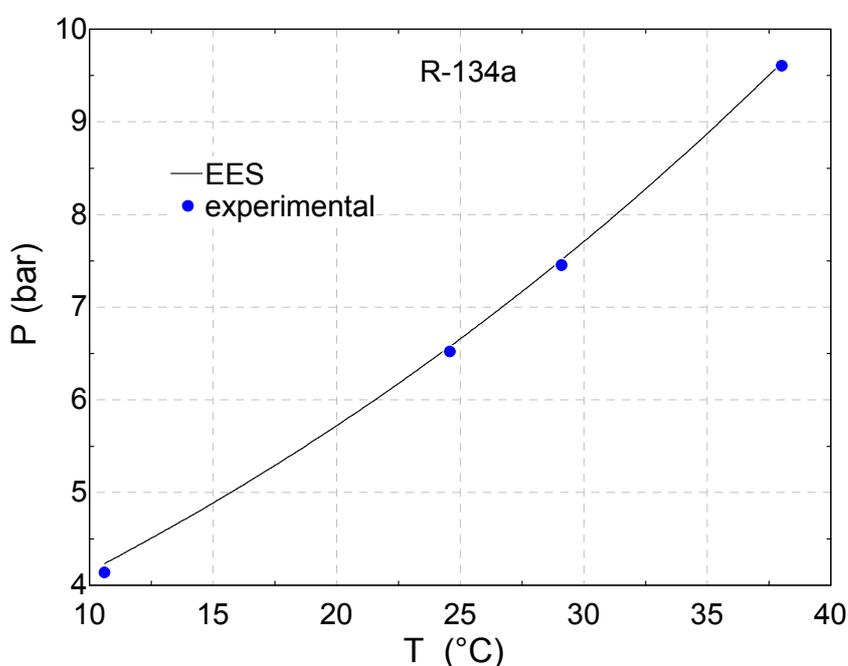


Figura 3.12 Pressão de saturação do R-134a obtida na bancada de baixas pressões.

A Figura 3.13 apresenta as medições de densidade em função da temperatura do óleo POE ISO 10 e os respectivos dados fornecidos pelo fabricante. Durante essas medições, a pressão na bancada foi mantida constante em 1 bar através da adição de nitrogênio ao sistema. O erro médio absoluto para densidade também foi inferior a 1%. A viscosidade experimental desse mesmo óleo lubrificante apresentou um erro médio absoluto de 8% em relação aos valores do fabricante, como pode ser observado na Figura 3.14. Nestas medições de viscosidade, a pressão também foi mantida constante em 1 bar.

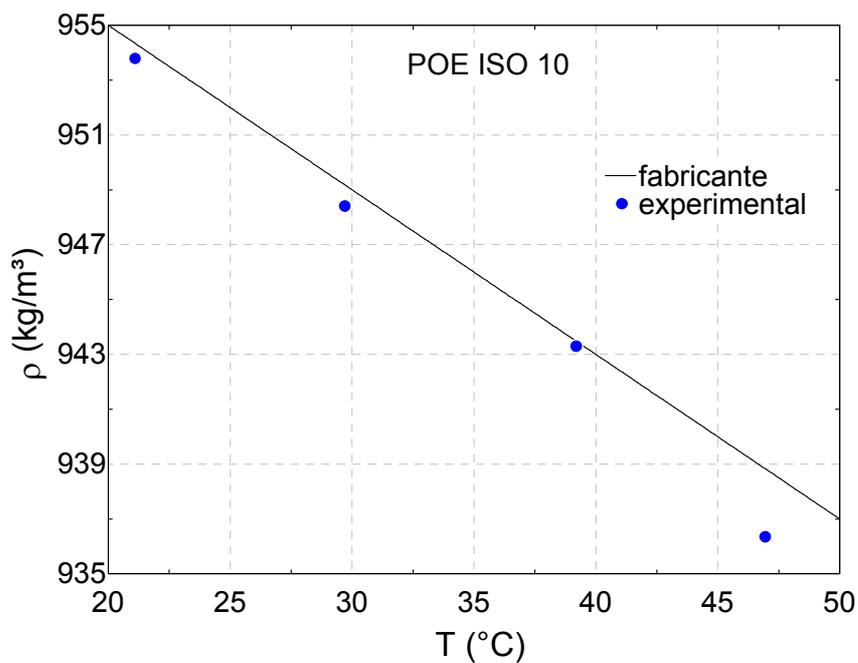


Figura 3.13 Densidade do óleo POE ISO 10 obtida na bancada de baixas pressões.

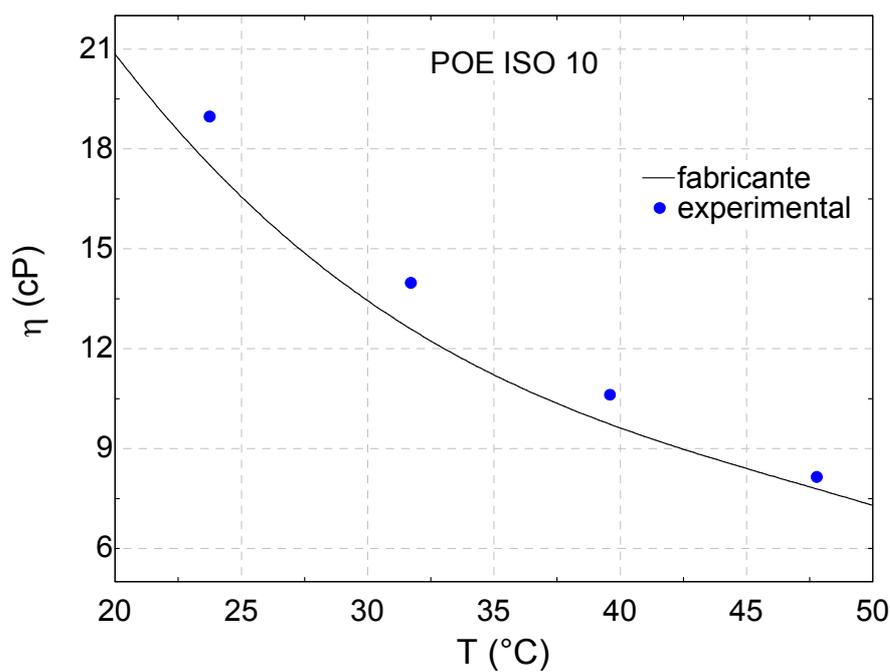


Figura 3.14 Viscosidade absoluta do óleo POE ISO 10 obtida na bancada de baixas pressões.

Na bancada de altas pressões (até 125 bar), também foram realizadas medições de pressão de saturação e de densidade da fase líquida de R-744. Os resultados para a pressão de saturação são ilustrados na Figura 3.15, e os resultados para a densidade podem ser observados na Figura 3.16.

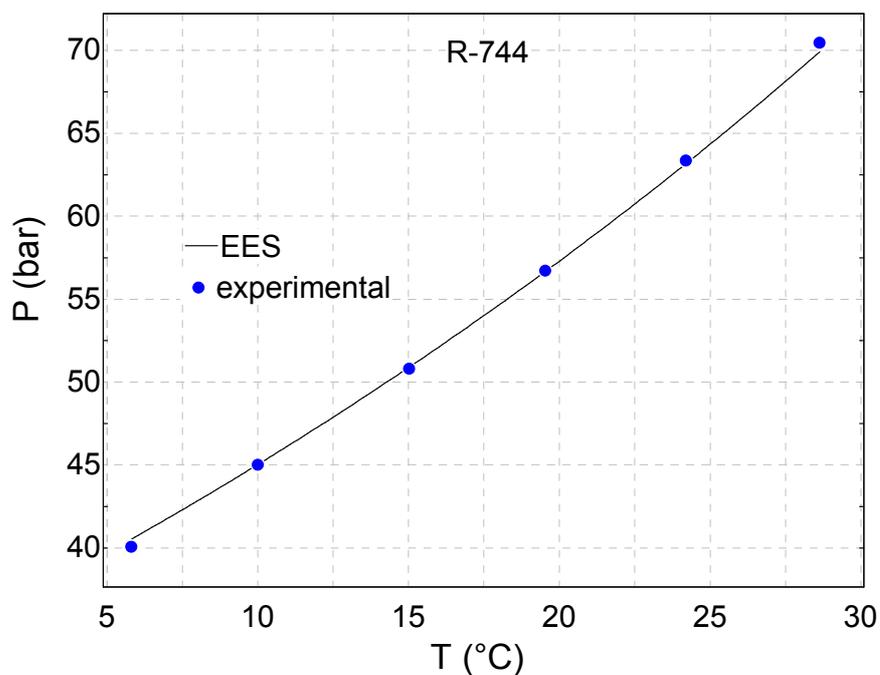


Figura 3.15 Pressão de vapor do R-744 obtida na bancada altas pressões.

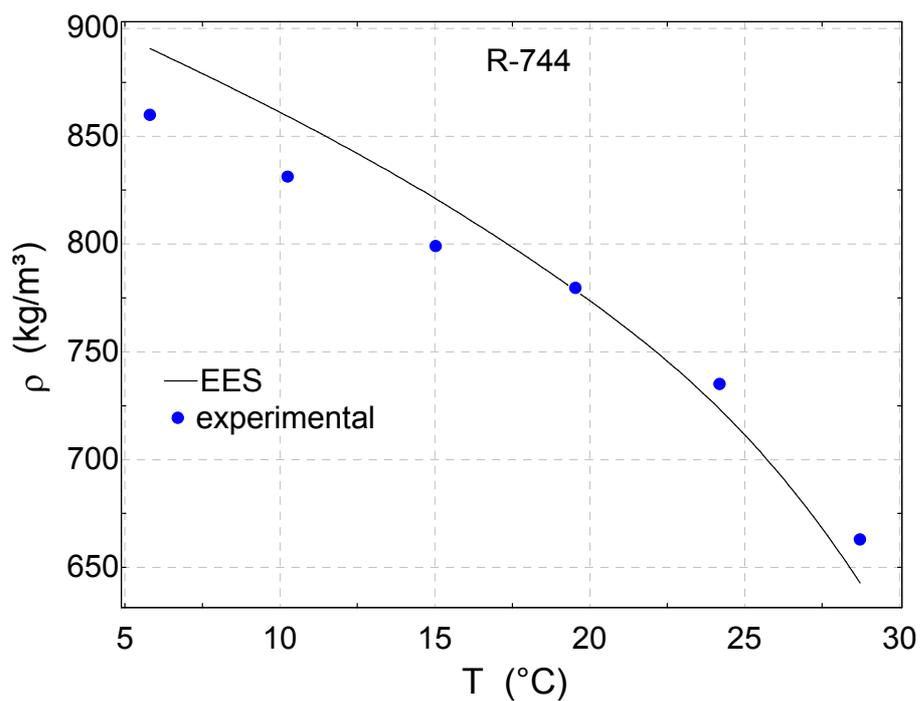


Figura 3.16 Densidade do R-744 obtida na bancada de altas pressões.

Tanto as medições de pressão de saturação como as de densidade da fase líquida do R-744 apresentam uma boa concordância com os valores tabelados do programa EES (Klein, 2004). Os desvios médios absolutos foram inferiores a 1% e 3% para pressão de saturação e para a densidade, respectivamente.

De uma maneira geral, as duas bancadas experimentais se mostraram bastante precisas nas validações experimentais de pressão de saturação, densidade e viscosidade. Este fato confere a confiabilidade necessária às medições de propriedades de misturas.

### 3.2.1 Análise de Incertezas

A análise de incertezas é imprescindível em qualquer trabalho experimental. Formalmente, define-se incerteza como um parâmetro associado com o resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando. Através da incerteza, tem-se uma indicação da qualidade do resultado, além da garantia quando da comparação com resultados de outras fontes (Gonçalves, 1997).

No presente trabalho, a incerteza da solubilidade é calculada considerando a incerteza da balança utilizada. As variáveis de entrada, ou seja, a massa de refrigerante e a massa de óleo na amostra, são estatisticamente dependentes, uma vez que as medições são realizadas por um único instrumento. A incerteza da balança digital, calibrada no Laboratório de Força e Pressão da Fundação CERTI, é de  $\pm 0,03$  g. Este valor foi utilizado no cálculo das incertezas associadas à medição da solubilidade durante a campanha experimental na bancada de altas pressões (misturas envolvendo R-744). Durante essa campanha, o aparato experimental da balança esteve apoiado sobre uma mesa sujeita a pequenas vibrações e também protegido de correntes de ar por uma redoma de policarbonato. Este cuidado se deve ao fato de ter sido verificado que mesmo pequenas perturbações são capazes de interferir na resolução da balança.

Notou-se que durante os testes na bancada de baixas pressões, a localização do aparato experimental nas antigas instalações do laboratório (sobre uma bancada de uso conjunto com outros experimentos e próximo ao insuflamento de ar) não era apropriado para garantir os níveis de incerteza desejados. Estima-se então que, por questões de confiabilidade, a incerteza da leitura das massas na balança para os testes com a mistura de R-600a e POE ISO 7 seja de  $\pm 0,3$  g.

A grandeza solubilidade  $x_1$ , é função de duas variáveis

$$x_1 = f(m_1, m_2) \quad (3.2)$$

onde  $m_1$  é a massa de refrigerante dissolvida na amostra e  $m_2$  é a massa de óleo na amostra. A incerteza padrão da grandeza  $x_1$  é (para variáveis de entrada estatisticamente dependentes)

$$u(x_1) = \left| \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right| u(m_1) + \left| \frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right| u(m_2) \quad (3.3)$$

Assim, para o cálculo da incerteza, tem-se uma incerteza associada com a medição da massa de refrigerante,  $u(m_1)$ , e outra incerteza para a medição da massa de óleo da amostra,  $u(m_2)$ ,

$$\begin{aligned} m_1 &= \bar{m}_1 \pm u(m_1) \\ m_2 &= \bar{m}_2 \pm u(m_2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

A fim de simplificar a análise, são feitas as seguintes definições,

$a$  = massa do aparato experimental totalmente repleto de mistura;

$b$  = massa do aparato experimental totalmente vazio e em vácuo;

$c$  = massa do aparato experimental somente com óleo, após o refrigerante ser evacuado.

Dessa forma,

$$\begin{aligned} m_1 &= (a - b) - (c - b) = (a - c) \\ m_2 &= (c - b) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Analogamente, as expressões para as incertezas associadas com as medições de massa de refrigerante e de óleo são as seguintes,

$$u(m_1) = \left| \frac{\partial m_1}{\partial a} \right| u(a) + \left| \frac{\partial m_1}{\partial c} \right| u(c) = u(a) + u(c) \quad (3.6)$$

$$u(m_2) = \left| \frac{\partial m_2}{\partial c} \right| u(c) + \left| \frac{\partial m_2}{\partial b} \right| u(b) = u(c) + u(b)$$

Como,

$$u(a) = u(b) = u(c) = u(m) \quad (3.7)$$

teremos,

$$\begin{aligned} u(m_1) &= 2u(m) \\ u(m_2) &= 2u(m) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Calculando as derivadas parciais na equação (3.3), tem-se a seguinte expressão para a incerteza da grandeza solubilidade,

$$u(x_1) = \frac{2u(m)(m_2 - m_1)}{(m_2 + m_1)^2} \quad (3.9)$$

A incerteza dos termopares calibrados é  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ , tendo os termopares sido calibrados para a faixa de 0 a  $100^\circ\text{C}$ . A incerteza do transdutor de vazão Coriolis é  $\pm 1\%$  do valor da leitura, a do viscosímetro é  $\pm 1\%$  do fundo escala (0,1 cP para o fundo de escala de 10 cP). E a dos transdutores de pressão é  $\pm 1\%$  do fundo de escala. Após a análise de propagação de incertezas exibida acima, considerando que a incerteza associada à solubilidade é função da incerteza da balança de precisão, concluiu-se que a máxima incerteza da solubilidade para os testes realizados com a mistura R-600a/POE ISO 7 foi de  $\pm 0,0070$  kg/kg e com as misturas que envolvem R-744 foi de 0,0005 kg/kg.

## 4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O surgimento e a consolidação da Termodinâmica Química como ciência podem ser atribuídos aos trabalhos de J.W. Gibbs (1839-1903) e J.H. van't Hoff (1852-1911). A Termodinâmica Química, entendida como a aplicação da Termodinâmica à resolução de problemas químicos, tem como uma de suas aplicações mais relevantes o estudo do Equilíbrio de Fases. A caracterização de propriedades termofísicas de misturas, objeto do presente trabalho, é fundamentada nos conhecimentos da Termodinâmica Química.

O objetivo do presente capítulo é apresentar os principais fundamentos teóricos da Termodinâmica do Equilíbrio e os modelos teóricos que são empregados no trabalho. Inicialmente, serão apresentados os critérios para a existência do equilíbrio, seguidos de modelos para o cálculo de propriedades associadas ao equilíbrio (por exemplo, composição e frações molares) e, finalmente, modelos para a determinação de propriedades termofísicas, como a viscosidade e a densidade de misturas. Para um maior detalhamento teórico em relação à Termodinâmica de Misturas, aconselha-se uma consulta à literatura de Smith et al. (1996), Elliot e Lira (1999) e Assael et al. (1998).

### 4.1 O CRITÉRIO DE EQUILÍBRO DE FASES

Quando duas fases (por exemplo, líquido e vapor) de uma mesma substância pura a  $P$  e  $T$  constantes estão em equilíbrio em um sistema fechado, tem-se que (Smith et al, 1996; Elliot e Lira, 1999):

$$dG^L = dG^V = 0 \quad (4.1)$$

$$G^L = G^V \quad (4.2)$$

onde  $G^k$  é a energia de Gibbs em J/kmol da fase  $k$ , dada por:

$$G^k \equiv U^k - TS^k + PV^k$$

$$\equiv H^K - TS^K \quad (4.3)$$

e

$$dG^k = -S^K dT + V^K dP \quad (4.4)$$

Entre dois estados (1 e 2) a  $T$  constante (ao longo de uma isoterma)

$$dG^k = V^K dP \therefore \Delta G^k = \int_{P_1}^{P_2} V^K dP \quad (4.5)$$

A equação acima representa o ponto de partida para cálculos de Equilíbrio de Fases de substâncias puras e de misturas. A partir dela, é possível definir também o conceito de fugacidade (Elliot e Lira, 1999).

Para um gás ideal,  $V = RT/P$ , e a variação da energia de Gibbs é dada por:

$$dG^{gi} = RT \frac{dP}{P} = RT d(\ln P) \quad (4.6)$$

A fugacidade,  $f^k$ , da substância na fase  $k$  é definida por:

$$dG^k = V^k dP = RT d(\ln f^k) \quad (4.7)$$

de modo que:

$$d(G^k - G^{gi}) = RT d \left[ \ln \left( \frac{f^k}{P} \right) \right] \quad (4.8)$$

e

$$\frac{(G^k - G^{gi})}{RT} = \ln \phi^k \quad (4.9)$$

onde  $\phi^k = f^k/P$  é o coeficiente de fugacidade que pode ser entendido como uma medida do desvio do comportamento de gás ideal.

Através da equação (4.2) e da definição do coeficiente de fugacidade, é possível derivar o critério de equilíbrio de fases em função das fugacidades. Assim,

$$\phi^L = \phi^V \quad (4.10)$$

$$f^L = f^V \quad (4.11)$$

onde as fugacidades das fases podem ser estimadas, por exemplo, a partir da equação de estado para cada fase (Smith et al., 1996; Elliot e Lira, 1999).

No equilíbrio de fases de uma mistura, deve-se considerar também a variação das propriedades da mistura com a variação nos teores dos componentes em cada fase. Assim, para a energia de Gibbs extensiva da fase  $k$ ,

$$d\underline{G}^k = \underline{V}^k dP - \underline{S}^k dT + \sum_i \mu_i^k dn_i^k \quad (4.12)$$

onde  $n_i^k$  é o número de moles do componente  $i$  na fase  $k$  e  $\mu_i^k$  é o potencial químico do componente  $i$  na fase  $k$  dado por:

$$\mu_i^k \equiv \left( \frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}^k \quad (4.13)$$

Para um mol de solução na fase  $k$ , tem-se:

$$dG^k = V^k dP - S^k dT + \sum_i \mu_i^k d\bar{x}_i^k \quad (4.14)$$

onde  $\bar{x}_i^k$  é a fração molar do componente  $i$ .

Para duas fases com  $i$  componentes em equilíbrio (por exemplo, L e V) a  $P$  e  $T$  constantes, em um sistema fechado, tem-se que (Smith et al., 1996; Elliot e Lira, 1999),

$$d\underline{G} = d\underline{G}^V + d\underline{G}^L = 0 \quad (4.15)$$

Assim:

$$\sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0 \quad (4.16)$$

Substituindo a conservação da massa:

$$dn_i^V = -dn_i^L \quad (4.17)$$

Temos:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (4.18)$$

como o critério de equilíbrio de fases para misturas.

É possível mostrar que, para uma substância pura, o potencial químico é a própria energia de Gibbs molar (Elliot e Lira, 1999). Desta forma, generalizando o conceito de fugacidade de um dado componente em uma mistura (a  $T$  constante), tem-se:

$$RTd(\ln \hat{f}_i^k) \equiv d\mu_i^k \quad (4.19)$$

onde  $\hat{f}_i^k$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase  $k$ . No limite quando a composição tende à composição pura, as propriedades em questão tendem aos valores para os componentes puros (Elliot e Lira, 1999). Combinando as equações (4.18) e (4.19), tem-se que:

$$\mu_i^k - \mu_{i,puro} = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i^k}{f_i} \right) \quad (4.20)$$

e no equilíbrio,

$$\mu_i^V - \mu_i^L = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} \right) \quad (4.21)$$

ou seja,

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (4.22)$$

A equação acima será o ponto de partida do presente trabalho para a determinação do equilíbrio de fases de misturas de óleo e refrigerante. Para tal, diferentes abordagens serão utilizadas e comparadas (por exemplo,  $\phi\phi$  e  $\gamma\phi$ ), como serão descritos a seguir.

## 4.2 DETERMINAÇÃO DAS FUGACIDADES PARA DIFERENTES MODELOS DE FLUIDOS

O diagrama da Figura 4.1 sintetiza os diferentes modelos utilizados para o comportamento termodinâmico das misturas e soluções (Elliot e Lira, 1999)

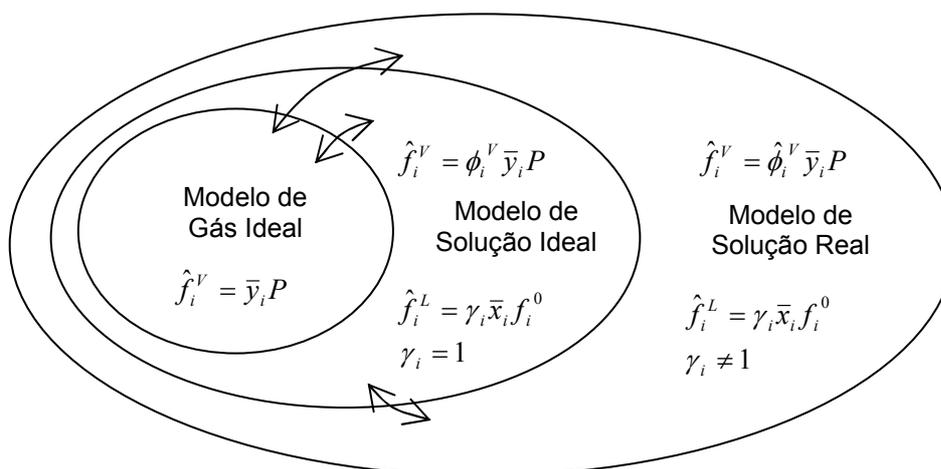


Figura 4.1 Diagrama esquemático dos diferentes modelos de fluidos (Elliot et Lira, 1999).

Dentre os comportamentos de misturas exibidos na Figura 4.1, o comportamento de gás ideal é o mais simples, no qual se admite que as partículas não interagem entre si. O comportamento de gás ideal é um subgrupo das misturas reais e só é admitido sob condições muito rigorosas. A fugacidade de um componente em uma mistura de gases ideais é particularmente simples, ela é igual a sua pressão parcial,  $\bar{y}_i P$  (Smith et al., 1996); e o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  numa mistura de gases ideais é:

$$\hat{\phi}_i^V \equiv \frac{\hat{f}_i^V}{\bar{y}_i P} = 1 \quad (4.23)$$

Consequentemente, numa mistura real, o coeficiente de fugacidade  $\hat{\phi}_i^V$  é uma medida do desvio de comportamento de gás ideal do componente  $i$ .

No modelo de solução ideal, intermediário entre misturas reais e gás ideal, é suposto que as diferentes substâncias são constituídas por moléculas semelhantes. Dessa forma, desprezam-se os efeitos de interação entre os componentes, não havendo variação de volume e de energia mediante a mistura dos mesmos. A fugacidade do componente  $i$  na fase vapor assumindo solução ideal é:

$$\hat{f}_i^V = \phi_i^V \bar{y}_i P \quad (4.24)$$

onde  $\phi_i^V$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  calculado sob as condições de substância pura.

Desvios do comportamento de solução ideal são quantificados pela atividade do componente  $i$

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^0} \quad (4.25)$$

onde  $f_i^0$  representa a fugacidade de  $i$  em um estado padrão, comumente adotado como a fugacidade do componente  $i$  puro à mesma temperatura em que  $\hat{f}_i$  é avaliada. É conveniente definir o coeficiente de atividade como:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{\bar{x}_i} = \frac{\hat{f}_i^L}{\bar{x}_i f_i^0} \quad (4.26)$$

o qual será igual a um para gases ideais e soluções ideais.

Desvios de fugacidade ditos positivos com relação à Regra de Lewis-Randall definida por:

$$\hat{f}_i = \bar{x}_i f_i \quad (4.27)$$

estão associados a coeficientes de atividade maiores que um e, como será visto adiante, à interações mais fortes entre moléculas de natureza semelhante do que entre moléculas distintas (Elliot e Lira, 1999). Da mesma forma, coeficientes de atividade menores que um caracterizam um desvio negativo.

A lei de Raoult descreve o equilíbrio de fases de soluções ideais. Para duas fases  $L$  e  $V$  tem-se:

$$\bar{y}_i f_i^V = \bar{x}_i f_i^L \quad (4.28)$$

onde

$$f_i^V = \phi_i^V P \quad (4.29)$$

e com a correção de Poynting para o volume molar do líquido (Smith et al, 1996):

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} P e = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(V_i^L \frac{(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (4.30)$$

Para pressões baixas, tem-se que  $\phi_i^{sat}/\phi_i \cong 1$  e  $Pe \approx 1$ . Assim:

$$\bar{y}_i P = \bar{x}_i P_i^{sat} \quad (4.31)$$

A equação acima é restrita ao comportamento de soluções ideais. Para misturas de óleo e refrigerante, o comportamento típico é a não conformação à lei de Raoult (salvo sob

algumas condições exemplificadas no Capítulo 5) devido às diferentes naturezas das substâncias. Neste caso, abordagens mais sofisticadas para a determinação das fugacidades se fazem necessárias.

Nas seções a seguir, são apresentadas sucintamente as abordagens adotadas para o cálculo das fugacidades no presente trabalho. No método  $\phi\phi$ , as fugacidades das fases  $L$  e  $V$  são calculadas a partir de coeficientes de fugacidade calculados com base em uma equação de estado (Peng e Robinson, 1976). No método  $\gamma\phi$ , as fugacidades da fase vapor são determinadas via equação de estado e as fugacidades da fase líquida a partir de modelos específicos para os coeficientes de atividade.

### 4.3 A ABORDAGEM $\phi\phi$ PARA O EQUILÍBRIO DE FASES

No presente trabalho, é empregada a equação de estado de Peng e Robinson (1976). A escolha dessa equação deve-se ao fato de sua ampla utilização tanto no campo acadêmico como industrial. Na literatura sobre misturas de óleo e refrigerante, podem ser observados alguns trabalhos que tratam de misturas de refrigerantes HFC's e óleos POE, onde o uso dessa equação na predição do equilíbrio de fases foi considerado satisfatório (Yokozeki, 2001; Quiñones-Cisneros et al., 2005). A equação de estado de Peng e Robinson (1976) é dada por,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4.32)$$

ou em função do fator de compressibilidade,

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^3-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (4.33)$$

onde,

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.34)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.35)$$

$$a(T) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \bar{x}_i \bar{x}_j a_{ij} \quad (4.36)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i b_i \quad (4.37)$$

$$(a_{ij})_{i \neq j} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.38)$$

$$(a_{ij})_{i=j} = a_i \quad (4.39)$$

$n$  é o número de componentes da mistura,  $a_i$  e  $b_i$  são parâmetros do componente  $i$ , que podem ser determinados através das propriedades críticas,

$$a_i = 0,45723553\alpha \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.40)$$

$$b_i = 0,07779607R \frac{T_c}{P_c} \quad (4.41)$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (4.42)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26993\omega^2 \quad (4.43)$$

onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação tipicamente ajustado via dados experimentais,  $\omega$  é o fator acêntrico e  $T_R$  é a temperatura reduzida. Na ausência de dados experimentais,  $k_{ij}$  pode ser zero como uma primeira aproximação.

A partir da função de desvio do comportamento de gás ideal para a energia de Gibbs (Elliot e Lira, 1999), é possível calcular o coeficiente fugacidade:

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{\bar{x}_i P}\right) = \ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-b) - \frac{a(T)}{2\sqrt{2}b} \left( \frac{2\sum_{j=1}^n \bar{x}_j a_{ij}}{a(T)} - \frac{b_i}{b} \right) \ln\left(\frac{Z+2,414b}{Z-0,414b}\right) \quad (4.44)$$

As principais diferenças entre o cálculo das fugacidades nas fases  $L$  e  $V$  são a utilização dos fatores de compressibilidade referente a cada fase e a inclusão da dependência das composições de cada fase nos parâmetros de atração,  $a$ , e tamanho,  $b$ . No presente trabalho, foi utilizado nos cálculos de equilíbrio envolvendo equações de estado

o programa EES (Klein, 2004), onde a equação de Peng e Robinson encontra-se implementada em suas bibliotecas de funções.

#### 4.4 A ABORDAGEM $\gamma\phi$ PARA O EQUILÍBRIO DE FASES

Neste método, as fugacidades na fase líquida são determinadas pelos modelos de coeficiente de atividade. Para o componente  $i$  com o estado padrão definido anteriormente (Smith et al., 1996):

$$\begin{aligned}\hat{f}_i^L &= \gamma_i \bar{x}_i f_i^0 \\ &= \gamma_i \bar{x}_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} P_e\end{aligned}\quad (4.45)$$

A energia de Gibbs em excesso é definida como a diferença entre a energia de Gibbs da mistura real e a energia de Gibbs de uma solução ideal,

$$G^E = G - G^{id}\quad (4.46)$$

O coeficiente de atividade está relacionado com a energia de Gibbs em excesso a partir de (Elliot e Lira, 1999),

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i \ln \gamma_i\quad (4.47)$$

Assim, quando os coeficientes de atividade de todas as espécies da mistura são iguais a um, a energia de Gibbs em excesso é nula e a mistura é ideal.

A grande diversidade de teorias disponíveis para o cálculo de  $\gamma_i$  deve-se ao fato das diferentes interações moleculares possíveis entre espécies de diferentes misturas. Como resultado, muitos fenômenos têm que ser considerados para descrição dessas interações específicas. Cada teoria tem seus preceitos físicos e vantagens quando da utilização no cálculo de propriedades de determinadas misturas. Por exemplo, tanto teorias empíricas, teorias de soluções regulares e teorias de composição local têm sido amplamente empregadas com relativo sucesso na predição de propriedades de misturas óleo/refrigerante. Na seqüência, tais teorias são adequadamente exploradas.

Dentre as teorias pioneiras para o cálculo do coeficiente de atividade, encontra-se a expansão proposta por Redlich e Kister (1952) (apud. Smith et al., 1996). Em geral, a energia de Gibbs em excesso é uma função da temperatura, pressão e composição, mas para líquidos em pressões baixas e moderadas, o efeito da pressão pode ser desprezível

(Smith et al., 1996). Baseando-se nesse princípio, Redlich e Kister modelaram a energia de Gibbs em excesso com a simplicidade de uma expansão em série de potência. Para uma solução binária,

$$\frac{G^E}{RT} = \bar{x}_1 \bar{x}_2 \left[ B + C(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) + D(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2 + \dots \right] \quad (4.48)$$

onde  $B, C, D, \dots$  são os parâmetros de ajuste aos dados experimentais que caracterizam as interações moleculares.

Dependendo da ordem da expansão no modelo, diferentes truncamentos nos termos da série podem ser realizados. Para cada ordem, são derivadas expressões específicas para  $\ln \gamma_1$  e  $\ln \gamma_2$ . Por exemplo, quando  $B = C = D = \dots = 0$ ,  $G^E/RT = 0$ ,  $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_2 = 0$ . Nessa situação  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$  e a solução é ideal. Quando  $C = D = \dots = 0$ ,

$$\ln \gamma_1 = B \bar{x}_2^2 \quad (4.49)$$

$$\ln \gamma_2 = B \bar{x}_1^2 \quad (4.50)$$

Uma das desvantagens desse tipo de abordagem é o pouco embasamento físico quando comparado com as teorias mais recentes mostradas a seguir.

Soluções regulares são aquelas que não consideram interações moleculares de dipolo, associações, interações químicas (Walas, 1985). Termodinamicamente, elas são caracterizadas por apresentarem entropia em excesso nula. Isso significa que a energia de Gibbs em excesso é modelada somente pelo termo energético de entalpia em excesso. A teoria de Flory-Huggins (Poling et al., 2000) combina o termo de entalpia em excesso das soluções regulares com um termo de entropia em excesso para desenvolver uma expressão para a energia de Gibbs em excesso. Para uma solução binária,

$$\frac{G^E}{RT} = \bar{x}_1 \ln \frac{\Theta_1}{\bar{x}_1} + \bar{x}_2 \ln \frac{\Theta_2}{\bar{x}_2} + \Theta_1 \Theta_2 (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 r) \chi \quad (4.51)$$

onde  $\Theta$  é a fração volumétrica e  $r$  é a razão entre os volumes molares dos constituintes da mistura. O parâmetro de Flory,  $\chi$ , é função da temperatura e da composição (Tesser et al., 1999). Este termo corresponde ao termo entálpico da expressão da energia de Gibbs em excesso e é comumente ajustado por dados experimentais. As expressões para os coeficientes de atividade são,

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Theta_1}{\bar{x}_1} + \left( 1 - \frac{\Theta_1}{\bar{x}_1} \right) + \Theta_2^2 \chi \quad (4.52)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Theta_2}{\bar{x}_2} + \left(1 - \frac{\Theta_2}{\bar{x}_2}\right) + \Theta_1^2 \chi \quad (4.53)$$

O modelo de Flory-Huggins é bastante aplicado em sistemas com grandes diferenças de tamanho molecular, como sistemas compostos por polímeros e solventes. Martz et al. (1994) destacaram essa teoria como sendo uma das mais indicadas na modelagem de misturas óleo/refrigerante devido às semelhanças entre moléculas poliméricas com óleos lubrificantes e solventes com fluidos refrigerantes.

Os modelos de energia de Gibbs em excesso que se baseiam na hipótese que os componentes da mistura possuem tamanhos distintos e interagem baseados em seu tamanho e concentrações na mistura são conhecidos como teorias de composição local, e foram inicialmente introduzidos por Wilson (1964).

Uma das maiores considerações da teoria de soluções regulares é que as interações na mistura são independentes umas das outras. Mas em alguns casos, as interações na mistura podem estar intrinsecamente relacionadas com a composição local das mesmas. Um dos meios de tratar esse comportamento é reconhecer a possibilidade das “composições locais” serem diferentes da composição global da mistura (Elliot e Lira, 1999).

A teoria de composição local relaciona a composição local da mistura com sua composição global por intermédio de um fator de ponderação  $\Omega_{ij}$ . Assim, para uma composição binária,

$$\frac{\bar{x}_{21}}{\bar{x}_{11}} = \frac{\bar{x}_2}{\bar{x}_1} \Omega_{21} \quad (4.54)$$

$$\frac{\bar{x}_{12}}{\bar{x}_{22}} = \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2} \Omega_{12} \quad (4.55)$$

onde a composição local  $\bar{x}_{12}$  é a fração molar do componente 1 ao redor do componente 2, e  $\bar{x}_{11}$  é a fração molar do componente 1 ao redor do componente 1. Se  $\Omega_{12} = \Omega_{21} = 1$ , a solução é randômica e a relação entre as composições locais se torna igual a relação da composição total (solução regular).

Wilson (1964) relacionou as composições locais com a energia de Gibbs em excesso e obteve a seguinte expressão (Martz et al., 1994),

$$\frac{G^E}{RT} = -\bar{x}_1 \ln(\bar{x}_1 + \Lambda_{12}\bar{x}_2) - \bar{x}_2 \ln(\bar{x}_2 + \Lambda_{21}\bar{x}_1) \quad (4.56)$$

Os parâmetros  $\Lambda_{ij}$  refletem o comportamento da mistura. Valores positivos ocorrem para misturas que se desviam positivamente da lei de Raoult, e valores negativos para desvios negativos.

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(\frac{-\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (4.57)$$

$$\Lambda_{22} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(\frac{-\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (4.58)$$

Os parâmetros de ajuste de cada par específico são  $\lambda_{12} - \lambda_{22}$  e  $\lambda_{21} - \lambda_{11}$ . Os coeficientes de atividade obtidos a partir da equação (4.56) se tornam,

$$\ln \gamma_1 = -\ln(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 \Lambda_{12}) + \bar{x}_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\bar{x}_2 + \bar{x}_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (4.59)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\bar{x}_2 + \bar{x}_1 \Lambda_{21}) - \bar{x}_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\bar{x}_2 + \bar{x}_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (4.60)$$

Renon e Prausnitz (1968) se basearam na teoria da célula binária para desenvolver o modelo NRTL (“non-random two-liquid”) como uma modificação do modelo de Wilson (1964). Foi assumido que o líquido tem uma estrutura de células moleculares do tipo 1 e 2 em uma mistura binária. As energias de Gibbs de interação entre as moléculas foram identificadas por  $g_{ij}$ , onde  $j$  refere-se à molécula central (Walas, 1985). Os autores relacionaram a composição local com a composição global da mistura e chegaram à seguinte expressão para a energia de Gibbs em excesso para uma mistura binária,

$$\frac{G^E}{RT} = \bar{x}_1 \bar{x}_2 \left[ \frac{G_{21} \tau_{21}}{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{\bar{x}_2 + \bar{x}_1 G_{12}} \right] \quad (4.61)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (4.62)$$

$$\tau_{12} = \left( \frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} \right) \quad \tau_{21} = \left( \frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT} \right) \quad (4.63)$$

Onde  $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{11}$  e  $\alpha$  são os parâmetros específicos para um dado par de espécies. A introdução do parâmetro  $\alpha$  considera a não aleatoriedade da solução líquida (Wahlström et al., 2000). As expressões para os coeficientes de atividade resultam em,

$$\ln \gamma_1 = \bar{x}_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(\bar{x}_2 + \bar{x}_1 G_{12})^2} \right] \quad (4.64)$$

$$\ln \gamma_2 = \bar{x}_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{\bar{x}_2 + \bar{x}_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 G_{21})^2} \right] \quad (4.65)$$

A expressão de Heil e Prausnitz (1966), combina os modelos de Wilson e NRTL,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & -\ln(x_1 + \Lambda_{21}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{21}x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_2 + \Lambda_{12}x_1} \right) \\ & + x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{21}x_2} \right)^2 + \tau_{12} \frac{\Lambda_{12}}{(x_2 + \Lambda_{12}x_1)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.66)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & -\ln(x_2 + \Lambda_{12}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{21}x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_2 + \Lambda_{12}x_1} \right) \\ & + x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_2 + \Lambda_{12}x_1} \right)^2 + \tau_{21} \frac{\Lambda_{21}}{(x_1 + \Lambda_{21}x_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.67)$$

onde  $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  são determinados a partir das equações (4.57), (4.58) e (4.63), respectivamente. O modelo de Heil e Prausnitz (1966) também é um modelo de dois parâmetros ajustáveis ( $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{11}$ ). Martz et al. (1994) e Burton et al. (1999) relatam uma boa precisão desse modelo na correlação de dados de misturas óleo/refrigerante. Vale a pena salientar que os modelos de coeficiente de atividade apresentados aqui para sistemas binários, podem ser estendidos para sistemas multicomponentes (Poling et al., 2000).

## 4.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE MISTURAS REAIS

Assim como o equilíbrio de fases, a densidade de uma mistura real (por exemplo, uma mistura de óleo e refrigerante) pode ser caracterizada a partir de duas abordagens, equações de estado e modelagem de propriedades em excesso.

Tendo calculado o fator de compressibilidade da fase líquida a partir de uma equação de estado (por exemplo, Peng e Robinson, 1976), o cálculo do volume molar da mistura é diretamente,

$$V^L = \frac{Z^L RT}{P} \quad (4.68)$$

e a densidade (em kg/m<sup>3</sup>):

$$\rho^L = \frac{V^L}{M} \quad (4.69)$$

onde  $M$  é a massa molar da mistura.

É um fato bem conhecido, entretanto, que as equações de estado cúbicas não oferecem um desempenho satisfatório na previsão da densidade de líquidos (Assael et al, 1996). A correção proposta por Penéloux et al. (1982), uma simples correção empírica, melhora significativamente as previsões de densidade da fase líquida sem afetar o desempenho dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor ( $P$ ,  $T$ ,  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$ ). A característica essencial desse método é que o volume molar  $V$  de uma substância pura é substituído na equação de estado por uma translação no volume,  $V'$ :

$$V' = V + c(T) \quad (4.70)$$

onde  $c(T)$  é uma correção que depende do tipo de fluido e da temperatura. Uma vez calculado o volume molar através de uma equação de estado para uma temperatura e pressão específicas, o volume molar corrigido é obtido da equação (4.70).

A técnica de translação de volumes também pode ser aplicada a misturas, onde a correção no volume,  $c_{mix}$  é uma função linear da fração molar dos componentes da mistura. Para uma mistura binária:

$$c_{mix}(T, \bar{x}_1, \bar{x}_2) = \bar{x}_1 c_1(T) + \bar{x}_2 c_2(T) \quad (4.71)$$

Na segunda abordagem, estendendo o conceito de propriedades em excesso para o volume molar, tem-se:

$$V = V^{id} + V^E \quad (4.72)$$

onde  $V^{id}$  é o volume molar da solução ideal dado por:

$$V^{id} = \sum_i \bar{x}_i V_i \quad (4.73)$$

e  $V_i$  é o volume molar do componente  $i$ .

O volume molar em excesso está relacionado por meio de relações canônicas a outras propriedades termodinâmicas fundamentais (Elliot e Lira, 1999). Entretanto é comum a correlação desta propriedade a partir de expansões de Redlich-Kister (Mukherjee e Bagchi, 2001; Al-Hayan e Abdul-Latif, 2006; Oswal e Desai, 2001)

$$V^E = \bar{x}_1 \bar{x}_2 \left[ C(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) + D(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2 + \dots \right] \quad (4.74)$$

## 4.6 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS

Quando uma tensão cisalhante é aplicada em qualquer porção de um fluido confinado, o fluido irá se mover com um gradiente de velocidade que possui uma velocidade máxima no ponto onde a tensão é aplicada. Quando a tensão de cisalhamento local em qualquer ponto é dividida pelo gradiente de velocidade, a grandeza obtida é a viscosidade dinâmica ou absoluta (Poling et al., 2000).

Ao longo dos anos, o estudo da viscosidade de misturas líquidas tem atraído uma considerável atenção na literatura, tanto do ponto da habilidade de predição da viscosidade de uma mistura a partir da viscosidade de seus componentes puros, como do ponto de vista teórico do entendimento dos fenômenos físicos que ocorrem a nível molecular (McAllister, 1960).

A teoria da viscosidade de Eyring (Glasstone et al., 1941; Tabor, 1991) foi elaborada a partir de considerações moleculares. Em um líquido, as moléculas estão tão densamente agrupadas que uma considerável energia deve ser despendida para perturbá-las de suas posições iniciais. Na Figura 4.2 (a), em um plano molecular A, para deslocar a molécula A2 de sua posição original para a posição de equilíbrio A2', à direita, é necessário superar uma barreira energética  $\varepsilon$ . Ocasionalmente, a barreira energética a ser vencida para deslocá-la para a esquerda é de igual intensidade. Se uma tensão  $\tau$  for aplicada à direita das moléculas (Figura 4.2 (b)), a energia necessária para deslocar a molécula para a direita é

atenuada, enquanto a energia necessária para deslocá-la para esquerda é acrescida. Assim sendo, um escoamento termicamente ativado para a direita é favorecido (Tabor, 1991).

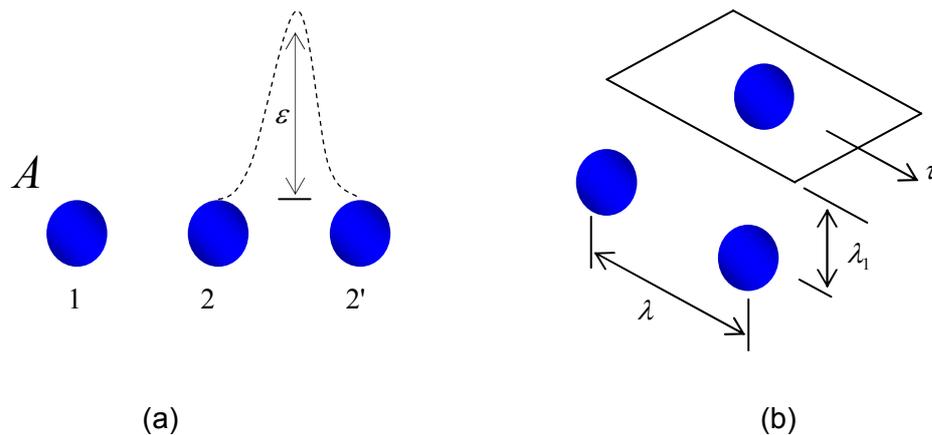


Figura 4.2 Modelo molecular de Eyring para viscosidade de um líquido (Tabor, 1991).

A partir do desenvolvimento do modelo acima, Eyring chegou à seguinte expressão para a viscosidade de líquidos puros (Glasstone et al., 1941; Tabor, 1991),

$$\eta V = N_a h \exp\left(\frac{G^+}{RT}\right) \quad (4.75)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade absoluta,  $V$  o volume molar,  $N_a$  o número de Avogadro,  $h$  a constante de Planck e  $G^+$  é a energia de ativação do escoamento. Expandindo a teoria de Eyring para uma mistura líquida de dois componentes, tem-se que:

$$\eta_m V_m = N_a h \exp\left(\frac{\bar{x}_1 G_1^+ + \bar{x}_2 G_2^+ + G^{E+}}{RT}\right) \quad (4.76)$$

onde  $\eta_m$  é a viscosidade absoluta da mistura,  $V_m$  é o volume molar da mistura e  $G^{E+}$  é a energia de ativação para o escoamento em excesso. Para uma mistura binária ideal, supondo que a energia de ativação do escoamento em excesso é nula,

$$\eta_m V_m = N_a h \exp\left(\frac{\bar{x}_1 G_1^+ + \bar{x}_2 G_2^+}{RT}\right) \quad (4.77)$$

A partir da equação (4.75), temos:

$$\exp\left(\frac{G_i^+}{RT}\right) = \frac{\eta_i V_i}{N_a h} \quad (4.78)$$

como  $\bar{x}_1 + \bar{x}_2 = 1$ , tem-se que

$$\ln(\eta_m V_m) = \bar{x}_1 \ln(\eta_1 V_1) + \bar{x}_2 \ln(\eta_2 V_2) \quad (4.79)$$

onde  $\eta_i$  e  $V_i$  são a viscosidade absoluta e o volume molar do componente  $i$  puro, respectivamente. Além disso, em uma solução binária ideal  $V_{id} = \bar{x}_1 V_1 + \bar{x}_2 V_2$ . Assim,

$$\ln(\eta_m) = \bar{x}_1 \ln(\eta_1) + \bar{x}_2 \ln(\eta_2) \quad (4.80)$$

Retornando a expressão (4.76), válida para soluções reais, é possível obter uma expressão para a energia de ativação do escoamento em excesso para um sistema binário partindo da definição de viscosidade de uma substância pura, equação (4.75),

$$\frac{G^{E+}}{RT} = \ln\left(\frac{\eta_m V_m}{\eta_1 V_1}\right) - \bar{x}_2 \ln\left(\frac{\eta_2 V_2}{\eta_1 V_1}\right) \quad (4.81)$$

A equações (4.79) e (4.80) constituem o alicerce para o desenvolvimento de algumas correlações semi-empíricas encontradas na literatura para a correlação de misturas óleo/refrigerante. Grunberg e Nissan (1949) modificaram a equação (4.80) introduzindo um parâmetro de ajuste para melhor representar as interações moleculares,

$$\ln(\eta_m) = \bar{x}_1 \ln(\eta_1) + \bar{x}_2 \ln(\eta_2) + \bar{x}_1 \bar{x}_2 G_{12} \quad (4.82)$$

onde  $G_{12}$  é obtido através de um ajuste aos dados experimentais.

Katti e Chaudri (1964) incluíram o parâmetro de energia de ativação do escoamento em excesso na equação (4.79) para caracterizar a não idealidade das misturas,

$$\ln(\eta_m V_m) = \bar{x}_1 \ln(\eta_1 V_1) + \bar{x}_2 \ln(\eta_2 V_2) + \frac{G^{E+}}{RT} \quad (4.83)$$

Modelando a energia de ativação do escoamento em excesso na equação acima como uma expansão de Redlich-Kister de primeira ordem, tem-se que:

$$\ln(\eta_m V_m) = \bar{x}_1 \ln(\eta_1 V_1) + \bar{x}_2 \ln(\eta_2 V_2) + \frac{\bar{x}_1 \bar{x}_2 D}{RT} \quad (4.84)$$

onde  $D$  é obtido através de um ajuste aos dados experimentais.

Outros modelos semi-empíricos e teóricos foram propostos e revisados por McAllister (1960), Kanti et al. (1989), Assael et al. (1992) e Quiñones-Cisneros et al. (2000).

## 4.7 IMPLEMENTAÇÃO DOS MODELOS

Nesta seção será discutida a implementação, para misturas de óleo e refrigerante das duas formas de modelagem do equilíbrio líquido-vapor apresentadas anteriormente. A primeira forma (abordagem  $\phi\phi$ ) se baseia no uso de uma equação de estado para o cálculo das fugacidades de ambas as fases. A segunda faz uso de um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida e um modelo de equação de estado para a fase vapor. A implementação dos modelos e correlações para a viscosidade e densidade também serão brevemente explanados. Todos os modelos foram implementados no programa *Engineering Equation Solver (EES)* (Klein, 2004), onde modelos para o cálculo de propriedades termodinâmicas do refrigerante puro e algumas equações de estado se encontram disponíveis.

No estudo de misturas de óleo e refrigerante, é usual supor que a pressão de vapor do óleo é praticamente nula (ele não evapora) e, além disso, que o óleo, mesmo sendo às vezes um produto da mistura de vários componentes distintos (cujas composições podem variar de amostra para amostra), pode ser tratado como um único composto de propriedades médias. Portanto, a mistura de óleo e refrigerante pode ser classificada como pseudo-binária com apenas um componente volátil.

Pelos motivos expostos acima, a falta de conhecimento acerca das propriedades termodinâmicas dos óleos lubrificantes comerciais é uma das principais barreiras na modelagem de misturas óleo/refrigerante. Como observado na Tabela 3.1, alguns dados termodinâmicos para os óleos AB ISO 32 e POE ISO 56 não foram disponibilizados pelos fabricantes. Devido a esse inconveniente, a modelagem termodinâmica das misturas R-744/AB ISO 32 e R-744/POE ISO 56 ficou comprometida. A implementação dos modelos termodinâmicos descrita a seguir foi aplicada apenas à mistura de R-600a e óleo POE ISO 7.

O fluxograma da Figura 4.3 apresenta um algoritmo para a determinação da pressão de saturação (ponto de bolha) através da abordagem  $\phi\phi$ . Para a realização deste cálculo de equilíbrio, são necessários as propriedades críticas e os fatores acêntricos do refrigerante e do óleo. Felizmente, como a composição do POE ISO 7 era conhecida, um método de contribuição de grupos (Constatinou e Gani – ver Poling et al., 2001) foi utilizado para estimar suas pressão e a temperatura crítica, e seu fator acêntrico.

As etapas do cálculo da pressão do ponto de bolha são as seguintes (descritas conforme indicadas no fluxograma adaptado de Elliot e Lira, 1999).

1. A composição do líquido ( $\bar{x}_i$ ) e a temperatura ( $T$ ) são especificadas;
2. A lei de Raoult é utilizada como uma primeira aproximação para o cálculo da pressão ( $P$ );
3. A composição inicial da fase vapor ( $\bar{y}_i$ ) também foi assumida pela lei de Raoult;
4. Os coeficientes de fugacidade foram calculados para ambos os componentes na fase líquida e vapor;
5. Novas aproximações da composição da fase vapor são calculadas com  $K_i$  proveniente da equação  $K_i = \frac{\bar{y}_i}{\bar{x}_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$ ;
6. A soma  $s = \sum \bar{y}_i$  é calculada. Se esta for igual à do passo anterior, prossiga para a etapa 7, se não para etapa 9;
7. Uma vez encontrado um valor constante para  $s = \sum \bar{y}_i$ , verifique se  $s = \sum \bar{y}_i = 1$ . Se esta condição for satisfeita, avance para a etapa 8, se não para a etapa 10;
8. Uma solução que satisfaz o critério de equilíbrio de fases foi encontrada;
9. Valores normalizados ( $\bar{y}_i' = \bar{y}_i / \sum \bar{y}_i$ ) da fração molar da fase vapor são calculados e usados em uma nova iteração na etapa 4;
10. Uma nova estimativa da pressão de ponto de bolha deve ser fornecida. Se  $s = \sum \bar{y}_i > 1$ , um valor de pressão maior deve ser fornecido, do contrário, um valor de pressão menor deve ser fornecido.

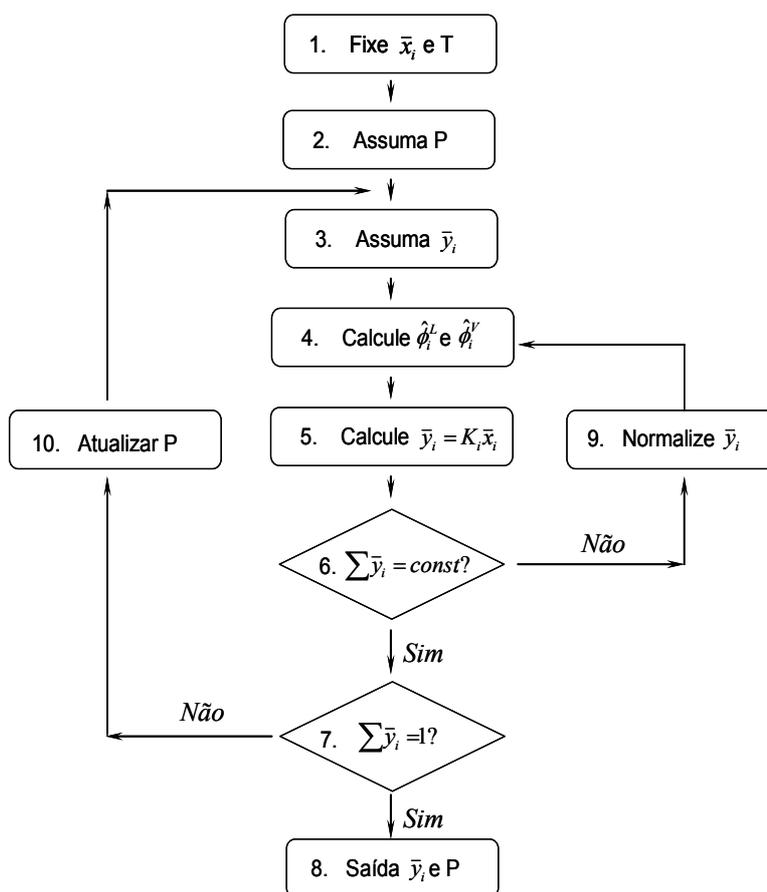


Figura 4.3 Fluxograma de cálculo da pressão de ponto de bolha: abordagem  $\phi\phi$ .

Uma equação de estado apropriada fornece bons resultados para o cálculo da fugacidade de ambas as fases e assim oferece uma base conveniente para o cálculo do equilíbrio de fases. No entanto, existem certas interações moleculares típicas de algumas misturas líquidas que podem levar o modelo de equação de estado a falhas na previsão de propriedades dessas misturas. Nesses casos, uma melhor previsão pode ser obtida quando a fugacidade da fase líquida é calculada por intermédio de um modelo de coeficiente de atividade.

A combinação de uma equação de estado para a fase vapor e um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida (abordagem  $\gamma\phi$ ) é um método prático quando existem interações específicas na fase líquida.

As etapas da implementação desse modelo são as seguintes (ver Figura 4.4):

1. A pressão ( $P$ ) e a temperatura ( $T$ ) são especificadas;
2. A lei de Raoult é utilizada como uma primeira aproximação para a composição da fase líquida ( $\bar{x}_i$ );

3. A fase vapor é admitida como constituída somente pelo componente refrigerante,  $\bar{y}_1 = 1$ ;
4. O coeficiente de atividade do refrigerante é calculado por intermédio de um modelo de coeficiente de atividade;
5. Os coeficientes de fugacidade do refrigerante na fase vapor à temperatura do sistema, bem como o fator de Poynting, são calculados;
6. A fração molar de refrigerante na fase líquida é estimada pela equação (4.45);
7. A composição da fase líquida estimada acima é comparada com a aproximação da etapa 2. Se esta condição for satisfeita, avance para a etapa 8, se não etapa 9;
8. Uma solução que satisfaz o critério de equilíbrio de fases foi encontrada;
9. A composição da fase líquida encontrada no passo 6 é usada em uma nova iteração na etapa 4;

No presente trabalho, os seguintes modelos de coeficiente de atividade foram implementados: expansão de Redlich-Kister (1952), o modelo de Flory-Huggins (Poling et al.; 2000), o modelo de Wilson (1964), o modelo NRTL (Renon e Prausnitz; 1968) e o modelo de Heil e Prausnitz (1966).

O parâmetro  $k_{ij}$  da equação de estado cúbica, bem como os parâmetros de ajuste dos modelos de coeficiente de atividade foram ajustados aos dados experimentais por intermédio de um algoritmo de otimização. Esse ajuste foi realizado por intermédio da minimização da função objetivo de mínimos quadrados exemplificada abaixo,

$$Ob = \sum_1^n (\theta_{cal,i} - \theta_{exp,i})^2 \quad (4.85)$$

onde  $\theta$  pode ser a pressão ou a fração mássica da fase líquida ou vapor. Assim como no trabalho de Martz e Jacobi (1994), outras expressões para a função objetivo foram avaliadas. No presente trabalho, a expressão que forneceu os ajustes mais precisos foi a dada pela equação (4.85). No procedimento de otimização e busca do valor mínimo da função objetivo, foram utilizados os algoritmos de busca e otimização disponíveis no EES.

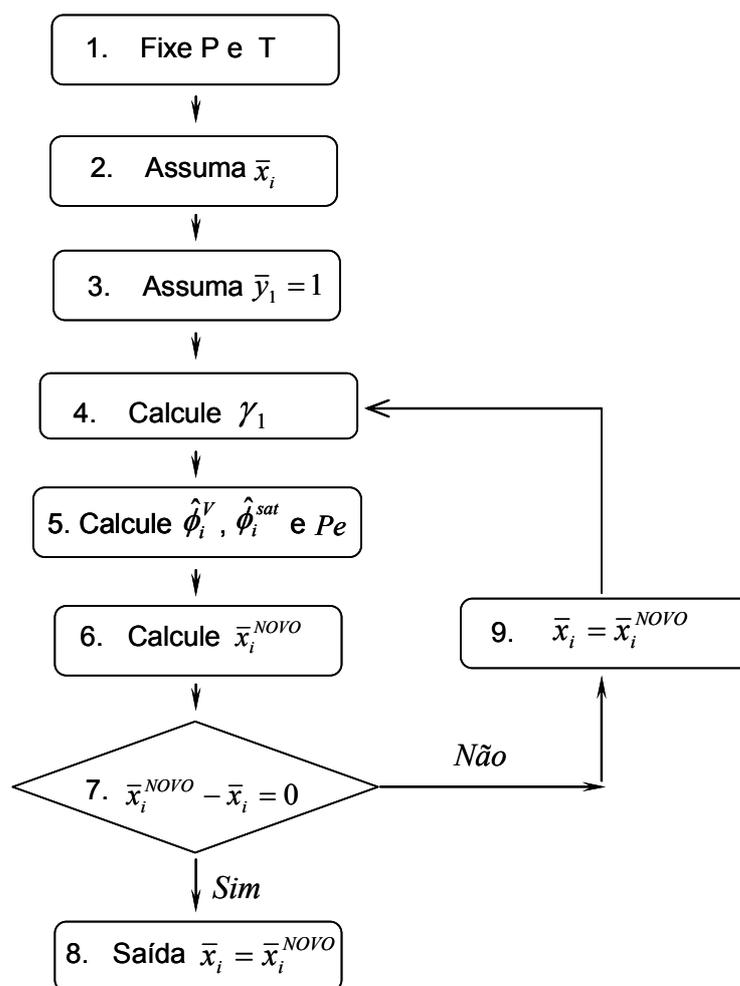


Figura 4.4 Fluxograma de cálculo da pressão de ponto de bolha: abordagem  $\gamma\phi$ .

A densidade foi calculada por intermédio da equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) e foi corrigida através da técnica de translação de volumes com o fator de correção sendo considerado um parâmetro de ajuste para a mistura. Além disso, a densidade foi correlacionada utilizando uma expansão de Redlich-Kister truncada no primeiro termo para correlacionar o volume molar em excesso.

Os modelos de viscosidade baseados na teoria de Eyring foram implementados no EES e os mesmos algoritmos de otimização baseados na minimização de uma função objetivo (equação (4.85)) foram acionados para fornecer o ajuste mais adequado aos parâmetros dos modelos.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 EQUILÍBRIO DE FASES

#### 5.1.1 Mistura R-600a / POE ISO 7

Os dados experimentais de pressão de ponto de bolha em função da fração mássica de refrigerante (solubilidade) e temperatura são apresentados na Figura 5.1. Foram coletados 74 pontos experimentais para a mistura de R-600a e POE ISO 7. Como a pressão de vapor do óleo lubrificante é desprezível quando comparada à do fluido refrigerante, a pressão de saturação tende a zero quando a fração mássica de refrigerante diminui e tende à pressão de vapor do refrigerante puro quando a fração mássica tende a um. O comportamento esperado de solubilidade aumentando com a pressão (para  $T$  constante) e diminuindo com a temperatura (para  $P$  constante) foi observado. Adicionalmente, as curvas demonstram a existência de completa miscibilidade entre os componentes na fase líquida para a faixa de temperaturas avaliadas.

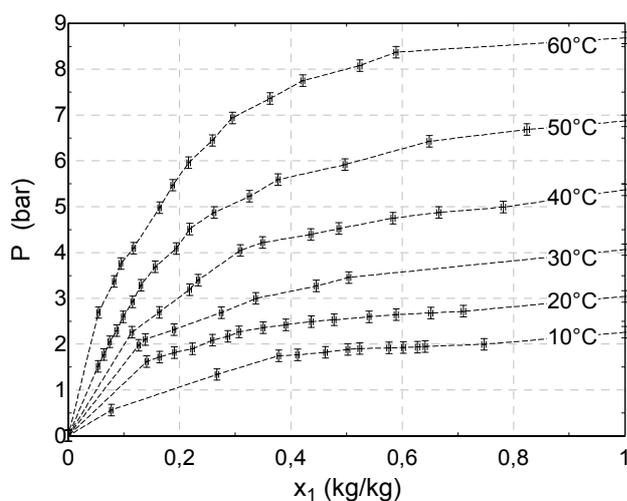


Figura 5.1 Pressão de ponto de bolha em função da fração mássica e da temperatura (R-600a/POE ISO 7).

Com o intuito de verificar o quanto a mistura se desvia do comportamento de solução ideal (lei de Raoult), são mostrados os dados de pressão de ponto de bolha em função da fração molar para cada temperatura na Figura 5.2. Como, para misturas de óleo e refrigerante  $\bar{y}_1 \approx 1$ , pois o óleo é não-volátil, a lei de Raoult é dada por

$$P = \bar{x}_1 P_1^{sat} \quad (5.1)$$

De uma maneira geral, pode ser observado que a mistura R-600a e POE ISO 7 apresenta pequenos desvios da lei de Raoult (linhas pontilhadas). Segundo Martz et al. (1994), os três tipos de comportamento não-ideal são observados em misturas óleo/refrigerante: a não-idealidade positiva, a negativa e a mista, que expressa tanto desvios negativos quanto positivos. Considerando as incertezas experimentais, observa-se que à medida que a temperatura diminui, os desvios em relação ao comportamento de solução ideal passam, em média, de positivos para negativos. Contudo, a exata caracterização desta transição é dificultada pelos pequenos valores dos desvios.

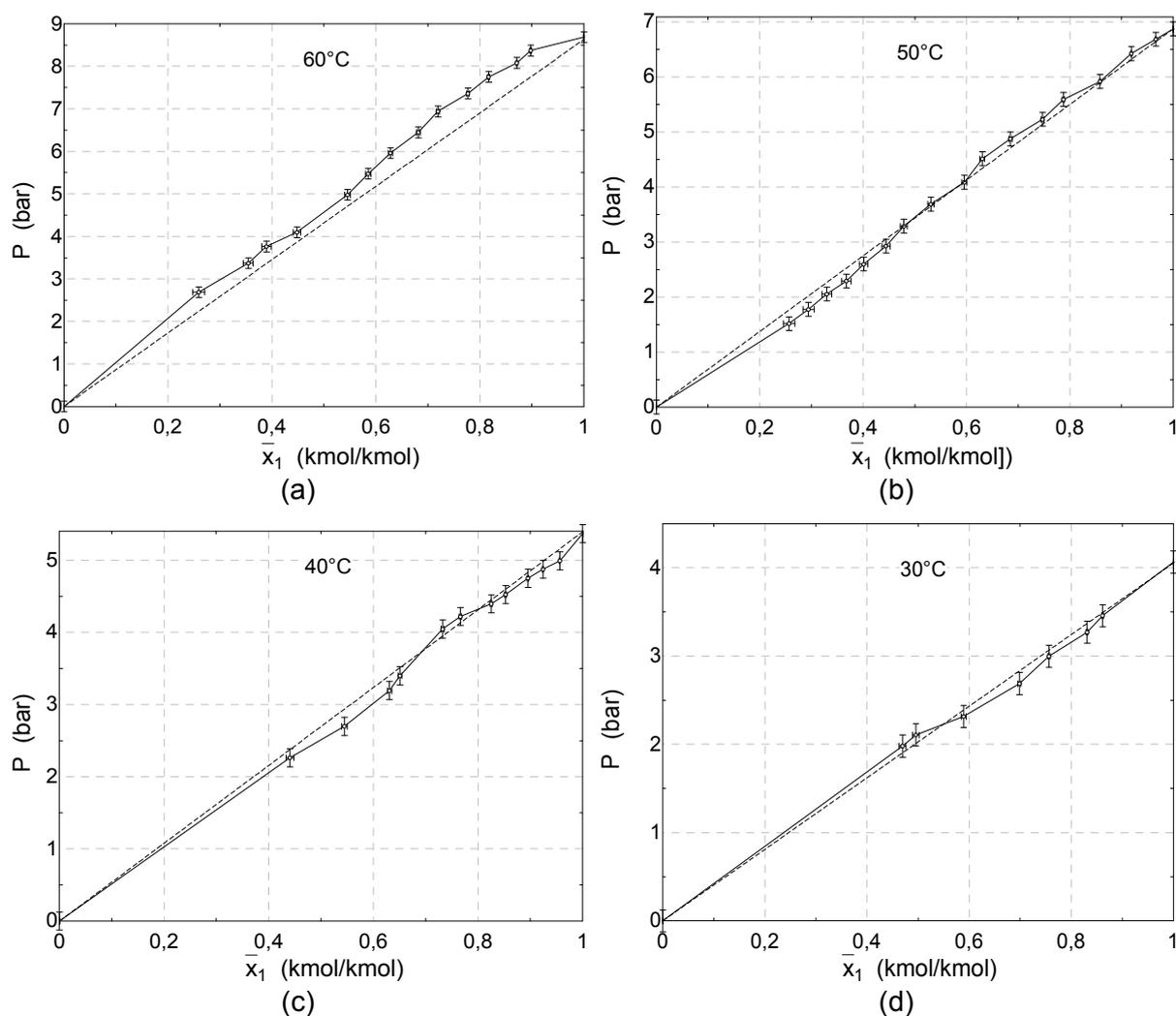


Figura 5.2 (continua na página seguinte).

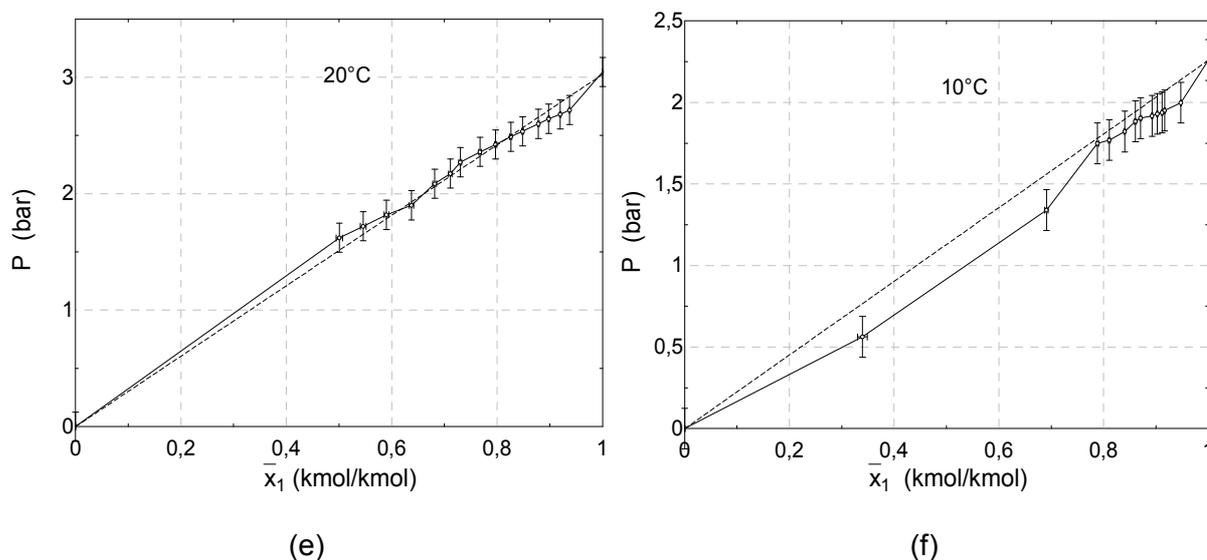


Figura 5.2 Pressão de ponto de bolha em função da fração molar e da temperatura. (a)  $60^\circ\text{C}$ , (b)  $50^\circ\text{C}$ , (c)  $40^\circ\text{C}$ , (d)  $30^\circ\text{C}$ , (e)  $20^\circ\text{C}$ , (f)  $10^\circ\text{C}$  (R-600a/POE ISO 7).

A não-idealidade da fase vapor, na forma de desvio do comportamento de gás ideal, é analisada através da fugacidade do vapor. A não-idealidade da fase líquida é expressa pelas fugacidades de seus componentes e pelo fator de Poynting, que considera o efeito da pressão sobre as fugacidades dos componentes da fase líquida.

A Figura 5.3 exhibe o comportamento do coeficiente de fugacidade do R-600a na fase vapor em função da composição. O coeficiente de fugacidade foi calculado através da expressão (4.44). O desvio com relação à unidade aumenta com a fração molar de refrigerante e com a temperatura. Temperaturas mais baixas e concentrações de refrigerante menores produzem pressões de vapor mais baixas e isso conduz a comportamentos que se desviam menos do gás ideal. Comportamento semelhante foi verificado por Burton et al. (1999) em misturas de refrigerante R-32 e óleo lubrificante POE.

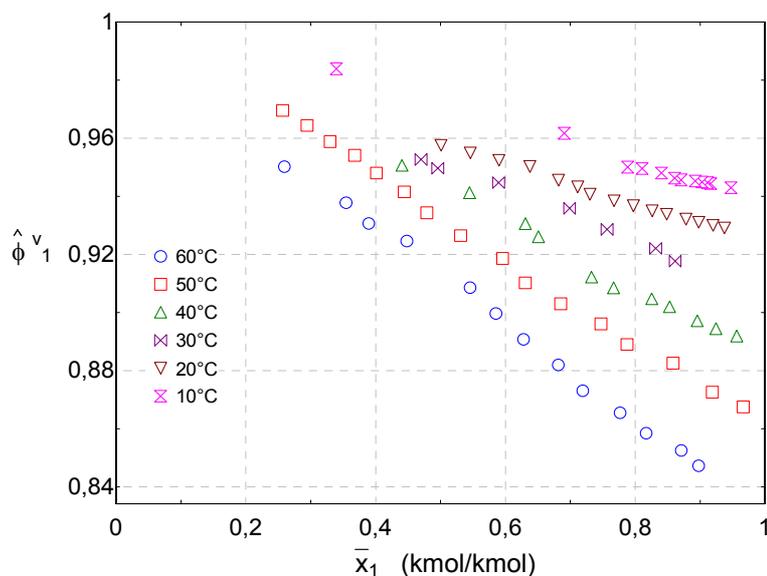


Figura 5.3 Coeficiente de fugacidade do vapor de R-600a em função da fração molar a diferentes temperaturas (R-600a/POE ISO 7).

A Figura 5.4 exibe o fator de Poynting do R-600a no líquido para a mistura R-600a e ISO POE 7 calculado a partir de

$$Pe = \exp\left(V_i^L \frac{(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (5.2)$$

onde o volume molar do refrigerante puro foi estimado através do software *EES* (Klein, 2004).

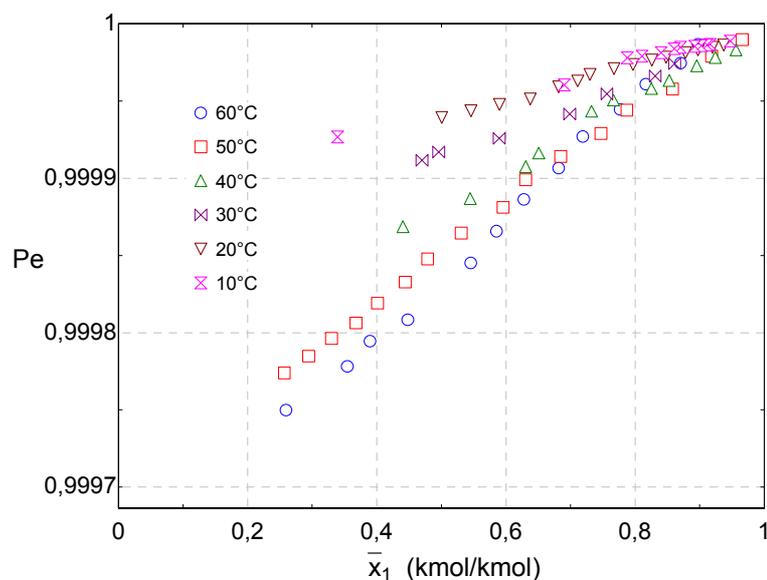


Figura 5.4 Fator de Poynting do R-600a em função da fração molar na fase líquida e da temperatura (R-600a/ POE ISO 7).

Pode ser observado na Figura 5.4 que os desvios com relação à unidade são maiores para as maiores temperaturas e menores frações molares de refrigerante. Entretanto a correção da fugacidade intrínseca ao fator de Poynting é praticamente inexistente para essa mistura.

A não-idealidade da mistura líquida é quantificada por meio de sua atividade. A atividade do R-600a é calculada através das equações (4.24) - (4.26)

$$a_1 = \frac{\hat{\phi}_1^V P}{\hat{\phi}_1^{sat} P_1^{sat} P e} \quad (5.3)$$

e seus valores em função da fração molar para diversas temperaturas são mostrados na Figura 5.5. Na temperatura de 60°C, observam-se atividades maiores que a fração molar, conseqüentemente, coeficientes de atividade maiores que um. Nas temperaturas abaixo de 60°C, observa-se um comportamento misto, ora a atividade é maior que a fração molar e vice-versa. Desvios mistos semelhantes foram observados por Grebner et al. (1993) e Martz e Jacobi (1994) em misturas de R-134a e óleo POE. Apesar dessa mistura apresentar um desvio misto da lei de Raoult, como pôde ser observado na Figura 5.5, a maioria dos desvios são positivos, ou seja, a atividade é maior que a fração molar do componente 1 (refrigerante) na fase líquida. Os desvios negativos foram observados mais frequentemente em frações molares de refrigerante maiores. Além disso, é claro que as não idealidades, sejam positivas ou negativas, se afastam com pouca expressividade da lei de Raoult representada pela linha cheia.

A lei de Raoult, que caracteriza a solução ideal, é geralmente usada como ponto de partida na modelagem de misturas. A Figura 5.6 apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e a comparação com a lei de Raoult (equação (5.1)). O modelo ideal apresenta maiores desvios com relação aos pontos experimentais em temperaturas mais altas, mas é notável a boa concordância entre eles. Isso pode ser explicado pelas baixas pressões associadas à faixa de temperaturas testadas. A Figura 5.7 exhibe os desvios entre a pressão de ponto de bolha experimental e os valores previstos pela lei de Raoult. À medida que as pressões aumentam, os desvios tendem a se intensificar.

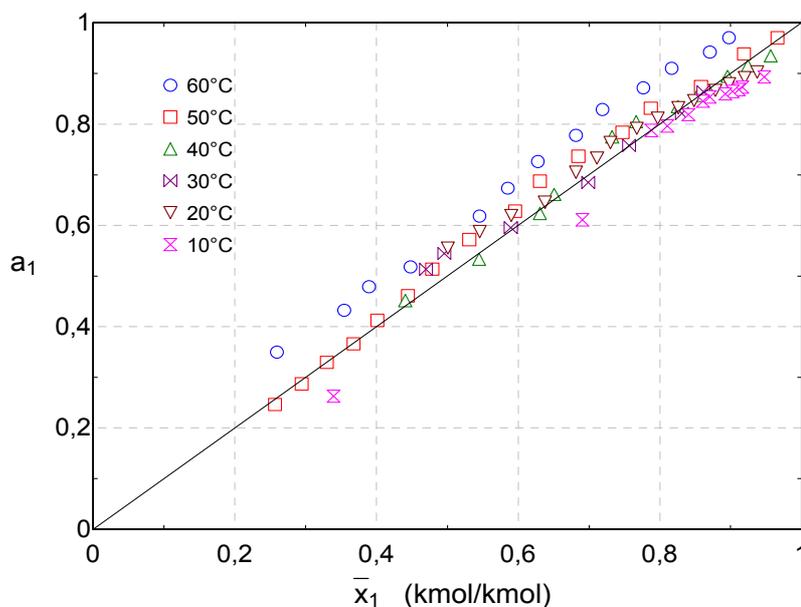


Figura 5.5 Atividade do refrigerante na mistura R-600a/POE ISO 7.

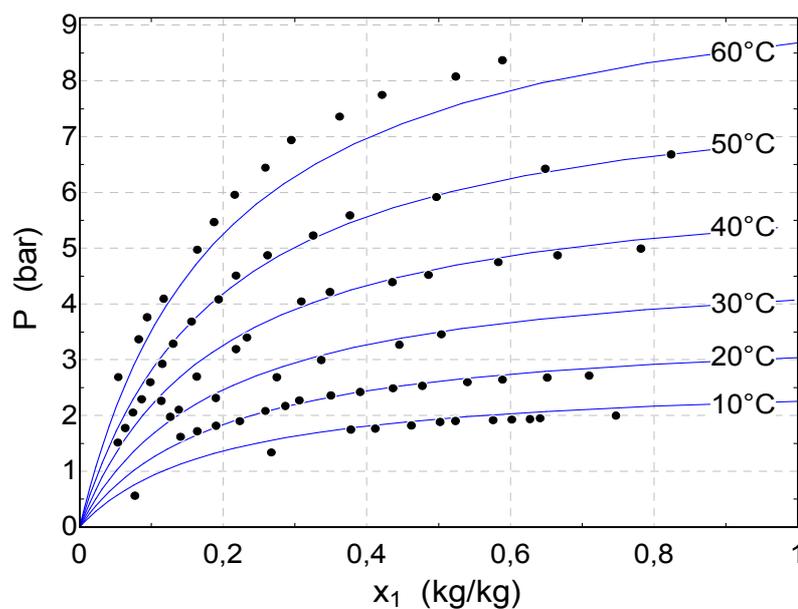


Figura 5.6 ELV experimental e lei de Raoult (R-600a/POE ISO 7).

O erro médio quadrático (RMS) foi usado para quantificar os desvios entre as pressões experimentais e os valores calculados pelos modelos usados no presente trabalho. Assim,

$$RMS = \frac{100}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(P_{cal,i} - P_{exp,i})^2}{P_{exp,i}^2}} \quad (5.4)$$

Para a lei de Raoult, o RMS associado foi de 0,82%.

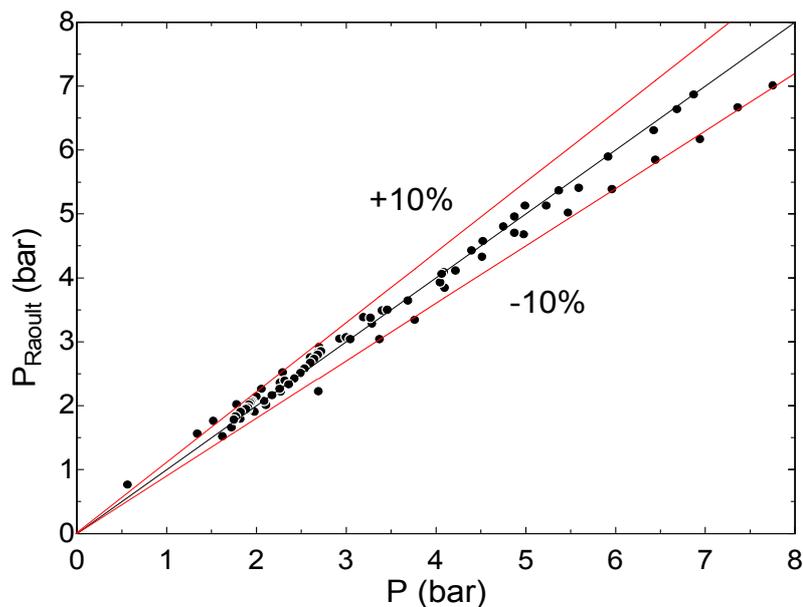


Figura 5.7 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pela lei de Raoult (R-600a/POE ISO 7).

Com a expectativa de melhorar a concordância entre os dados experimentais e os calculados, um modelo baseado na expansão de Redlich e Kister (1952) (apud. Smith et al., 1996) truncado no primeiro termo foi implementado segundo o algoritmo da Figura 4.4. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9.

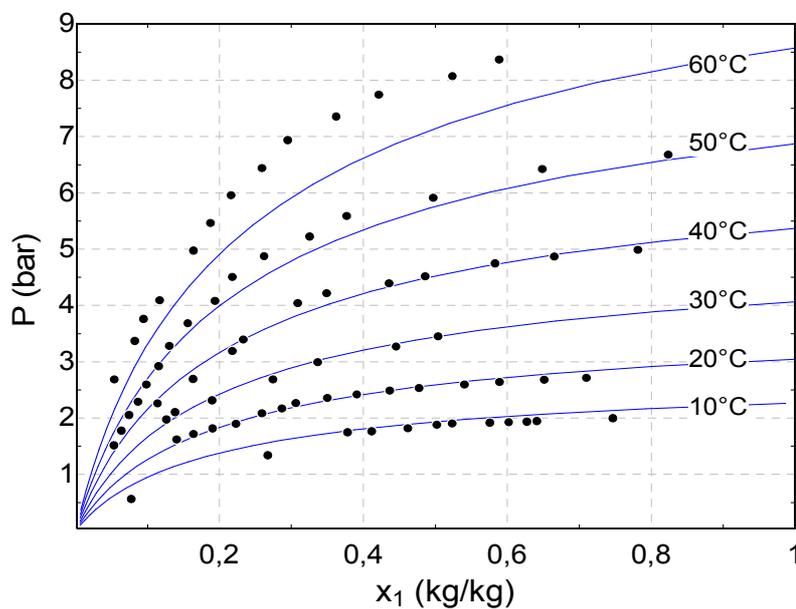


Figura 5.8 ELV experimental e o modelo de Redlich-Kister de 1ª ordem (R-600a/POE ISO 7).

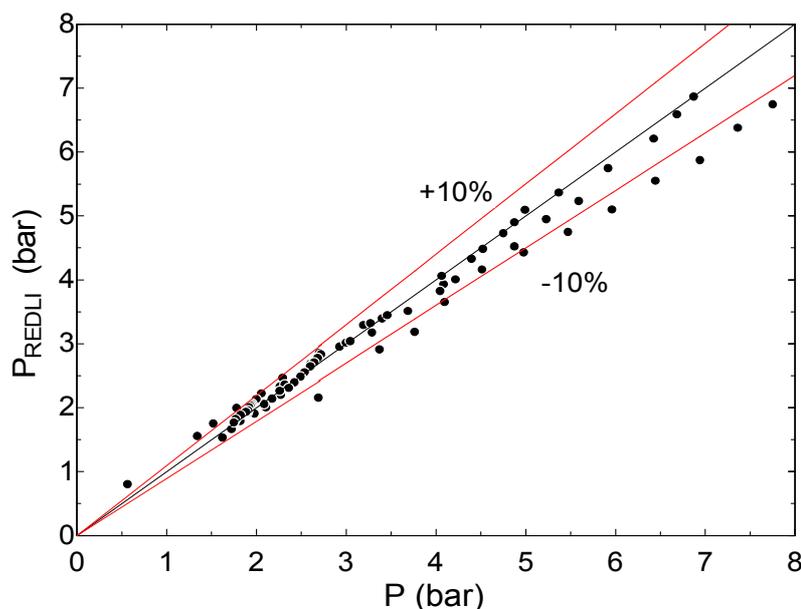


Figura 5.9 Pressão de ponto de bolha: experimental e prevista pelo modelo de Redlich-Kister (R-600a/POE ISO 7).

Com o ajuste experimental do coeficiente  $B$  na expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem (equações (4.49) e (4.50)), observa-se, com certa surpresa, que a concordância do modelo frente aos dados experimentais tornou-se ligeiramente pior. O RMS associado ao modelo com ajuste foi de 0,95% para o valor otimizado de  $B$  igual a 0,2293. Após uma análise dos dados e do processo de ajuste do parâmetro concluiu-se que a razão para essa aparente discrepância reside na influência dos valores do coeficiente de fugacidade e fator de Poynting, inexistentes na lei de Raoult, sobre o valor de  $B$  que minimiza a função objetivo (equação (4.85)). Como os coeficientes de fugacidade e o fator de Poynting dependem da temperatura, acredita-se que pequenas variações dessa grandeza entre os pontos de uma mesma isoterma (associados à incerteza experimental) tenham impedido que o RMS do modelo com a expansão de Redlich-Kister fosse menor que o obtido com a lei de Raoult, mesmo que exista um grau de liberdade a mais no ajuste do primeiro modelo.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os resultados de ELV obtidos com o modelo de Wilson (1964). O RMS associado ao ajuste deste modelo aos dados experimentais foi de 0,92%. Um desempenho superior ao modelo de Redlich-Kister foi verificado para este modelo de composição local com dois parâmetros de ajuste ( $\lambda_{21} - \lambda_{11} = -110,9$ ,  $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 1559$ ).

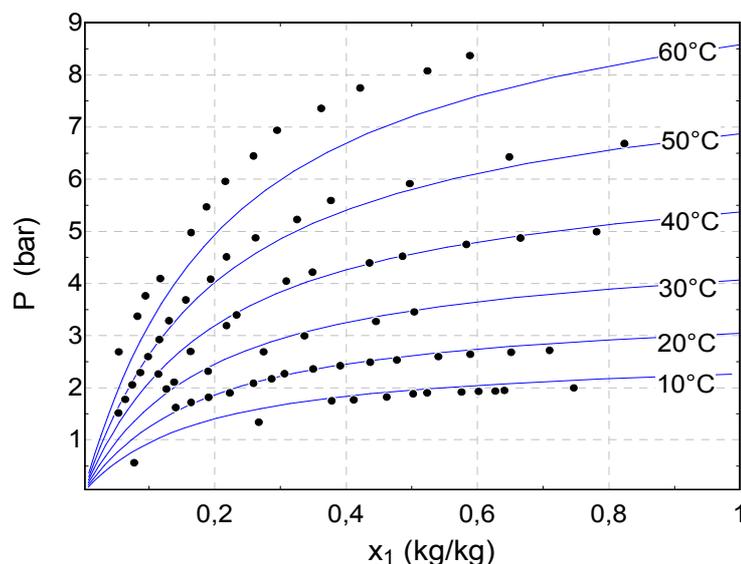


Figura 5.10 ELV experimental e o modelo de Wilson (1964) (R-600a/POE ISO 7).

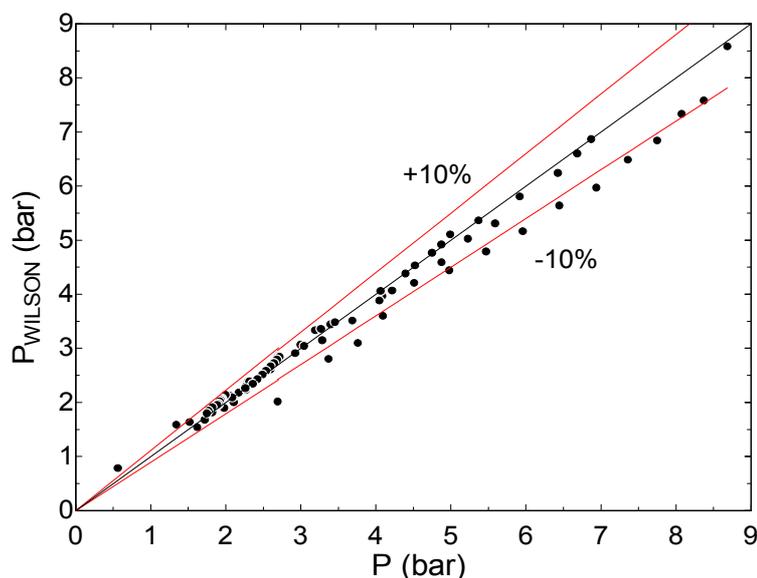


Figura 5.11 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculado pelo modelo de Wilson (1964) (R-600a/POE ISO 7).

A aplicação do modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) resultou em um RMS de 1,3% e os dados referentes a esse modelo são apresentados nas Figuras 5.12 e 5.13. É possível observar um maior espalhamento dos pontos em relação os modelos anteriores, o que caracteriza um RMS maior. O ajuste dos dados experimentais ao modelo segundo o algoritmo da Figura 4.4 resultou nos seguintes valores para os parâmetros de ajuste:  $\lambda_{21} - \lambda_{11} = -3563$ ,  $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 4589$ . O parâmetro  $\alpha$  (equação (4.62)) do modelo NRTL foi mantido constante e igual a 0,3.

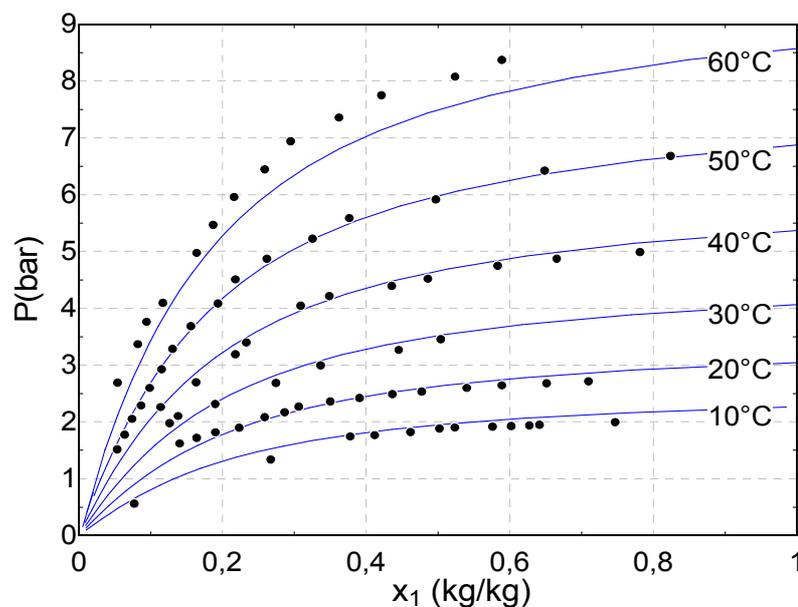


Figura 5.12 ELV experimental e o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) (R-600a/POE ISO 7).

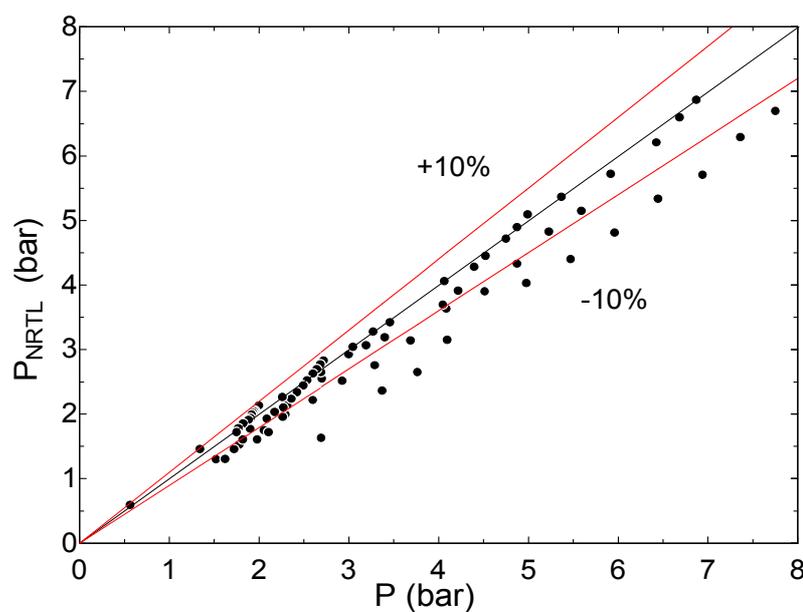


Figura 5.13 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) (R-600a/POE ISO 7).

Conforme apresentado no Capítulo 4, Heil e Prausnitz (1966) desenvolveram um modelo que combinava os modelos de Wilson (1964) e o modelo NRTL. Tal modelo tem se mostrado promissor na modelagem de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes (Martz e Jacobi, 1994; Burton et al., 1999). Na correlação dos dados da mistura de R-600a e POE ISO 7, Figura 5.14, o presente modelo apresentou um RMS de 0,77% com o ajuste de

$\lambda_{21} - \lambda_{11} = -110$ ,  $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 1559$ . Na Figura 5.15, é possível verificar menores diferenças entre valores medidos e calculados.

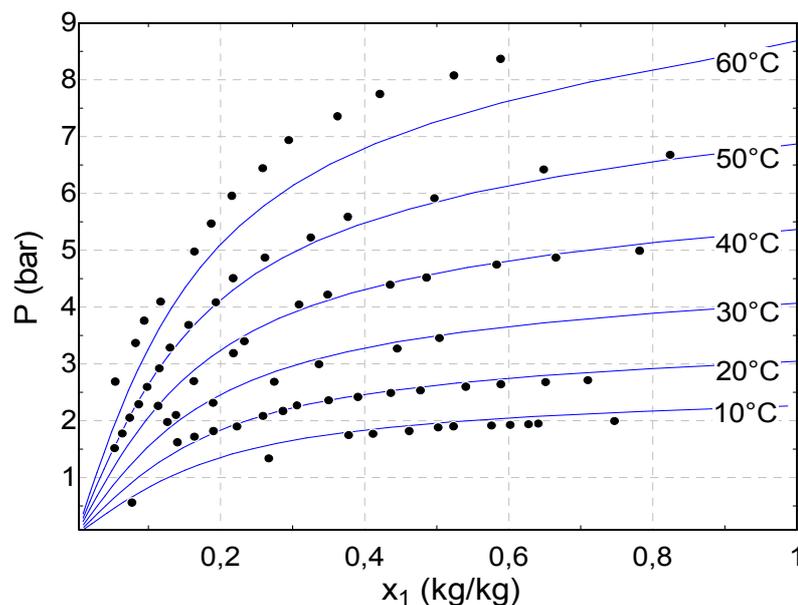


Figura 5.14 ELV experimental e o modelo de Heil e Prausnitz (1966) (R-600a/POE ISO 7).

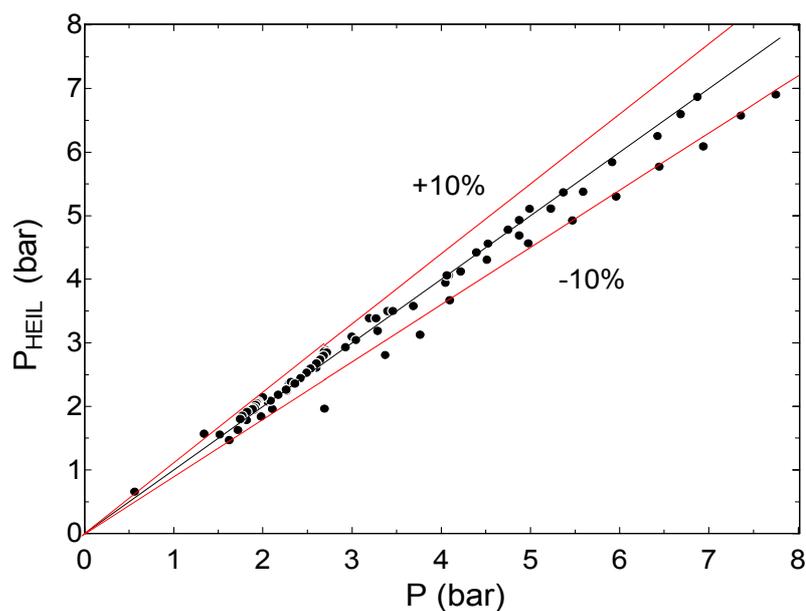


Figura 5.15 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Heil e Prausnitz (1966) (R-600a/POE ISO 7).

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os resultados de ELV obtidos com o modelo de Flory-Huggins (equação (4.51)) para o qual foi realizado um ajuste experimental do parâmetro de Flory,  $\chi$ . O RMS associado a este modelo foi de 0,95% (idêntico ao modelo de Redlich-Kister) e o valor otimizado de  $\chi$  foi de 0,2829.

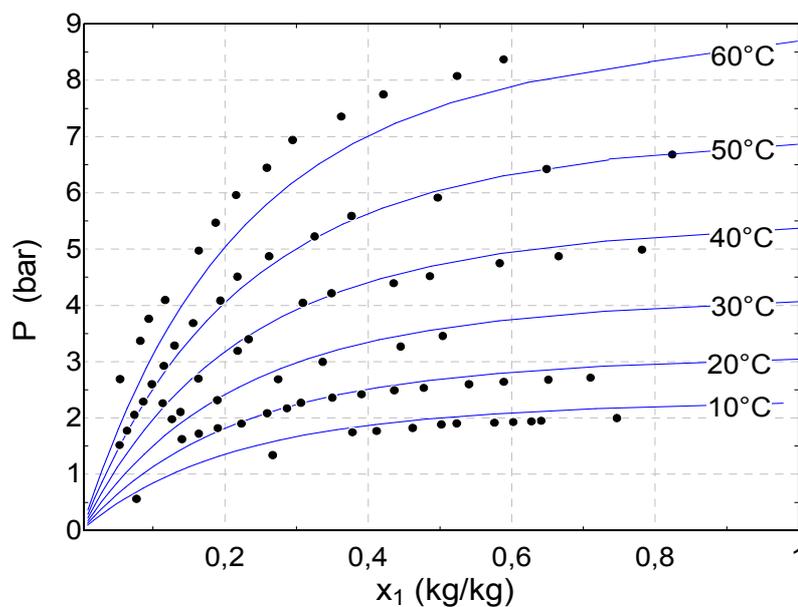


Figura 5.16 ELV experimental e o modelo de Flory-Huggins com  $\chi$  constante (R-600a/POE ISO 7).

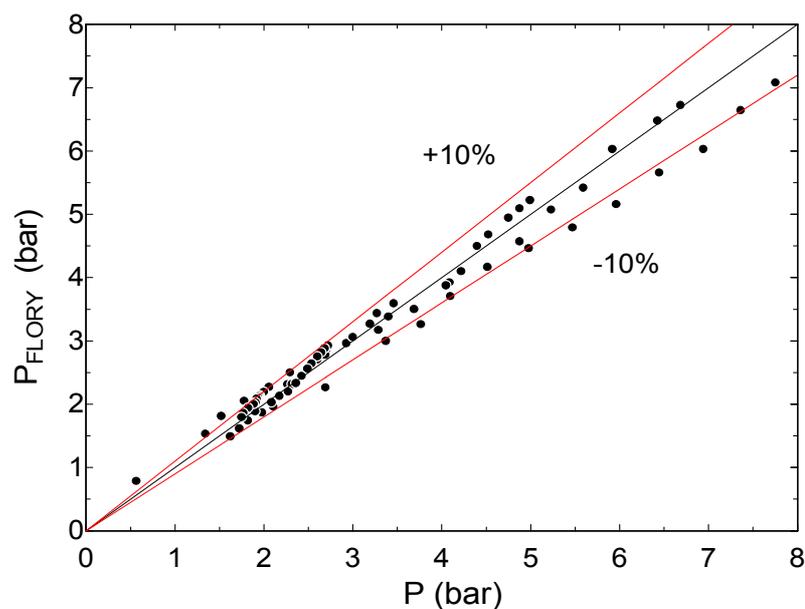


Figura 5.17 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Flory-Huggins com  $\chi$  constante.

Conforme proposto por Tesser et al. (1999), foi implementado um modelo que permitiu a variação de  $\chi$  com a temperatura e com a composição,

$$\chi = F(T)F(\Theta) \quad (5.5)$$

De uma forma geral  $F(T)$  e  $F(\Theta)$  possuem dois parâmetros de ajuste, na forma:

$$F(T) = D_0 + \frac{D_1}{T}$$

$$F(\Theta) = 1 + B_1\Theta_2 + B_2\Theta_2^2 \quad (5.6)$$

No presente trabalho, foram utilizadas duas variações do modelo de Tesser et al. (1999). Na variação 1, o parâmetro de Flory é função apenas da composição e tem  $B_1$  e  $B_2$  como parâmetros de ajuste. Na variação 2, o parâmetro de Flory é função da composição e temperatura e tem  $B_1$ ,  $D_0$  e  $D_1$  como parâmetros de ajuste.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam os resultados para a variação 1 do modelo de Flory-Huggins, para o qual os parâmetros ajustados são  $B_1 = -2,832$  e  $B_2 = 2,528$ . O RMS associado a este modelo é 0,92%.

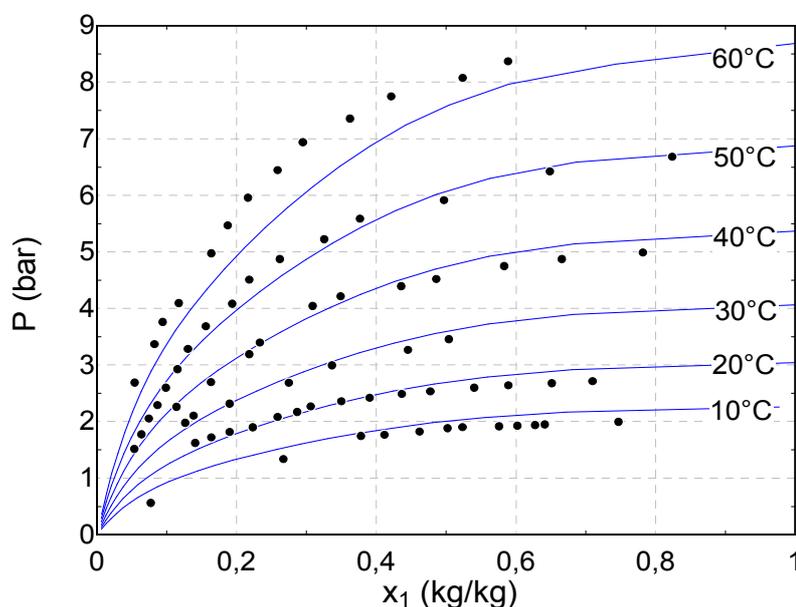


Figura 5.18 ELV experimental e o modelo de Flory-Huggins (variação 1) (R-600a/POE ISO 7).

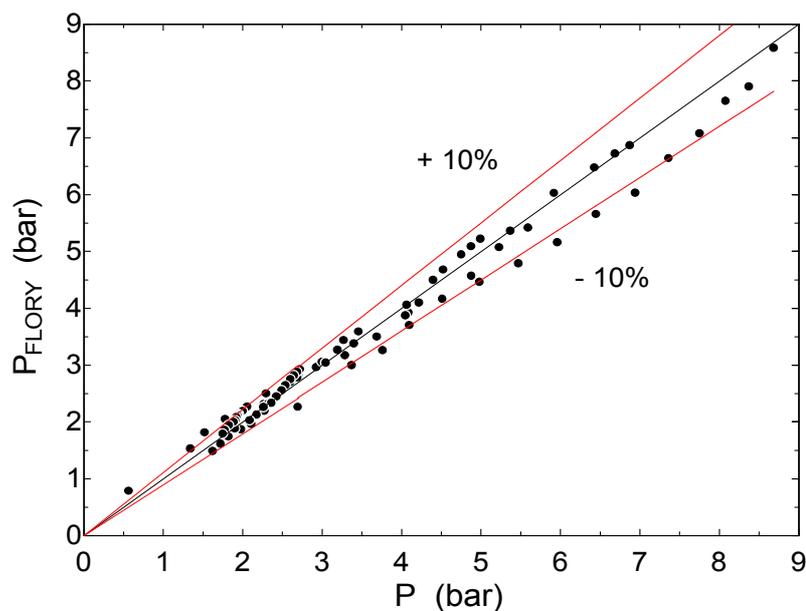


Figura 5.19 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Flory-Huggins (variação 1) (R-600a/POE ISO 7).

A Figura 5.20 apresenta os resultados para a variação 2 do modelo de Flory-Huggins, para a qual foram obtidos  $B_1 = -2,752$ ,  $D_0 = 0,9901$  e  $D_1 = -276,7$ . O RMS calculado foi de 0,66%. Através da Figura 5.21 é possível observar a maior precisão alcançada por esse modelo.

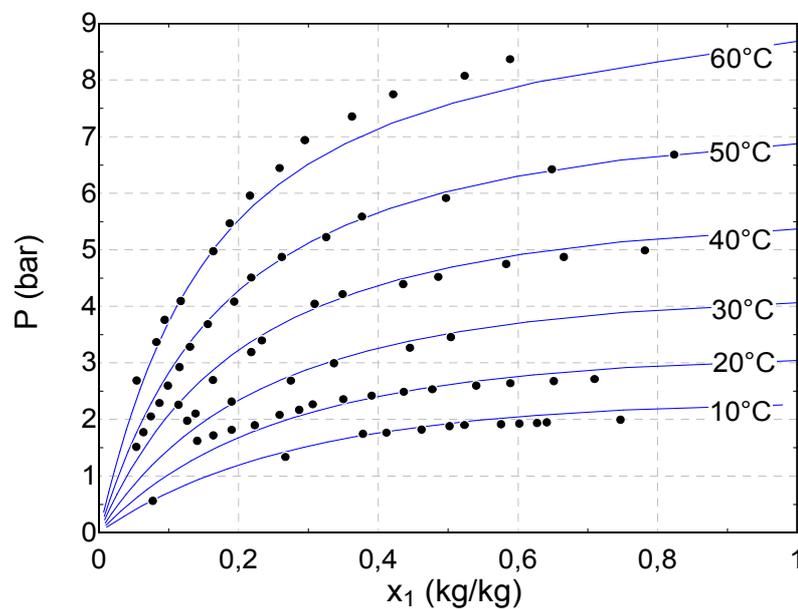


Figura 5.20 ELV experimental e o modelo de Flory-Huggins (variação 2) (R-600a/POE ISO 7).

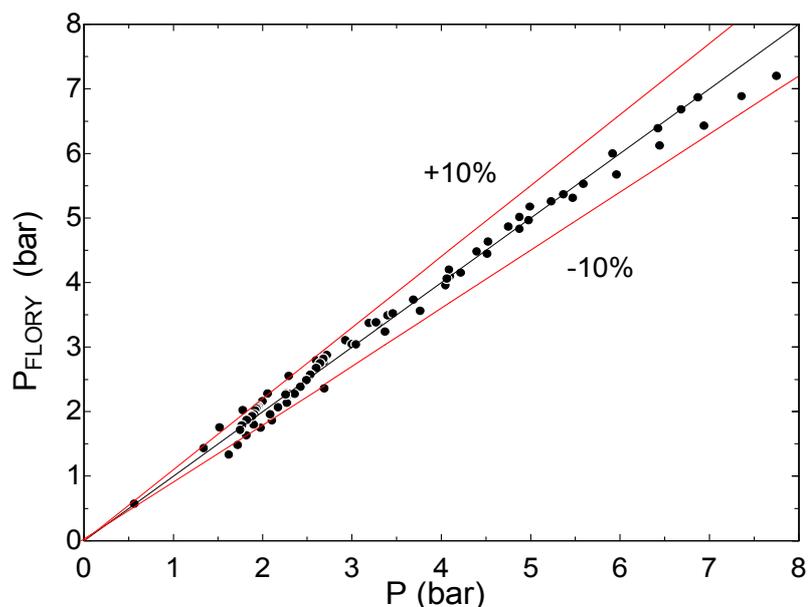


Figura 5.21 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pelo modelo de Flory-Huggins (variação 2) (R-600a/POE ISO 7).

Conforme mostrado na seção 4.3, o método de previsão do ELV através de uma equação de estado (abordagem  $\Phi\Phi$ ) é distinto dos modelos de coeficiente de atividade expostos acima (abordagem  $\gamma\Phi$ ). As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam as comparações do ELV e das pressões de ponto de bolha experimentais e calculadas com a equação de estado de Peng e Robinson (1976) através do algoritmo da Figura 4.3. Assim como para os modelos de coeficiente de atividade, os desvios experimentais para a pressão foram da ordem de 10% e o RMS associado à previsão do ELV com a equação de estado foi de 1,12%.

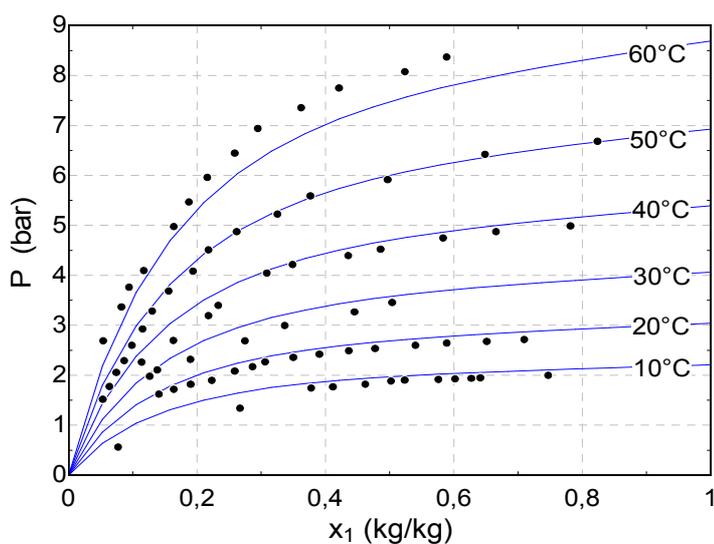


Figura 5.22 ELV experimental e a equação de estado de Peng-Robinson (1976) (R-600a/POE ISO 7).

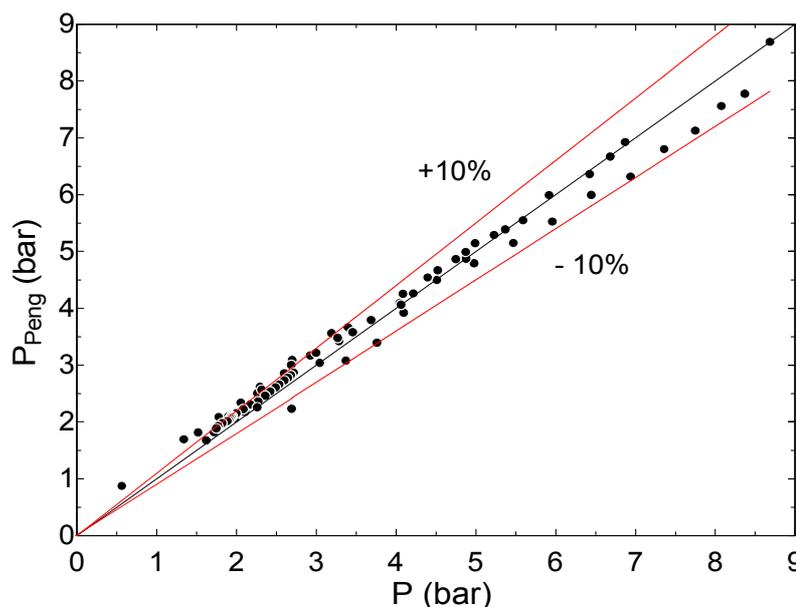


Figura 5.23 Pressão de ponto de bolha: experimental e calculada pela equação de estado de Peng-Robinson (1976) (R-600a/POE ISO 7).

O valor do parâmetro de interação  $\kappa_{12}$  na equação de estado de Peng e Robinson foi de 0,01749. Observou-se também que o ajuste do modelo aos dados experimentais tendeu a apresentar suas maiores deficiências em pressões mais baixas e frações mássicas de refrigerante menores. O uso de equações de estado (cúbicas ou não) na modelagem do ELV de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes é uma prática comum na literatura (Tsuji et al., 2004; Fleming e Yan, 2003; Yokozeki et al., 2002). A extensa gama de equações de estado existentes torna difícil a seleção da equação mais adequada para representar o par em estudo. Provavelmente, em meio a esta grande diversidade, pode ser que exista uma equação em particular que represente melhor de que a equação de Peng e Robinson (1976) os dados experimentais aqui obtidos.

A Tabela 5.1 apresenta um resumo dos modelos empregados na correlação do ELV da mistura R-600a e POE ISO 7. É importante ressaltar que os parâmetros de ajuste foram obtidos utilizando-se 50% dos dados experimentais visando uma redução do tempo computacional. Os intervalos de variação dos parâmetros na otimização também são apresentados.

Tabela 5.1 Resumo dos modelos na correlação do ELV R-600a e POE ISO 7.

Modelo	Parâmetro	Intervalo	RMS (%)
Lei de Raoult	-	-	0,82
Redlich-Kister	$B = 0,2293$	-1 a 1	0,95
Wilson	$\lambda_{21} - \lambda_{11} = -110,9$ $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 1559$	-10000 a 10000	0,92
NRTL	$\lambda_{21} - \lambda_{11} = -3563$ $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 4589$	-10000 a 10000	1,30
Heil e Prausnitz	$\lambda_{21} - \lambda_{11} = -3563$ $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 4589$	-10000 a 10000	0,77
Flory-Huggins	$\chi = 0,2829$	-1 a 1	0,95
Flory-Huggins (var. 1)	$B_1 = -2,832, B_2 = 2,528$	-1000 a 1000	0,92
Flory-Huggins (var. 2)	$B_1 = -2,752, D_0 = 0,9901,$ $D_1 = -276,7$	-1000 a 1000	0,66
Peng-Robinson	$\kappa_{12} = 0,01749$	-1 a 1	1,12

Constatou-se que a variação 2 do modelo de Flory-Huggins ajustou-se com melhor precisão e desempenho aos dados experimentais, seguido do modelo de Heil e Prausnitz (1966). O ajuste menos preciso foi exibido pelo modelo NRTL. A lei de Raoult mostrou-se respeitosamente precisa, refletindo o fato de que a mistura em estudo se desviou de forma “comportada” da condição de idealidade.

### 5.1.2 Mistura R-744 / POE ISO 56

Os dados de pressão de saturação em função da fração mássica de R-744 em POE ISO 56 para cinco isotermas (12, 25, 35, 55 e 75°C) são mostrados na Figura 5.24. Ao todo, foram coletados 68 pontos experimentais. Como a temperatura crítica do R-744 puro é 30,98°C, nas isotermas de 12 e 25°C, quando  $x_1 = 1$ , tem-se R-744 puro saturado. Para

estas duas temperaturas, as curvas de solubilidade foram obtidas de duas formas distintas. Na primeira, partiu-se de refrigerante puro na bancada (ou com apenas uma pequena fração de óleo em solução) e o decaimento da pressão foi registrado à medida que pequenos incrementos de massa de óleo eram adicionados ao sistema. Na segunda forma, partiu-se de óleo praticamente puro e em vácuo e, à medida que refrigerante puro era gradativamente adicionado ao sistema, o aumento da pressão com a solubilidade era registrado.

Para a isoterma de 12°C, não houve qualquer diferença entre as curvas obtidas de acordo com os dois procedimentos acima descritos. Um comportamento similar foi identificado por Bobbo et al. (2005) para a mistura de R-744 e POE ISO 32 à temperatura de 0°C (ou seja, uma isoterma subcrítica).

Entretanto, para a isoterma de 25°C, um comportamento totalmente distinto foi observado. Partindo da condição de refrigerante puro, observou-se que a pressão se mantinha igual à pressão de saturação do R-744 puro a 25°C (~64,5 bar) até frações mássicas próximas de 60%. A partir desse ponto, a pressão passava a diminuir com o acréscimo de óleo no sistema. Para o procedimento inverso, com a adição de refrigerante puro a partir de uma determinada concentração, foi observada uma abrupta inflexão da curva de solubilidade. Tal inflexão foi observada a partir de frações mássicas da ordem de 60%, como mostram os pontos cheios da Figura 5.24.

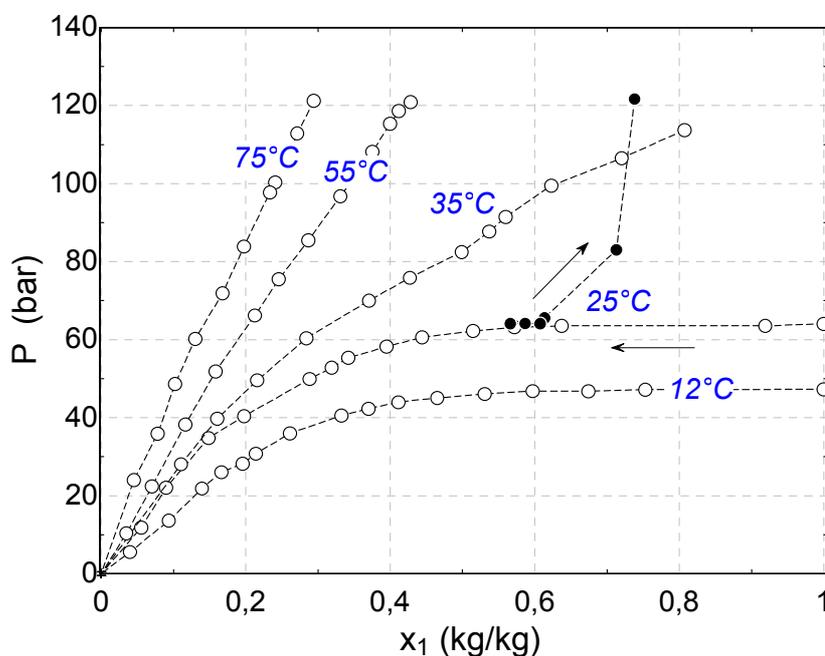


Figura 5.24 Pressão de saturação em função da fração mássica (R-744/POE ISO 56).

Apesar da bancada de altas pressões não apresentar um dispositivo de visualização da mistura, acredita-se que tal comportamento é um indício do surgimento de uma região de

imiscibilidade e separação na fase líquida. Um comportamento semelhante foi relatado por Hauk e Weidner (2000) para uma mistura de R-744 e óleo POE à temperatura de 25°C. O aparato experimental do trabalho citado permitia a visualização do equilíbrio de fases e verificou-se a formação de duas fases líquidas nessa temperatura. Por analogia ao observado por Hauk e Weidner (2000), observa-se que a partir do ponto de inflexão da curva de solubilidade três fases estariam em equilíbrio: uma fase líquida rica em óleo, outra fase líquida rica em refrigerante e uma fase vapor.

Nas temperaturas de 35, 55 e 75°C, a solubilidade aumenta progressivamente com a pressão. Bobbo et al. (2006) relataram um comportamento similar ao da mistura R-744 e POE ISO 56 para um par R-744 e POE ISO 32 na temperatura de 60°C. Comportamentos análogos também foram observados por Hauk e Weidner (2000).

Uma comparação entre os dados experimentais e a lei de Raoult foi realizada para avaliar quantitativamente o desvio do comportamento de solução ideal. Embora a pressão de ponto de bolha da mistura tenha sido medida em uma faixa de temperatura que se estende até 75°C, a temperatura crítica do R-744 puro é 30,98°C. Portanto seria impossível determinar a pressão de saturação ( $P_i^{sat}$ ) para os pontos onde a temperatura é maior que a temperatura crítica do refrigerante puro. Nesses casos, uma extrapolação da equação de Antoine, que prevê pressões de saturação com precisão, foi realizada. A equação de Antoine é dada por,

$$\log_{10} P_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273,15} \quad (5.7)$$

onde  $P_i^{sat}$  e  $T$  são em bar e Kelvin, respectivamente. Os valores das constantes  $A$ ,  $B$  e  $C$  foram obtidos da literatura (Poling et al., 2000).

Embora a pressão de saturação calculada acima não tenha nenhum significado físico para temperaturas acima das condições críticas, ela permitiu que todos os pontos experimentais fossem comparados com a teoria de idealidade. Grebner et al. (1993) utilizaram o mesmo artifício para avaliar desvios de idealidade em misturas de R-134a e óleo POE. De fato, Elliot e Lira (1999) comentam que extrapolações desta natureza fornecem resultados razoavelmente precisos para baixas frações molares do soluto (neste caso, o R-744). A Figura 5.25 exibe os desvios entre os experimentos e a solução ideal em todas as temperaturas medidas.

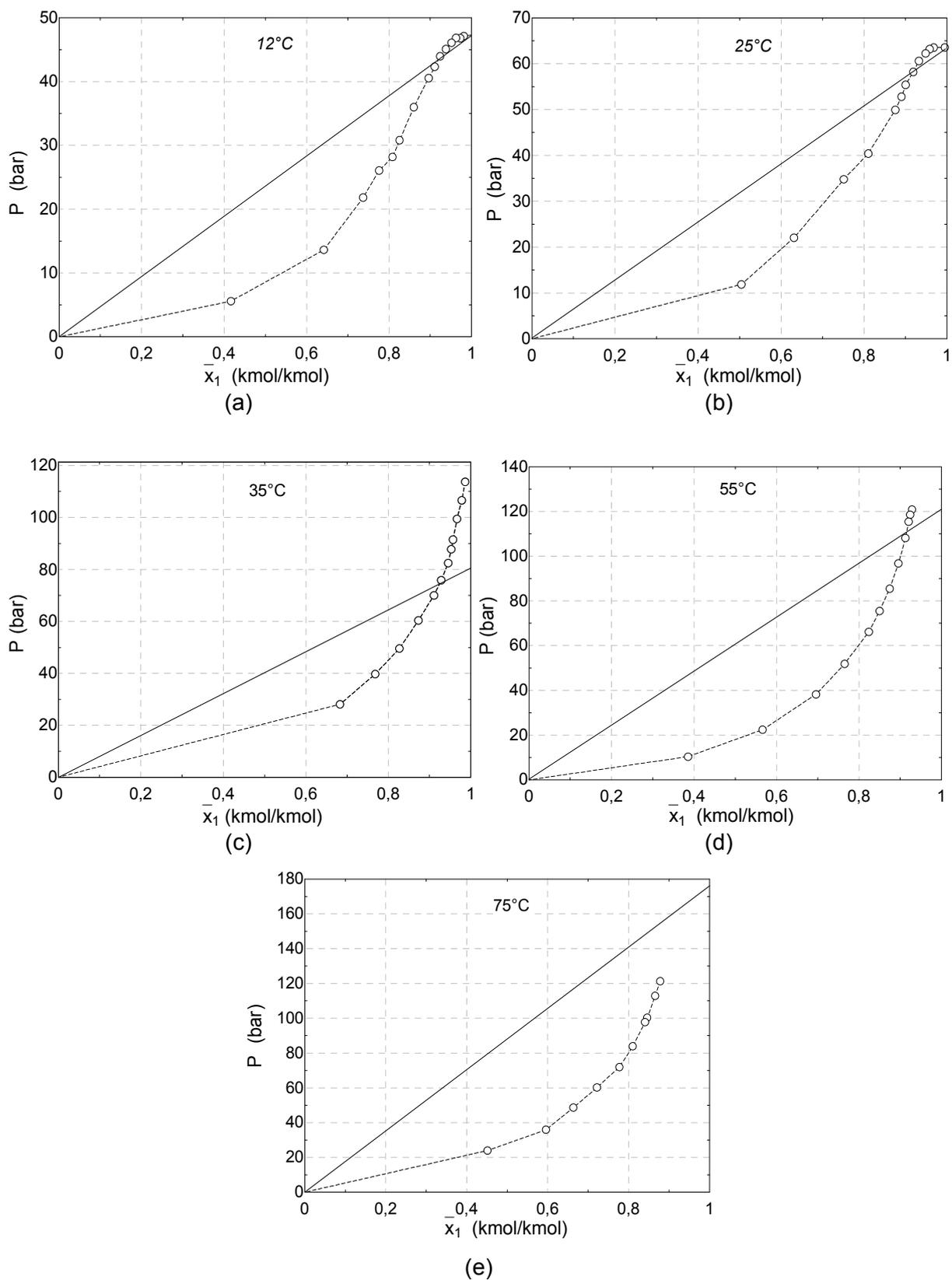


Figura 5.25 Pressão de saturação em função da composição molar (R-744 e POE ISO 56) .  
 (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.

É possível constatar que a mistura em questão desvia-se expressivamente da lei de Raoult. O desvio é negativo na maior parte da faixa de composição, o que caracteriza a existência de forças atrativas entre as moléculas de R-744 e de óleo POE. Em frações molares da ordem de 90%, os desvios tornam-se positivos. Comportamento semelhante foi relatado por Bobbo et al. (2005) em misturas de R-744 e alguns óleos poliálcool éster, como pôde ser observado na Figura 2.2. Comparando com os desvios observados na mistura analisada anteriormente (R-600a e POE ISO 7), observa-se que a mistura envolvendo o R-744 é acentuadamente não-ideal.

Observando a Figura 5.26, é possível avaliar a magnitude desses desvios. O RMS chega a 10,84%, um enorme contraste com a mistura R-600a e POE ISO 7 (RMS = 0,82%). Os grandes desvios podem ser explicados em parte pelas elevadas pressões que são alcançadas quando se utiliza o R-744 como fluido refrigerante. Outro fator crucial é a disparidade entre as características (tamanho, estrutura, polaridade, forma) das moléculas de R-744 e POE ISO 56. Por exemplo, a razão entre as massas moleculares do óleo e do refrigerante chega aproximadamente a 17,34, enquanto que na mistura anterior essa mesma razão era de 6,13.

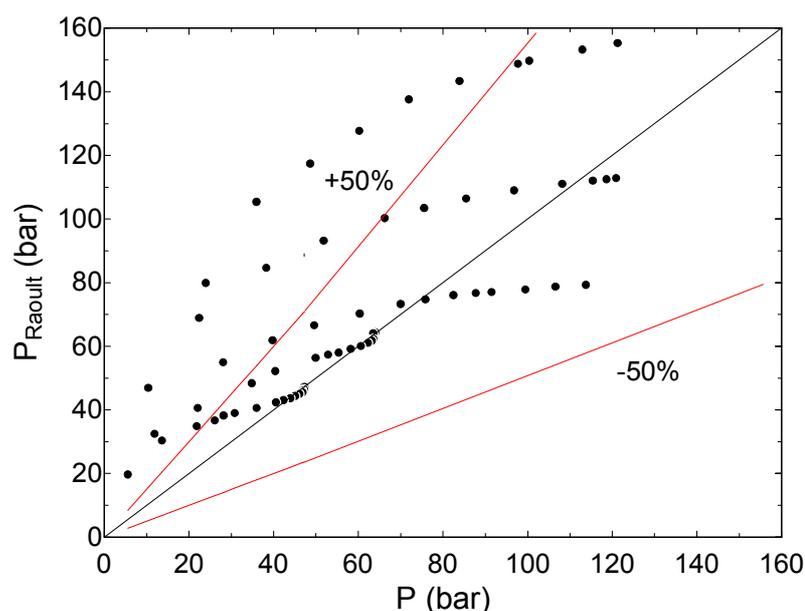


Figura 5.26 Equilíbrio de Fases experimental e a lei de Raoult (R-744/POE ISO 56).

Analisando a não-idealidade da fase vapor (e/ou gás) por intermédio do coeficiente de fugacidade é possível avaliar a magnitude do desvio do comportamento de gás ideal, que aumentam fortemente com o aumento da temperatura e da fração molar de refrigerante. Novamente, o coeficiente de fugacidade foi calculado através da equação (4.44).

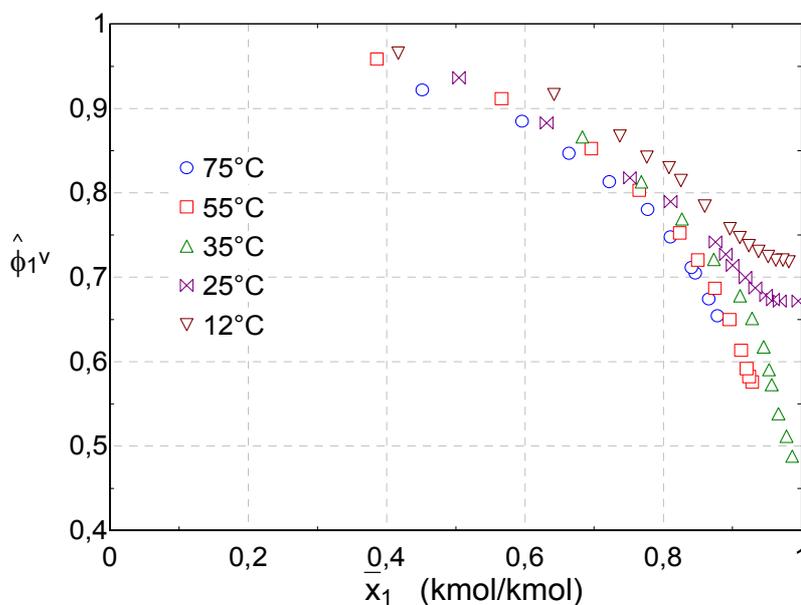


Figura 5.27 Coeficiente de fugacidade do R-744 em função da fração molar a diferentes temperaturas (R-744/POE ISO 56).

A Figura 5.28 mostra o fator de Poynting em função da fração molar para as duas temperaturas referentes ao R-744 puro subcrítico. O fator de Poynting foi calculado através da equação (5.2). Os valores de  $Pe$  se desviam pouco da condição de idealidade, caracterizando a natureza incompressível da fase líquida.

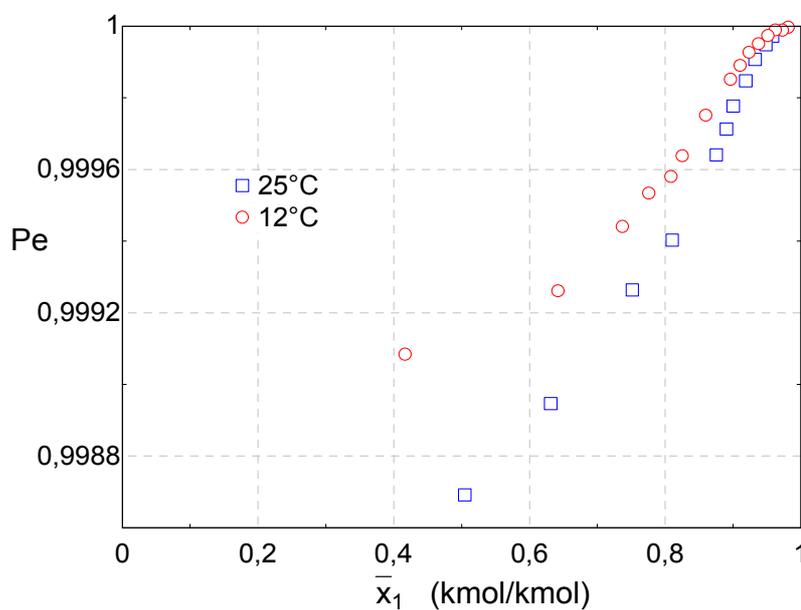


Figura 5.28 Fator de Poynting em função da fração molar na fase líquida (R-744/POE ISO 56).

O desvio de idealidade da fase líquida, analisado em termos da atividade, é mostrado na Figura 5.29. A atividade foi calculada através da equação (5.3), usando-se a

extrapolação da pressão de saturação pela equação de Antoine e considerando  $Pe$  igual a um. Observa-se que a mistura R-744 e POE ISO 56 apresenta um comportamento misto e que o desvio é mais influenciado pela composição do que pela temperatura.

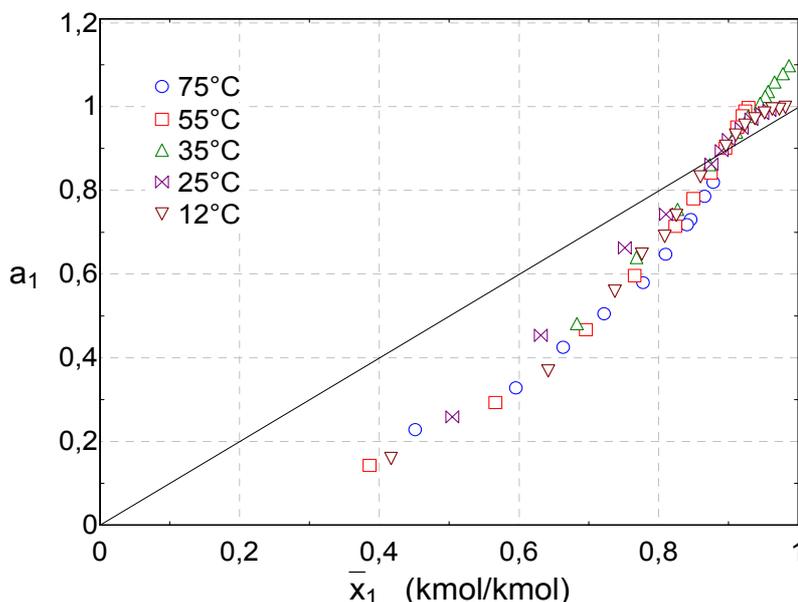


Figura 5.29 Atividade do refrigerante na mistura R-744 e POE ISO 56.

Para correlacionar os dados experimentais através de modelos de coeficiente de atividade, é preciso definir um estado padrão para o qual a fugacidade  $f_i^0$  é calculada. Tomando  $f_i^0$  como a fugacidade do refrigerante puro à pressão e temperatura do sistema, tem-se que  $f_i^0$  só pode ser determinado para  $T < T_{c,l}$ , uma vez que,

$$f_i^0 = \phi_i^{sat} P_1^{sat} \exp\left(\frac{V_1^L (P - P_1^{sat})}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Para  $T$  ligeiramente superior a  $T_{c,l}$  e para baixas concentrações de soluto, a literatura (Elliot e Lira, 1999; Assael et al., 1996) recomenda que extrapolações da equação de Antoine para  $P_1^{sat}$  podem ser efetuadas com uma precisão razoável. Alternativamente, a fugacidade no estado padrão pode ser tomada como aquela dada pela lei de Henry, ou seja, quando  $\bar{x}_1 \rightarrow 0$ . Neste caso, a constante de Henry,  $He$ , pode ser estimada a partir dos próprios dados experimentais.

No presente trabalho, a elevada razão entre a massa molecular aproximada do óleo e do refrigerante (R-744) dificultou a obtenção de dados experimentais de equilíbrio no limite  $\bar{x}_1 \rightarrow 0$  (ver Figura 5.29). Isto dificultou, de certa forma, a aplicação da teoria de atividade com a relação,

$$f_1^0 = He \quad (5.9)$$

para a fugacidade no estado padrão. Dessa forma, cálculos foram realizados utilizando uma extrapolação da equação de Antoine para  $T > T_{c,l}$  para calcular a fugacidade no estado padrão. Entretanto, os resultados obtidos com os modelos de coeficiente de atividade foram insatisfatórios. Os valores de RMS ficaram bem além do desejado, em torno de 10%. Provavelmente, a extrapolação da pressão de saturação no cálculo da fugacidade de referência também não seja a maneira mais adequada para estender o uso dos modelos de coeficiente de atividade para casos onde a temperatura é maior que a temperatura crítica do refrigerante puro.

A ausência de informações moleculares precisas sobre os óleos lubrificantes usados com o R-744 impossibilitou o uso do modelo de equação de estado na correlação dos dados do presente sistema. Como não se conhecia a estrutura molecular dos óleos, e tampouco sua composição aproximada, não se pôde estimar a pressão e a temperatura crítica, além do fator acêntrico, dados de entrada fundamentais nos modelos de equação de estado.

Devido à indisponibilidade e ineficiência dos modelos termodinâmicos na predição dos dados de solubilidade do par em estudo, um enfoque totalmente empírico, proposto por Jeng et al. (2001), foi utilizado na modelagem dos dados experimentais de solubilidade da mistura R-744 e POE ISO 56. Esse método tem a vantagem de ser facilmente implementado, mas sua extrapolação além dos valores experimentais correlacionados é imprecisa. Com base no trabalho de Jeng et al. (2001) a seguinte equação é proposta,

$$P = \zeta_1 x_1 + \zeta_2 x_1 T + \zeta_3 x_1^2 + \zeta_4 x_1^2 T + \zeta_5 x_1^2 T^2 \quad (5.10)$$

Onde  $T$  é em kelvin e  $P$  em MPa. Os coeficientes empíricos ( $\zeta_i$ ) foram ajustados aos dados experimentais por intermédio de um algoritmo de otimização com a minimização de uma função objetivo semelhante à da equação (4.85). O intervalo de variação desses coeficientes foi de -1000 a 1000. Os respectivos valores otimizados são exibidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Coeficientes empíricos da equação (5.10).

$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\zeta_4$	$\zeta_5$
-93,15	0,3863	-97,12	0,5151	-0,0008038

A Figura 5.30 exibe o resultado do modelo empírico. Observou-se que o modelo é mais preciso em baixos valores de solubilidade, dessa forma, a pressão de ponto de bolha

foi plotada para valores de solubilidade de até aproximadamente 40%. Valores baixos de solubilidade são tipicamente encontrados em compressores. Para valores maiores de solubilidade, o modelo desviou-se consideravelmente dos pontos experimentais, sendo desaconselhável a sua utilização. Na Figura 5.31 são comparadas as pressões previstas pela equação (5.10) com as pressões experimentais. O RMS obtido foi de 1,64%. Podemos observar que para alguns pontos os erros superam 10%.

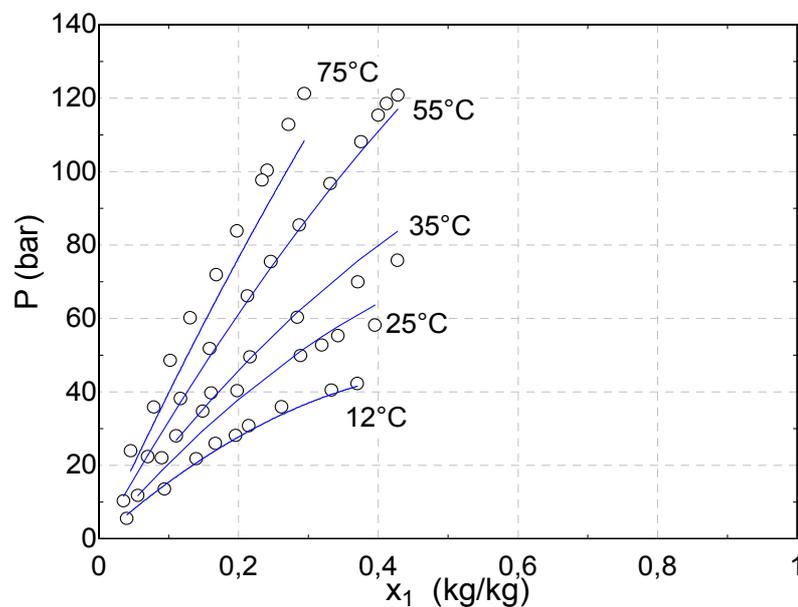


Figura 5.30 Pressão de saturação experimental da mistura R-744/POE ISO 56 e o modelo empírico (Jeng et al., 2001).

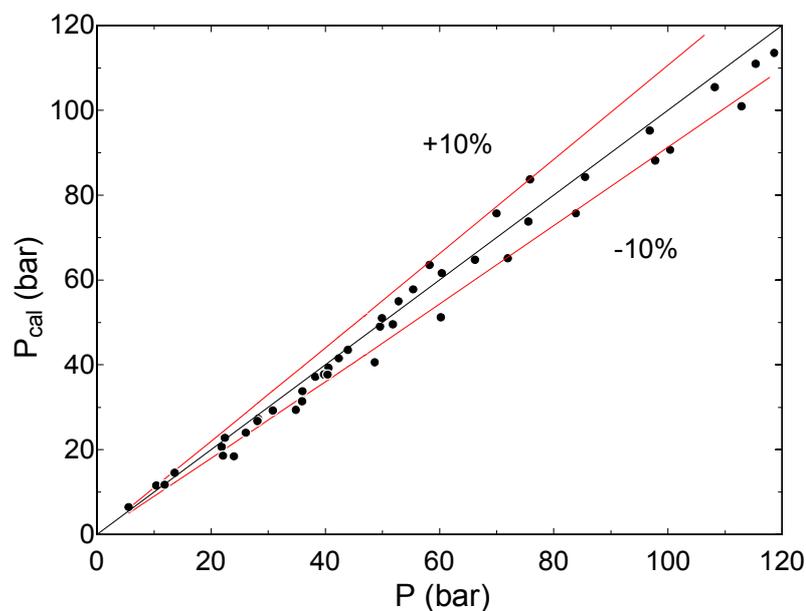


Figura 5.31 Pressão de saturação da mistura R-744/POE ISO 56: experimental e calculada pelo modelo empírico (Jeng et al., 2001).

### 5.1.3 Mistura R-744 / AB ISO 32

Os pontos experimentais de pressão de saturação em função da fração mássica de refrigerante em cinco temperaturas (12, 25, 35, 55 e 75°C) para a mistura R-744 e AB ISO 32 são apresentados na Figura 5.32. Ao todo, 58 pontos foram coletados.

Nas isotermas de 12 e 25°C, observa-se que a solubilidade do R-744 aumenta com o aumento da pressão até pressões da ordem de 47 e 65 bar, ou seja, as pressões de saturação do R-744 puro a 12 e 25°C, respectivamente. A partir desses pontos verifica-se uma inflexão nas curvas de solubilidade, e a pressão aumenta acentuadamente. Tal comportamento pode ser um indício de imiscibilidade na fase líquida. Novamente, citando Hauk e Weidner (2000), cuja bancada experimental permitia a visualização do equilíbrio de fases, presume-se que a partir desses pontos, para frações molares maiores, o sistema apresenta um equilíbrio líquido-líquido-vapor, caracterizado pelas linhas horizontais na Figura 5.32. À temperatura de 35°C observou-se uma ligeira inflexão à pressão de aproximadamente 100 bar. Nas isotermas de 55 e 75°C, a pressão aumenta como aumento da solubilidade.

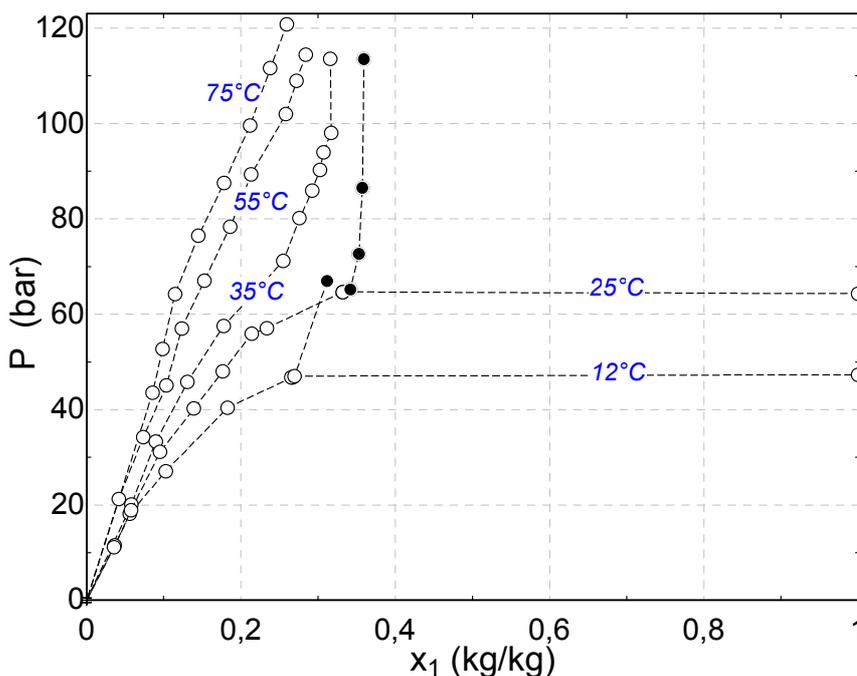


Figura 5.32 Pressão de saturação em função da fração mássica (R-744 e AB ISO 32).

Comparando a mistura atual com a analisada anteriormente (R-744 e POE ISO 56) para uma mesma temperatura, são constatados menores valores de solubilidade, ou seja, o R-744 é menos solúvel no óleo AB ISO 32 do que no óleo POE ISO 56. A Figura 5.33 exibe os dois sistemas à temperatura de 25°C.

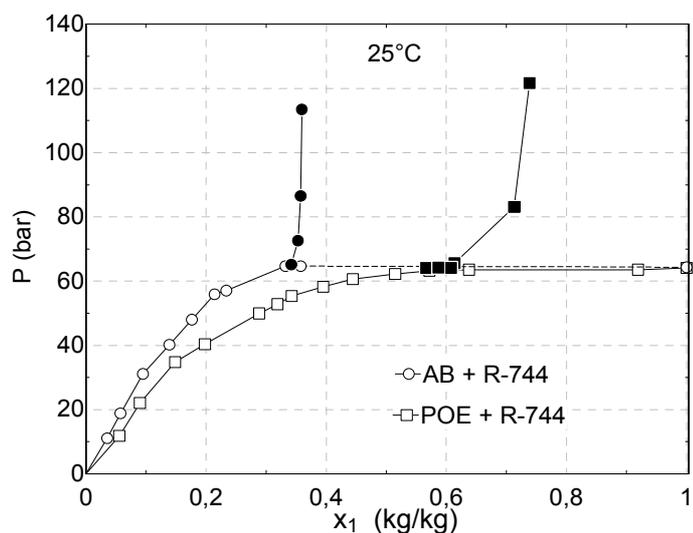


Figura 5.33 Solubilidade mássica de R-744 nos óleos tipo AB e POE.

Comparando-se os dados experimentais com o comportamento de solução ideal através da lei de Raoult (Figura 5.34), pode-se observar que à medida que a temperatura aumenta, os desvios em relação ao comportamento de solução ideal passam de positivos para negativos e que a transição entre o comportamento positivo e negativo ocorre em frações molares maiores. Nas isotermas de 35, 55 e 75°C foi utilizada uma extrapolação da equação de Antoine (equação (5.7)).

Pode-se verificar que o comportamento da mistura R-744/AB ISO 32 é totalmente distinto do comportamento da mistura R-744/POE ISO 56. Os desvios da lei de Raoult são menores para a mistura R-744/AB ISO 32. Na Figura 5.35 é possível avaliar a magnitude desses desvios. O RMS obtido foi de 4,42%, enquanto que para a mistura R-744/POE ISO 56 o RMS foi de 10,84%.

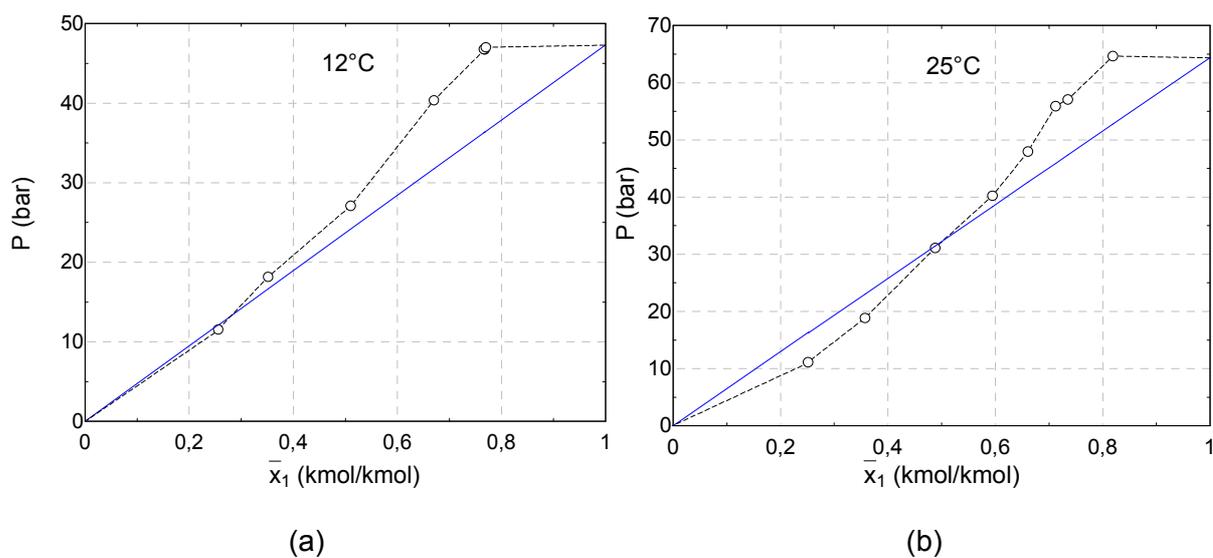


Figura 5.34 (continua na página seguinte).

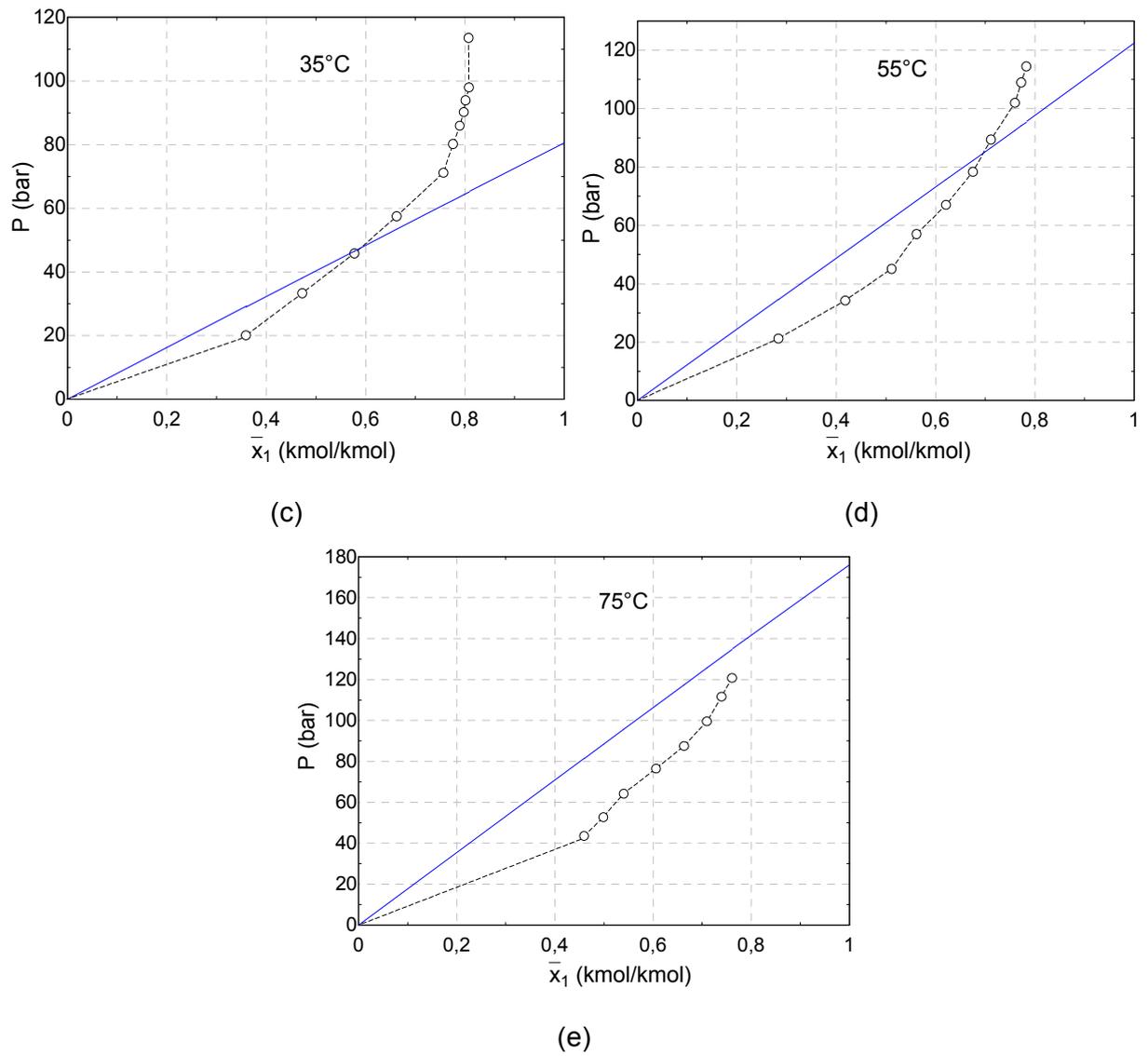


Figura 5.34 Pressão de saturação em função da composição molar (R-744 e AB ISO 32).  
(a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.

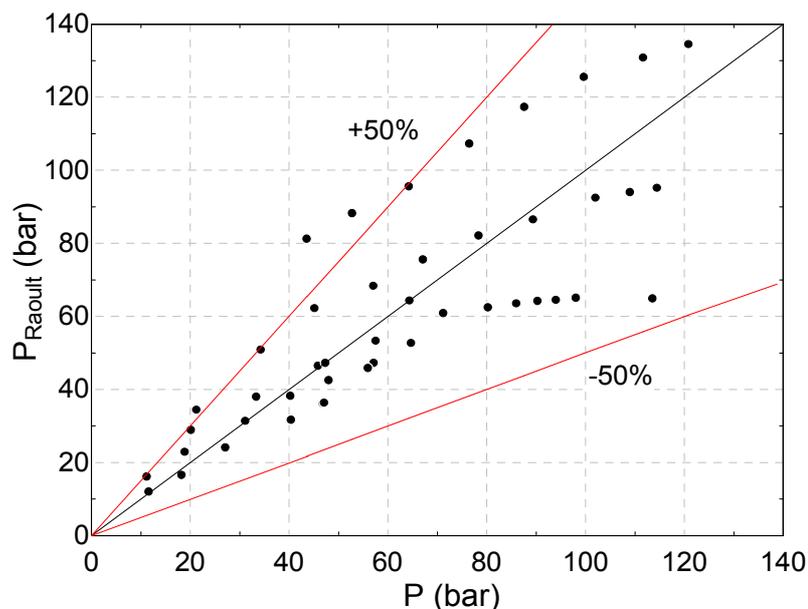


Figura 5.35 Equilíbrio de Fases experimental e a lei de Raoult (R-744/AB ISO 32).

Analisando o coeficiente de fugacidade do refrigerante na fase vapor como o parâmetro que quantifica o desvio do comportamento de gás ideal (Figura 5.36), verifica-se que os desvios em relação à unidade são praticamente independentes da temperatura e são mais fortemente influenciados pela composição molar. À medida que a fração molar de refrigerante na solução aumenta, a pressão da fase vapor também aumenta, implicando diretamente em maiores desvios do comportamento de gás ideal. Os coeficientes de fugacidade foram calculados através da equação (4.44).

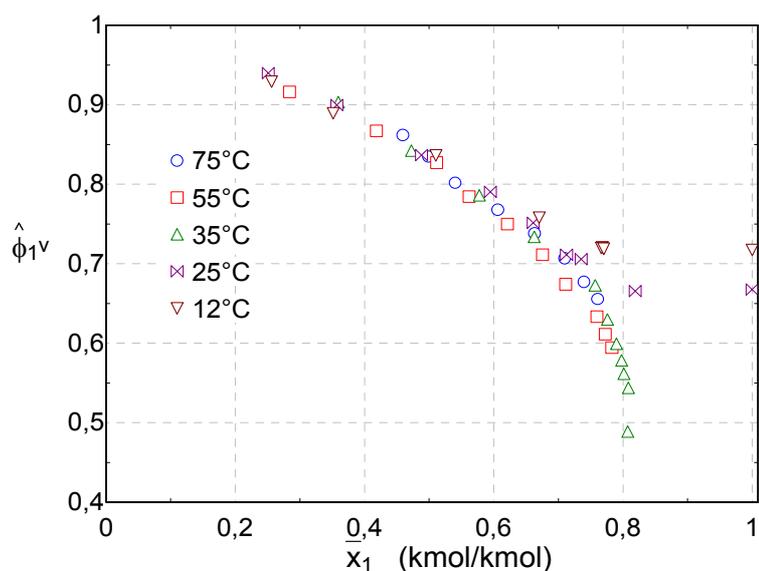


Figura 5.36 Coeficiente de fugacidade do R-744 em função da fração molar a diferentes temperaturas (R-744/AB ISO 32).

Da mesma maneira, analisando a atividade do refrigerante na fase líquida como o parâmetro que quantifica o desvio do comportamento de solução ideal (Figura 5.37), observa-se que à temperatura de 12°C a atividade é maior que a fração molar, ou seja, os desvios do comportamento de solução ideal são totalmente positivos. À medida que a temperatura aumenta, os desvios tendem a se aproximar da linha cheia que representa a lei de Raoult e em alguns pontos a atividade é inferior à fração molar, caracterizando um comportamento misto. A atividade foi calculada através da equação (5.3), usando a extrapolação da pressão de saturação pela equação de Antoine e considerando  $P_e$  igual a um, uma vez que a correção intrínseca ao fator de Poynting para essa mistura também foi pouco significativa.

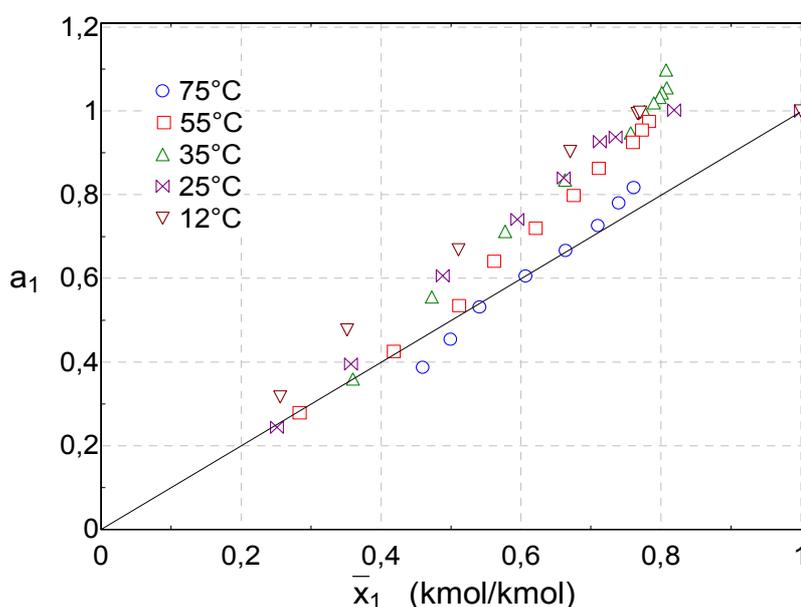


Figura 5.37 Atividade do refrigerante na mistura R-744 e AB ISO 32.

O modelo empírico proposto anteriormente também foi utilizado na correlação da solubilidade e o resultado pode ser visto na Figura 5.38. O RMS obtido foi de 1,64%. Os respectivos valores otimizados são exibidos na Tabela 5.3. O intervalo de variação dos coeficientes empíricos foi de -1000 a 1000. A Figura 5.39 compara a pressão prevista pela equação (5.10) com a pressão experimental.

Tabela 5.3 Coeficientes empíricos da equação (5.10) para o para R-744 e AB ISO 32.

$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\zeta_4$	$\zeta_5$
-105,8	0,4524	-96,2	0,3081	-0,0001254

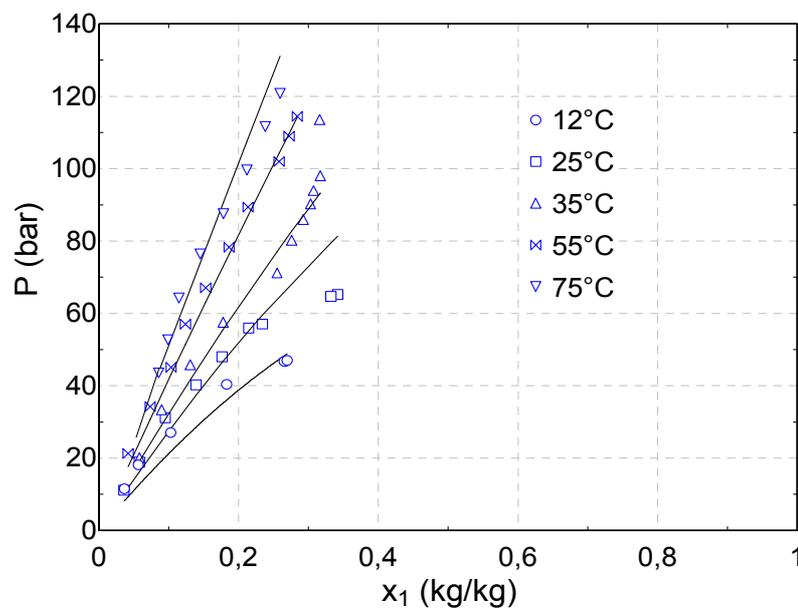


Figura 5.38 Pressão de saturação experimental da mistura R-744/AB ISO 32 e o modelo empírico (Jeng et al., 2001).

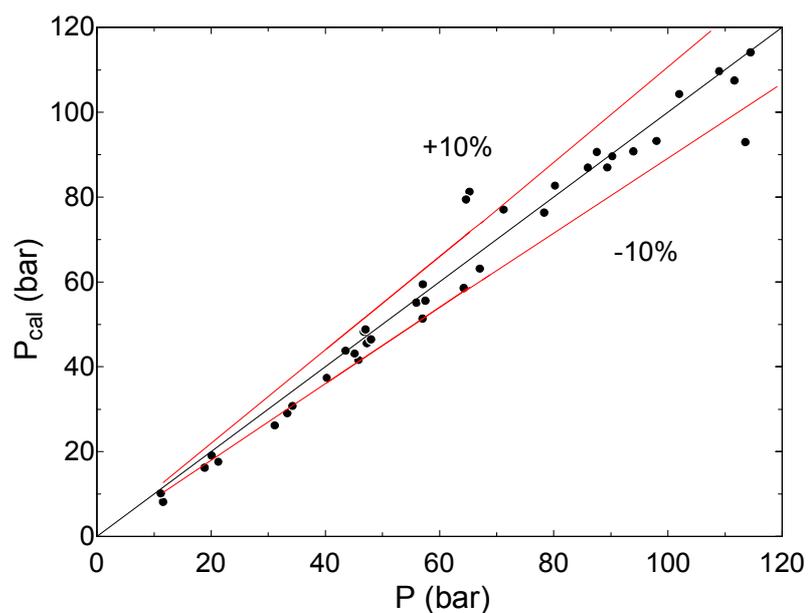
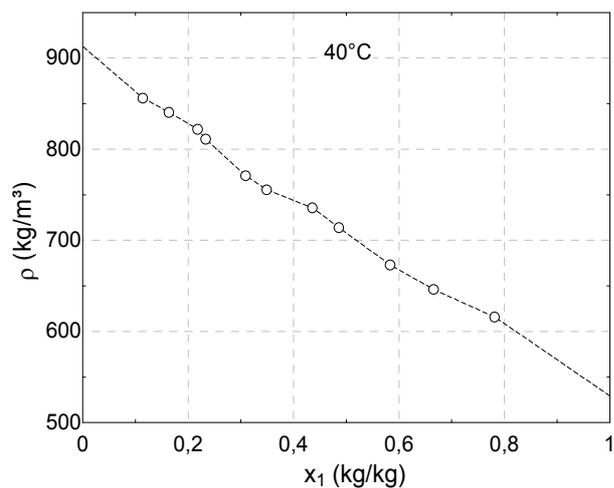


Figura 5.39 Pressão de saturação da mistura R-744/AB ISO 32: experimental e calculado pelo modelo empírico (Jeng et al., 2001).

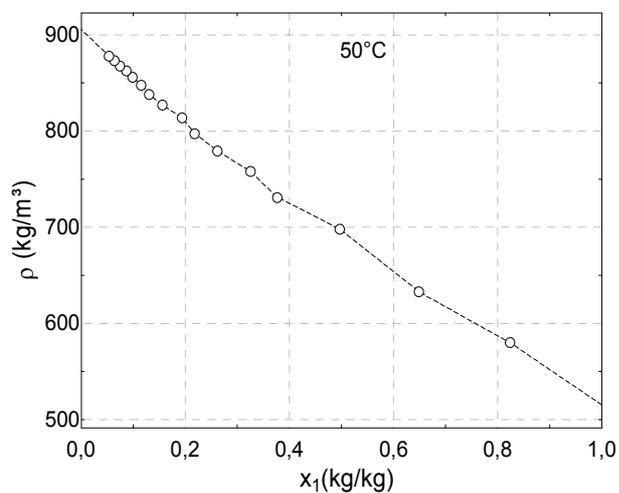
## 5.2 DENSIDADE DA MISTURA LÍQUIDA

### 5.2.1 Mistura R-600a / POE ISO 7

Resultados experimentais de densidade da fase líquida em função da solubilidade e da temperatura são apresentados na Figura 5.40. Para esta mistura, nestas condições, o óleo lubrificante é quase duas vezes mais denso que o R-600a.

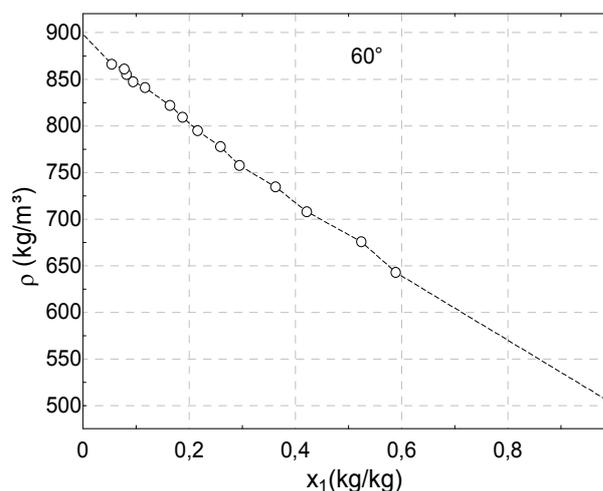


(a)



(b)

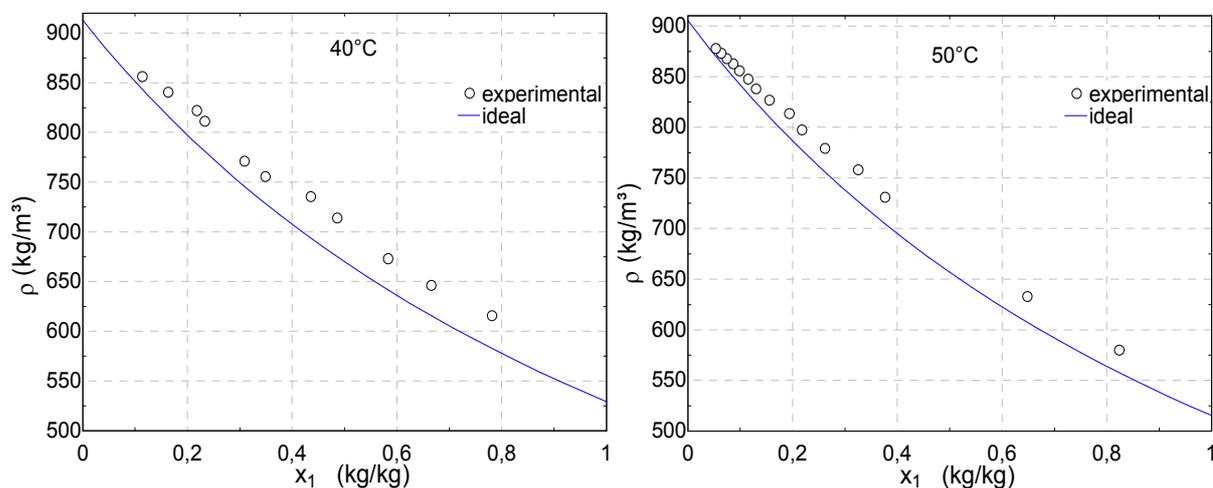
Figura 5.40 (continua na página seguinte).



(c)

Figura 5.40 Densidade experimental da mistura R-600a/POE ISO 7.  
(a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C.

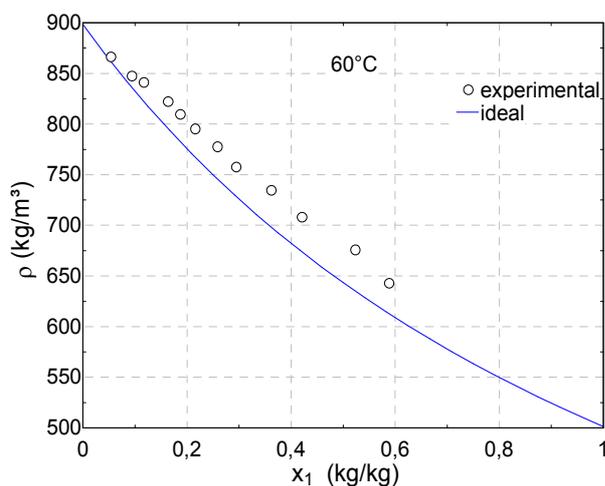
A Figura 5.41 mostra o comportamento da densidade experimental comparada ao modelo ideal (volumes aditivos) em função da temperatura. Observa-se, para todos os casos, um desvio com relação à idealidade no qual o modelo ideal subestima a densidade experimental, caracterizando, portanto, um comportamento predominante de forças de atração molecular (Elliot e Lira, 1999). Apesar do desvio observado, o modelo ideal prediz os dados com um RMS de 0,50%, um valor expressivo que demonstra que a densidade experimental se afasta apenas sutilmente da condição de idealidade.



(a)

(b)

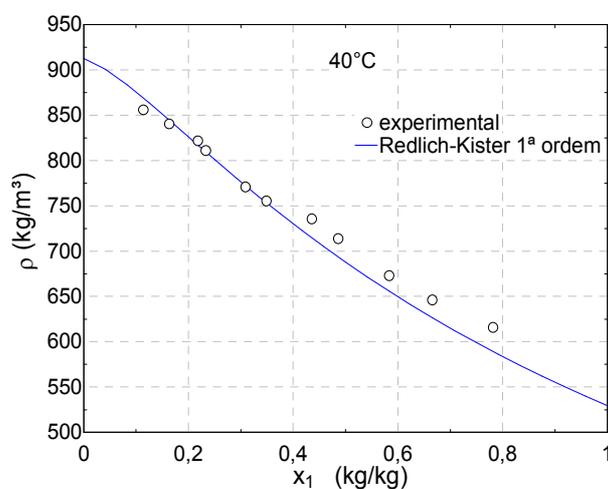
Figura 5.41 (continua na página seguinte).



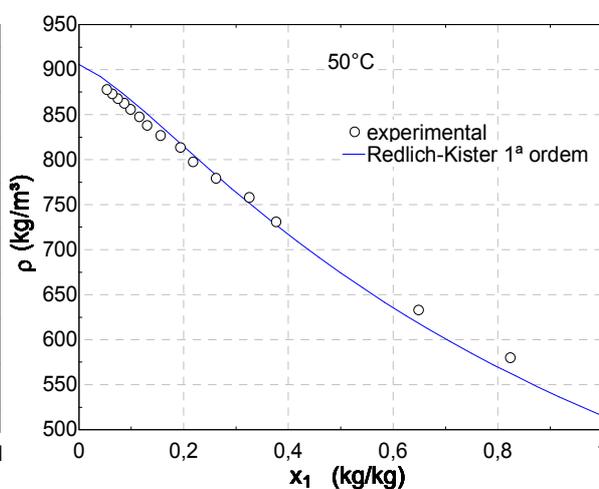
(c)

Figura 5.41 Densidade experimental e previsões com o modelo ideal (R-600a/POE ISO 7).

A Figura 5.42 apresenta o resultado do modelo onde a não idealidade (volume em excesso) foi representada por uma expansão de Redlich-Kister de primeira ordem, equação (4.74). O valor do parâmetro de ajuste  $C$  otimizado de foi  $-0,03236 \text{ m}^3/\text{kmol}$ . Pode ser observada uma maior adequação da correlação aos dados experimentais com a introdução do ajuste. O RMS obtido foi de  $0,24\%$ .



(a)



(b)

Figura 5.42 (continua na página seguinte).

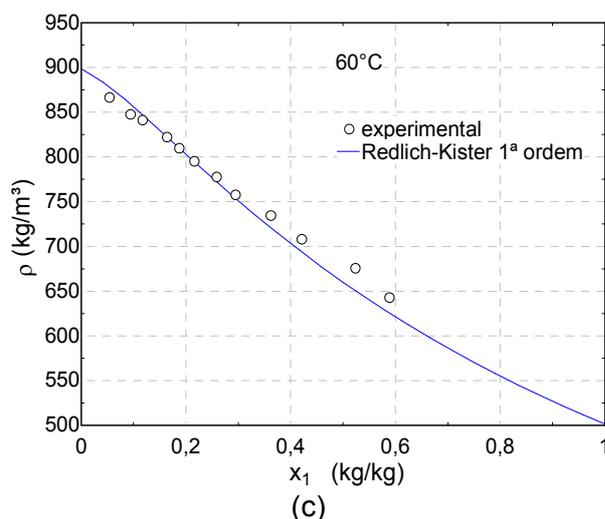


Figura 5.42 Densidade experimental e o modelo com volume molar em excesso representado pela expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem (R-600a/POE ISO 7).

O volume molar em excesso experimental calculado através da equação (4.72) e o volume molar em excesso ajustado com a expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem são mostrados na Figura 5.43. É possível observar que o volume molar em excesso possui valores muito baixos, ou seja, o volume molar se desvia muito pouco da condição de idealidade, e esse desvio possui um comportamento negativo. O espalhamento dos pontos experimentais se deve à pequena magnitude dos valores de volume em excesso e os torna da mesma ordem que os níveis de incerteza. Entretanto, a assimetria da distribuição de  $\bar{V}^E$  com relação à  $\bar{x}_1$  é aparente, sugerindo a existência de um pico entre  $0,65 < \bar{x}_1 < 0,85$ . Como a expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem é simétrica com um pico em  $\bar{x}_1 = 0,5$ , observa-se um certo desvio entre os pontos experimentais e o modelo. Entretanto, isto pouco contribui para o resultado final da correlação, e a inclusão de termos de ordem superior na expansão não contribuiria significativamente para uma melhoria na contribuição da mesma.

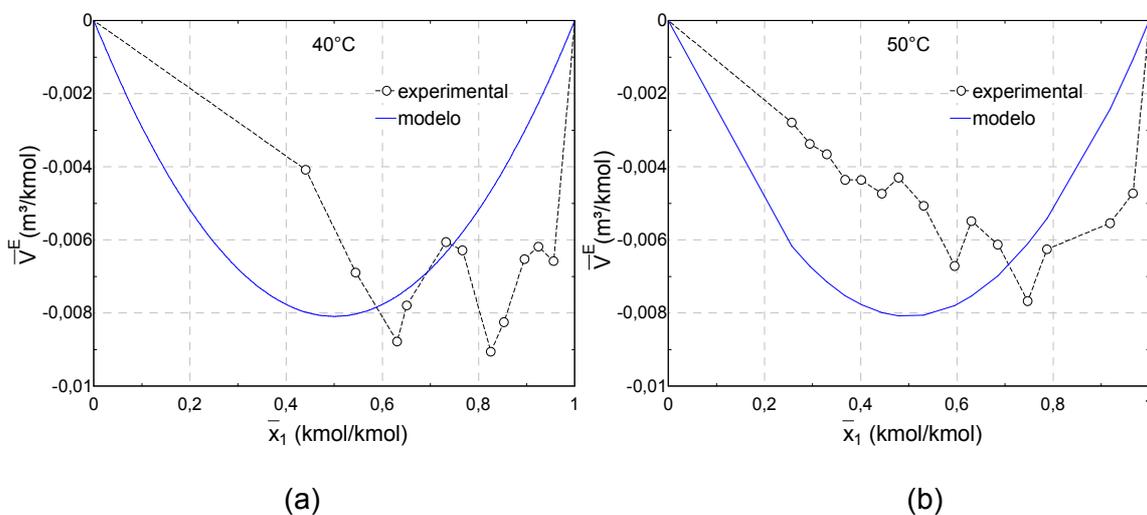
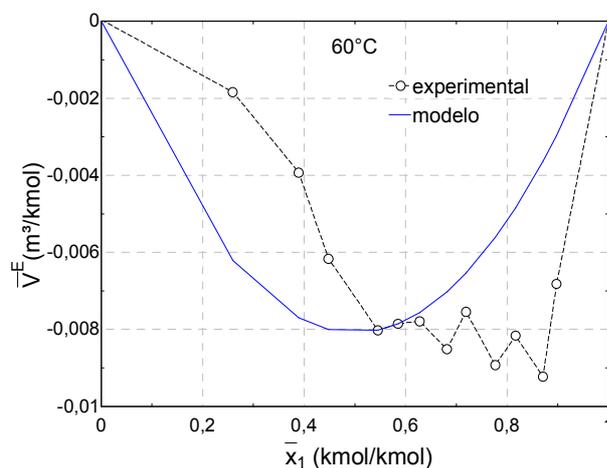


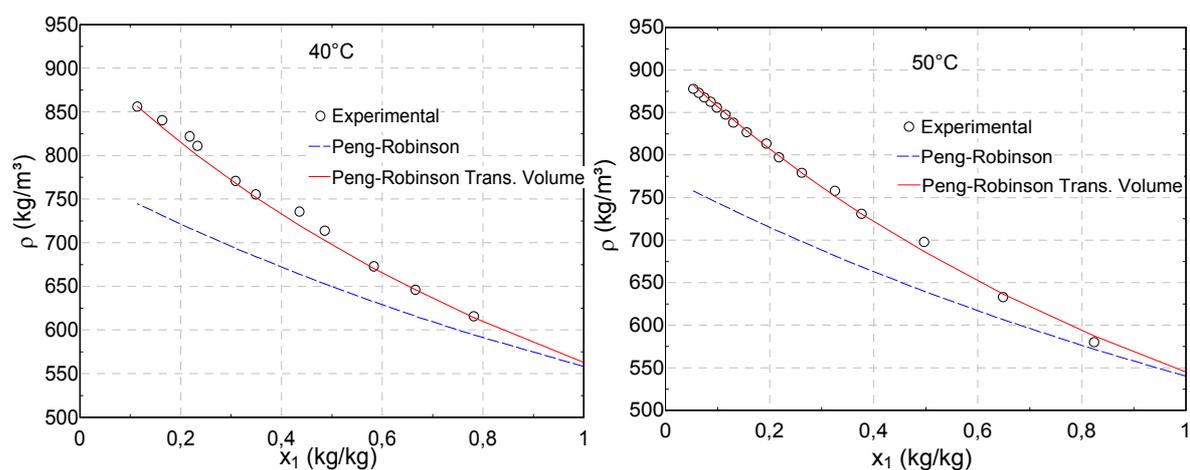
Figura 5.43 (continua na página).



(c)

Figura 5.43 Volume em excesso experimental e o correlacionado com a expansão de Redlich-Kister de 1ª ordem (R-600a/POE ISO 7).

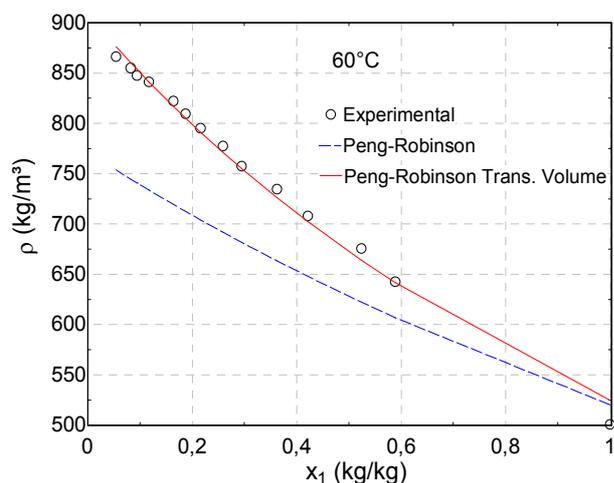
A Figura 5.44 apresenta os dados experimentais de densidade, os valores calculados usando-se a equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) e o resultado com a inclusão do termo de translação de volume nessa mesma equação de estado (equação (4.70)). A equação de Peng e Robinson com  $\kappa_{12} = 0$  previu a densidade da mistura com um RMS de 1,8%. Com o uso da técnica de translação de volume, o RMS diminuiu para 0,20% e os parâmetros de ajuste são  $c_1 = -0,0008983$  e  $c_2 = -0,06953$ . A translação de volumes melhorou consideravelmente a previsão da equação de estado e sua adequabilidade aos dados experimentais.



(a)

(b)

Figura 5.44 (continua na página seguinte).



(c)

Figura 5.44 Densidade experimental e a equação de estado de Peng e Robinson (1976) com e sem translação no volume molar (R-600a/POE ISO 7).

## 5.2.2 Mistura R-744 / POE ISO 56

A Figura 5.45 mostra os pontos experimentais de densidade da fase líquida em função da fração mássica e da temperatura. A densidade do óleo puro é maior que a densidade do R-744 puro. Por isso, o comportamento da densidade com a fração mássica de refrigerante é, em geral, decrescente. Um comportamento diferente foi observado na isoterma de 25°C, temperatura na qual foi verificada uma possível separação de fases. Os pontos com símbolo quadrado exibem uma tendência de aumento da densidade com aumento da fração mássica, o que pode caracterizar a presença de uma fase líquida rica em refrigerante.

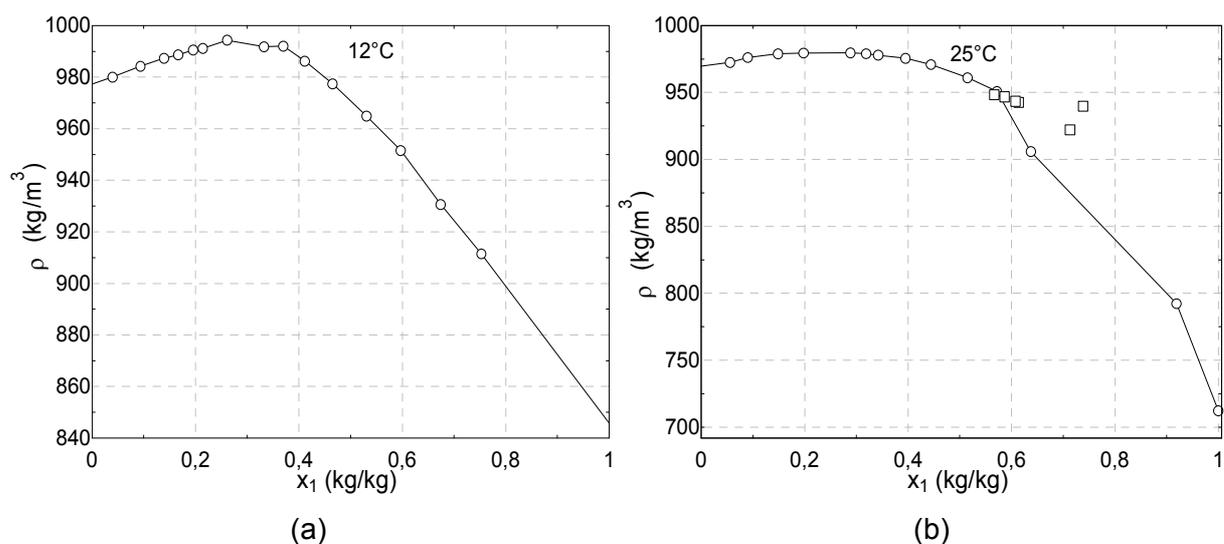


Figura 5.45 (continua na página seguinte).

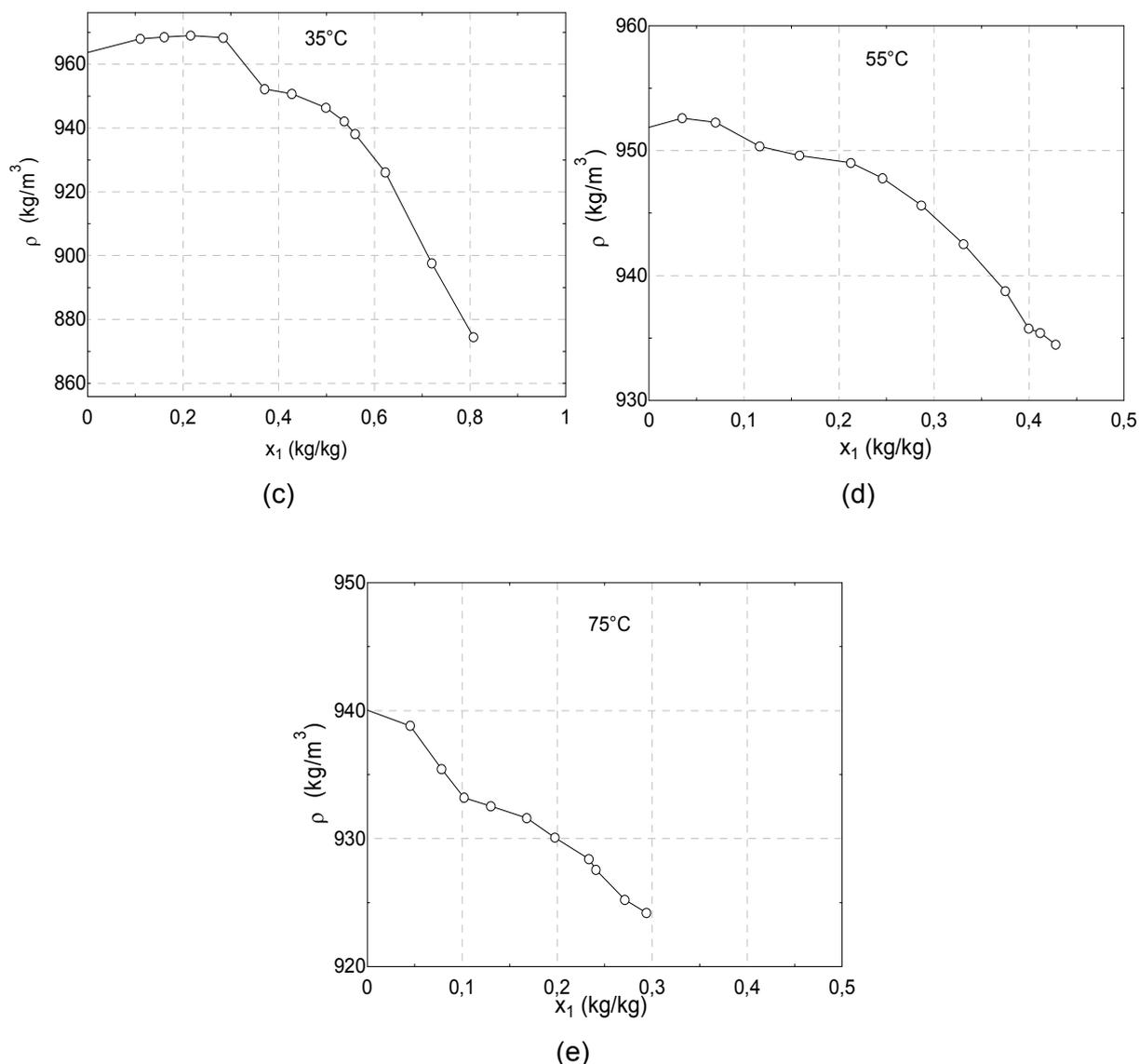


Figura 5.45 Densidade experimental em função da fração mássica e da temperatura (R-744/POE ISO 56) (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.

Traçando um gráfico da densidade em função da pressão da mistura na Figura 5.46, pode-se observar uma inflexão na isoterma de 25°C próximo à pressão de 65 bar e uma tendência de aumento na densidade do líquido após esse ponto. Acredita-se que a origem desta inflexão esteja relacionada a uma redução da disponibilidade da fase líquida em absorver refrigerante. A partir da inflexão, ponto em que a pressão de equilíbrio atinge o valor da pressão de saturação do refrigerante puro, surge uma segunda fase líquida rica em refrigerante. Deste ponto em diante, à medida que a pressão do sistema aumenta, o líquido torna-se mais comprimido e responde com um aumento em sua densidade. Na isoterma de 55°C, a curva apresenta um formato convexo, exibindo a disponibilidade da mistura em solubilizar o fluido refrigerante com o aumento da pressão. Com isso, a densidade tende a diminuir, caracterizando um equilíbrio líquido-vapor. Tsuji et al. (2005) verificaram um

comportamento convexo semelhante em misturas de R-744 e um lubrificante POE ISO 70 na temperatura de 377,6 K e conseqüentemente um equilíbrio líquido vapor na mistura.

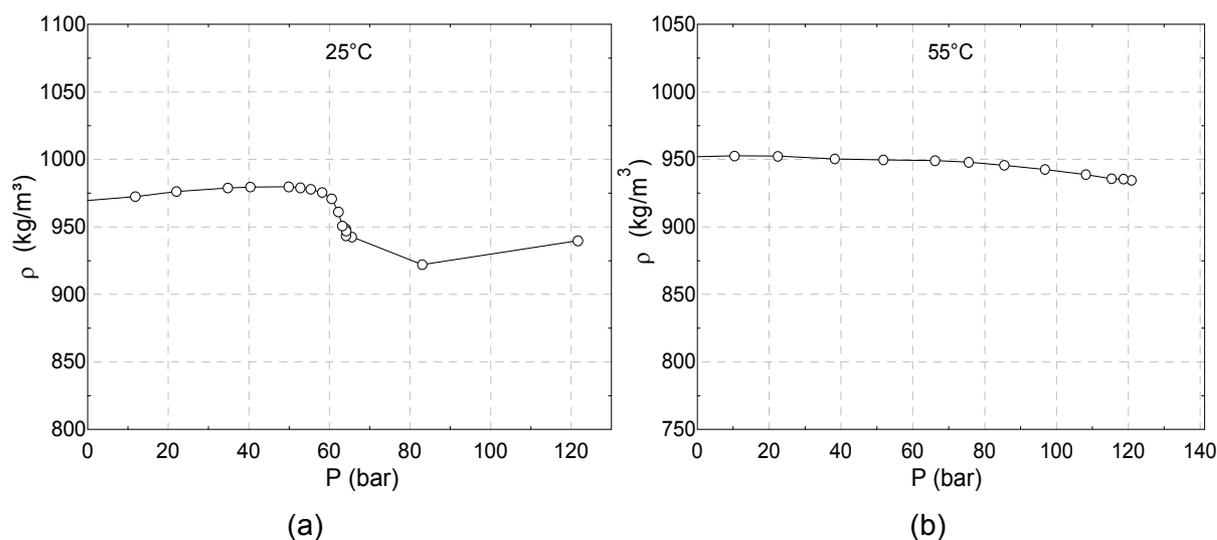


Figura 5.46 Densidade em função da pressão de ponto de bolha (R-744/POE ISO 56).  
(a) 25°C, (b) 55°C.

A Figura 5.47 mostra o comportamento da densidade experimental comparada ao modelo ideal (volumes aditivos) em função da temperatura. Embora a medição da densidade da mistura tenha sido realizada em uma faixa de temperatura que se estende até 75°C, a temperatura crítica do R-744 puro é 30,98°C. Analogamente ao equilíbrio de fases, seria impossível determinar a pressão de saturação ( $P_i^{sat}$ ), essencial para obter o volume molar do refrigerante puro, para os pontos onde a temperatura é maior que a temperatura crítica do refrigerante puro. Nesses casos, uma extrapolação da equação de Antoine, (equação (5.7)), foi realizada. Embora a pressão de saturação calculada acima não tenha nenhum significado físico para temperaturas acima das condições críticas, ela permitiu que todos os pontos experimentais fossem comparados com a condição de idealidade. Observa-se, para todos os casos, um considerável desvio positivo com relação à idealidade, caracterizando, portanto, um comportamento predominante de forças de atração molecular (Elliot e Lira, 1999).

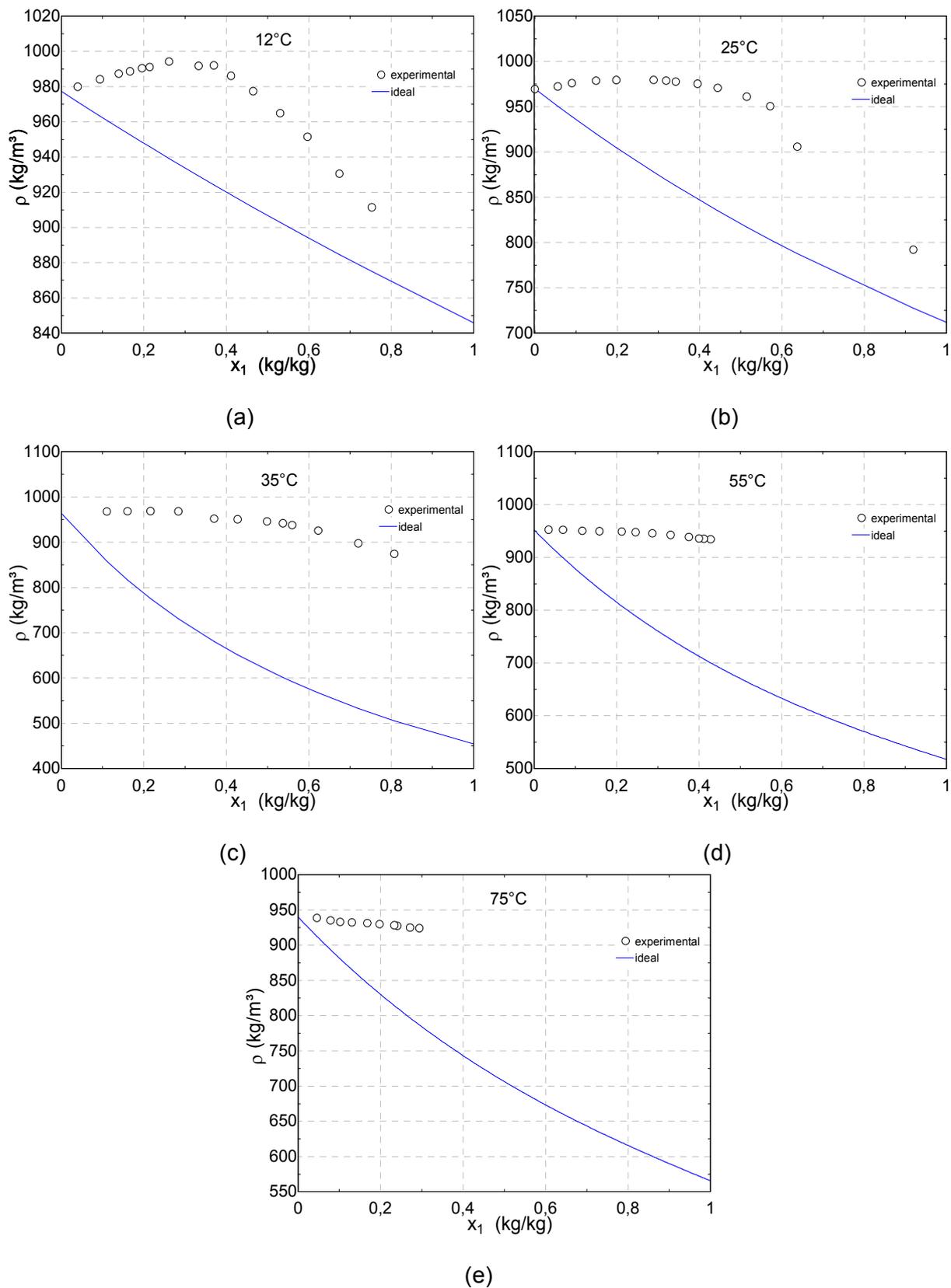


Figura 5.47 Densidade experimental e o modelo ideal (R-744/POE ISO 56).

O volume molar em excesso experimental calculado através da equação (4.72) é mostrado na Figura 5.48. Observou-se um pico entre as frações molares de 0,8 e 1 e uma tendência similar para todas as temperaturas. Os desvios de idealidade tendem a ser crescentes com a temperatura até a isoterma de 35°C. Após essa isoterma, o volume molar em excesso tende a decrescer com o aumento da temperatura. Também foi observado que os valores de volume molar em excesso para a mistura R-744/POE ISO 56 são significativamente maiores que aqueles calculados para a mistura R-600a/POE ISO 7, refletindo o comportamento de desvio da idealidade demonstrado pelas duas misturas.

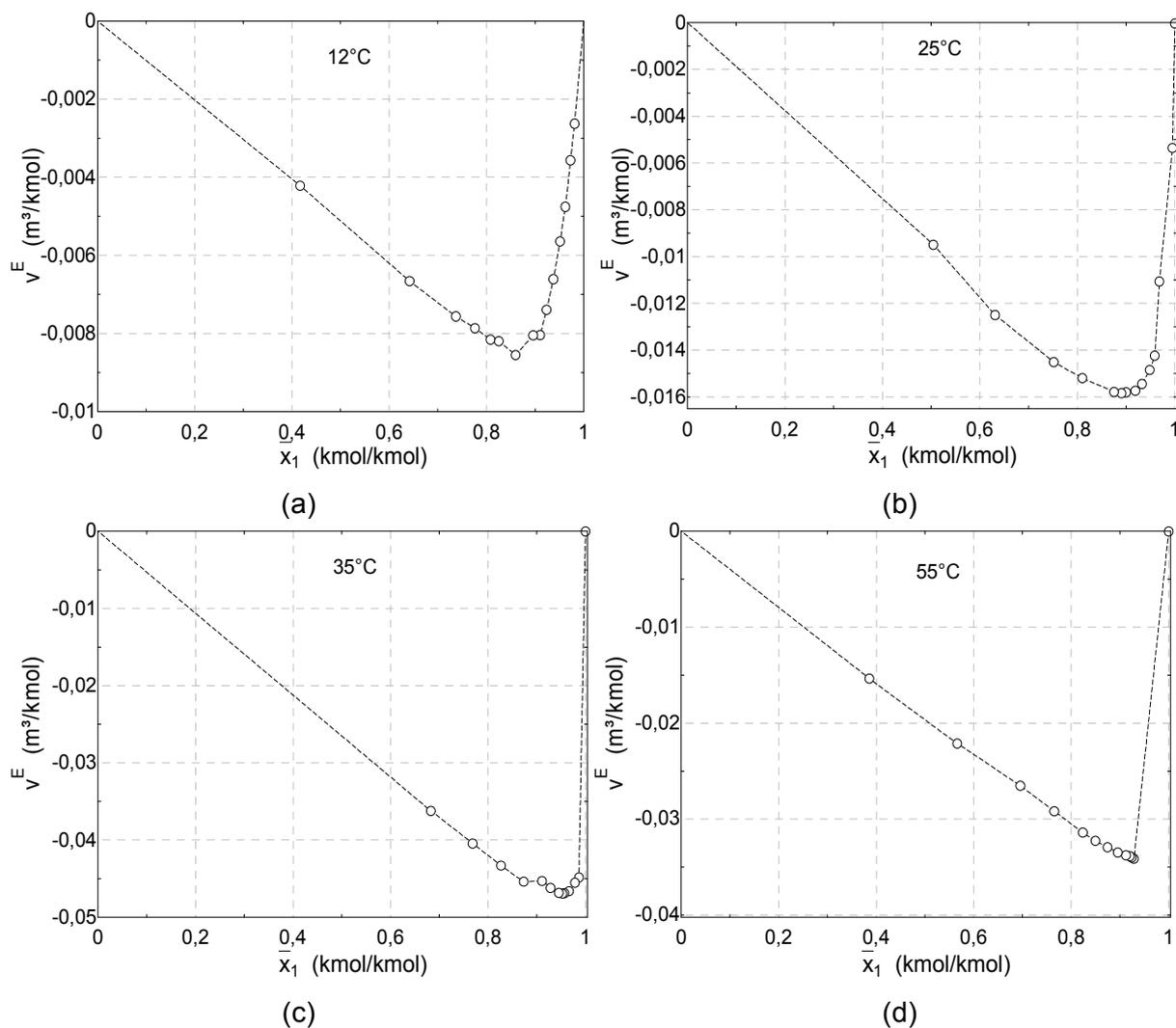
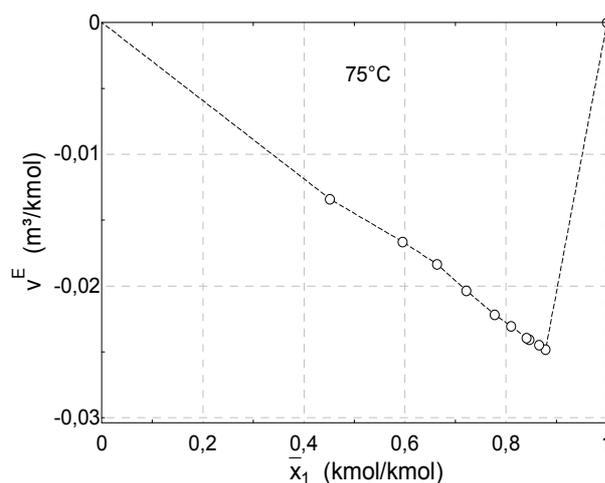


Figura 5.48 (continua na página seguinte).



(e)

Figura 5.48 Volume em excesso experimental (R-744/POE ISO 56).  
(a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.

### 5.2.3 Mistura R-744 / AB ISO 32

A Figura 5.49 exibe a densidade da mistura líquida de R-744 e AB ISO 32 em função da fração mássica de refrigerante e da temperatura. O óleo lubrificante AB ISO 32 também possui uma densidade superior a do R-744. Contudo, o comportamento da densidade dessa mistura é distinto quando comparado com a mistura R-744 e POE ISO 56. A densidade aumenta com o aumento da fração mássica, o que sugere uma menor disponibilidade do óleo AB ISO 32 em solubilizar o fluido refrigerante e em fazer com que a densidade se reduza com o aumento das frações mássicas. As isotermas de 12 e 25°C exibem descontinuidades que podem ser indícios de equilíbrio líquido-líquido-vapor.

A Figura 5.50 ilustra a densidade da fase líquida em função da pressão. Observa-se uma descontinuidade na isoterma de 25°C em torno de 65 bar. A isoterma de 55°C retrata o comportamento das demais isotermas, onde a densidade aumenta com a pressão.

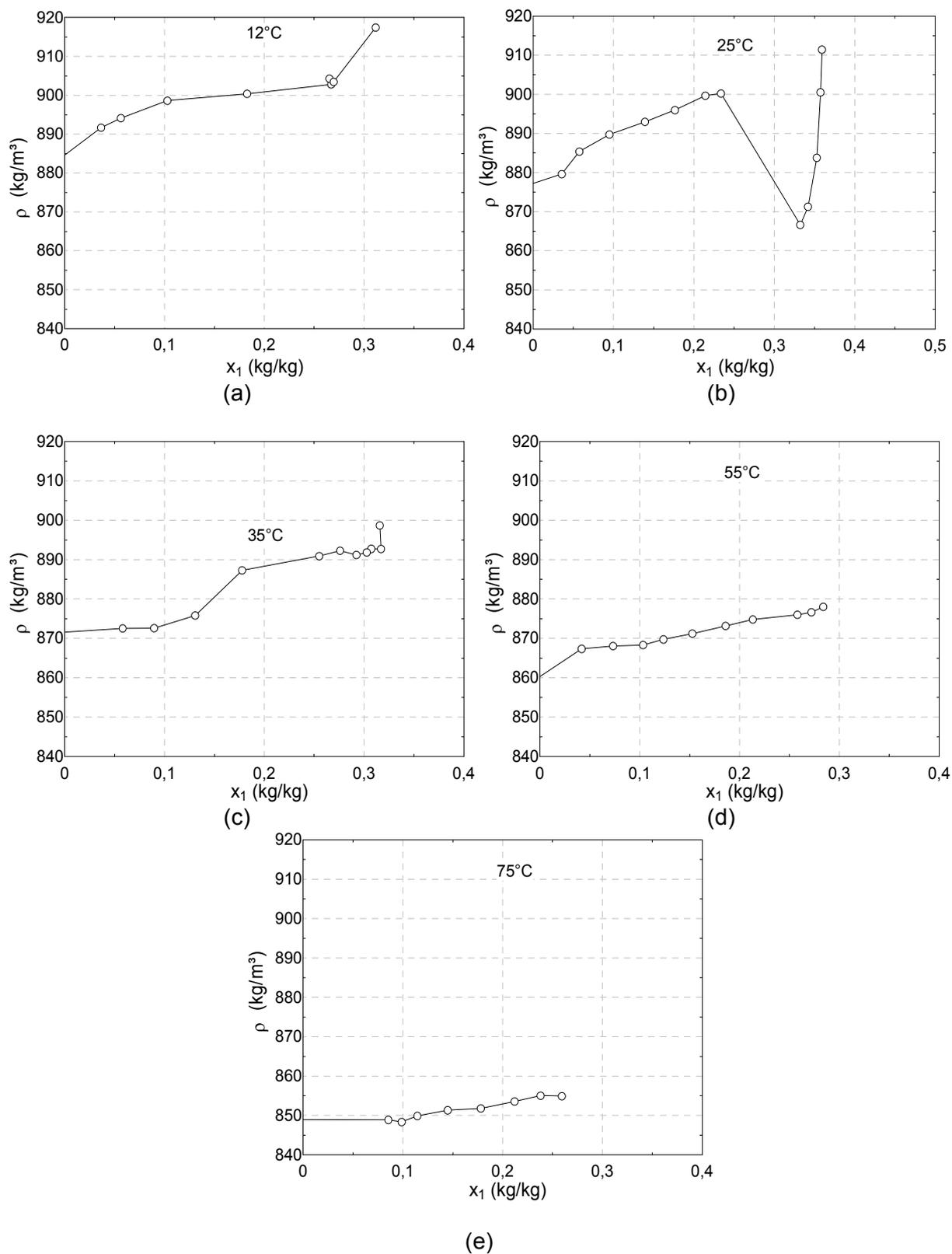


Figura 5.49 Densidade experimental da mistura R-744/AB ISO 32. (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.

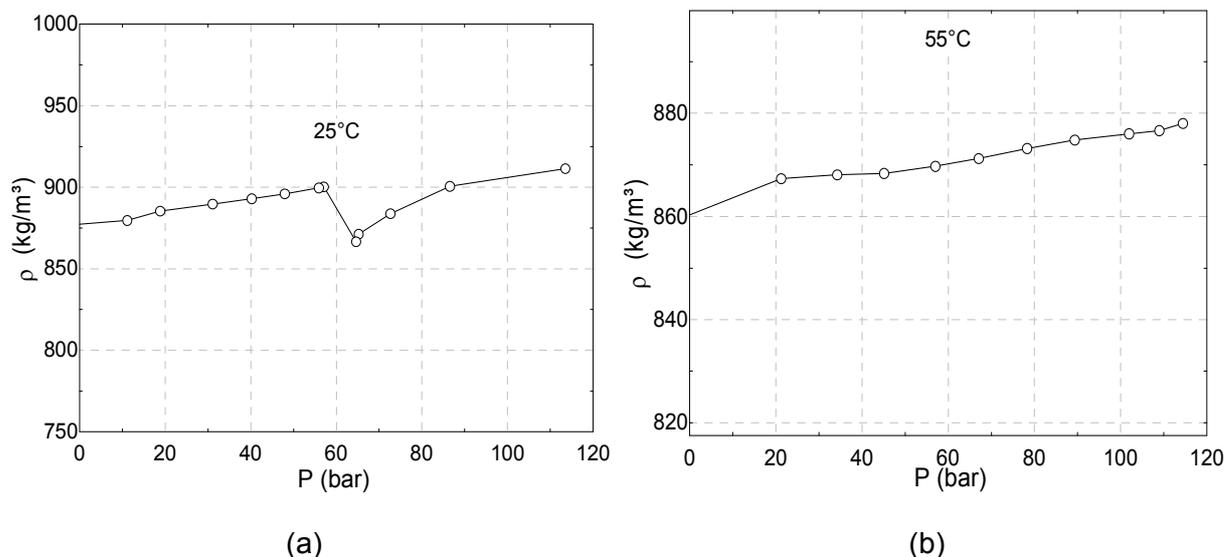


Figura 5.50 Densidade em função da pressão de ponto de bolha (R-744/AB ISO 32). (a) 25°C, (b) 55°C.

A Figura 5.51 mostra o comportamento da densidade experimental comparada ao modelo ideal (volumes aditivos) em função da temperatura. Uma extrapolação da equação de Antoine foi utilizada nas temperaturas de 35, 55 e 75°C. Observa-se, para todos os casos, um desvio positivo com relação à idealidade, o que caracteriza um comportamento predominante de atração molecular (Eliot e Lira, 1999).

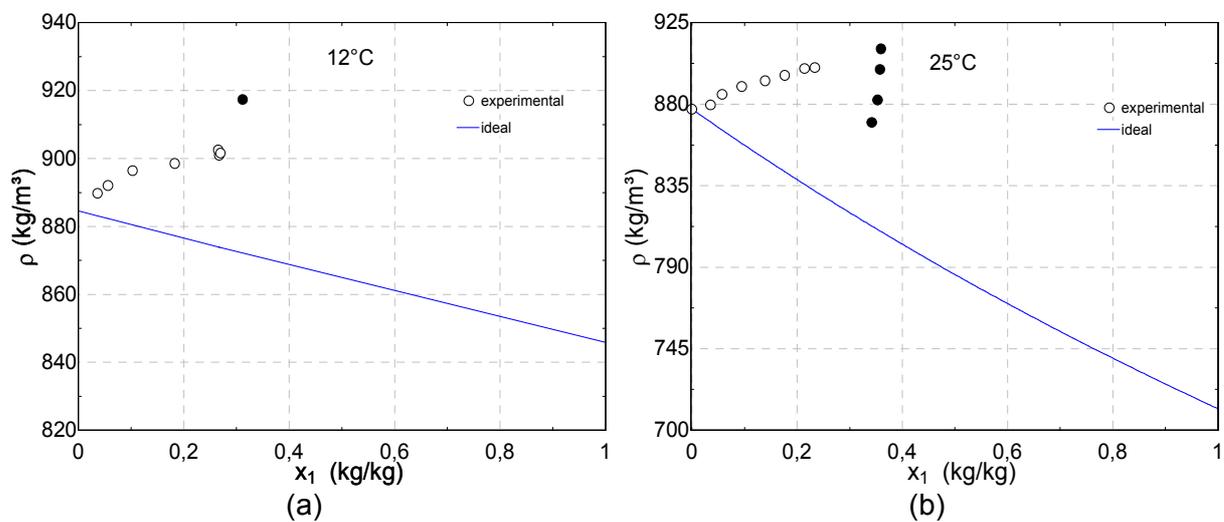


Figura 5.51 (continua na página seguinte).

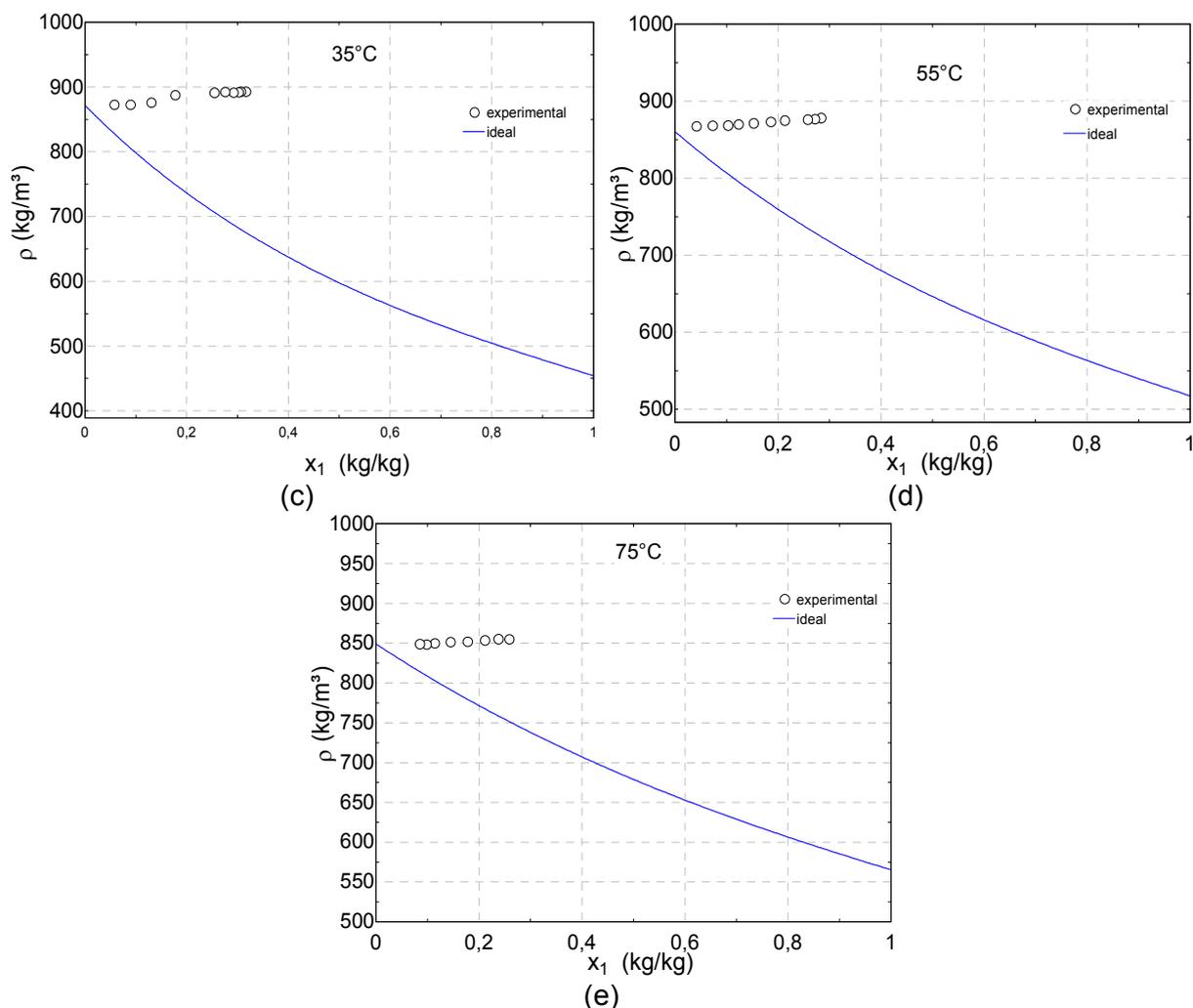


Figura 5.51 Densidade experimental e o modelo ideal (R-744/AB ISO 32).

O volume molar em excesso experimental calculado através da equação (4.72) é mostrado na Figura 5.52 para a mistura R-744/AB ISO 32. Apesar da escassez de pontos experimentais nas regiões de fração molar de refrigerante próximas dos limites 0 e 1, o que prejudica uma análise comparativa mais conclusiva, observa-se que o comportamento do volume molar em excesso dessa mistura é distinto do da mistura R-744/POE ISO 56. Para a mistura R-744/AB ISO 32, os desvios tendem a decrescer com o aumento da temperatura. Nas isotermas de 12, 25 e 35°C o pico do desvio em relação à fração molar tende às maiores frações molares de refrigerante com o aumento da temperatura. Os pontos experimentais parecem indicar um comportamento contrário para as demais isotermas (55 e 75°C). Entretanto, tal tendência não pode ser confirmada com precisão.

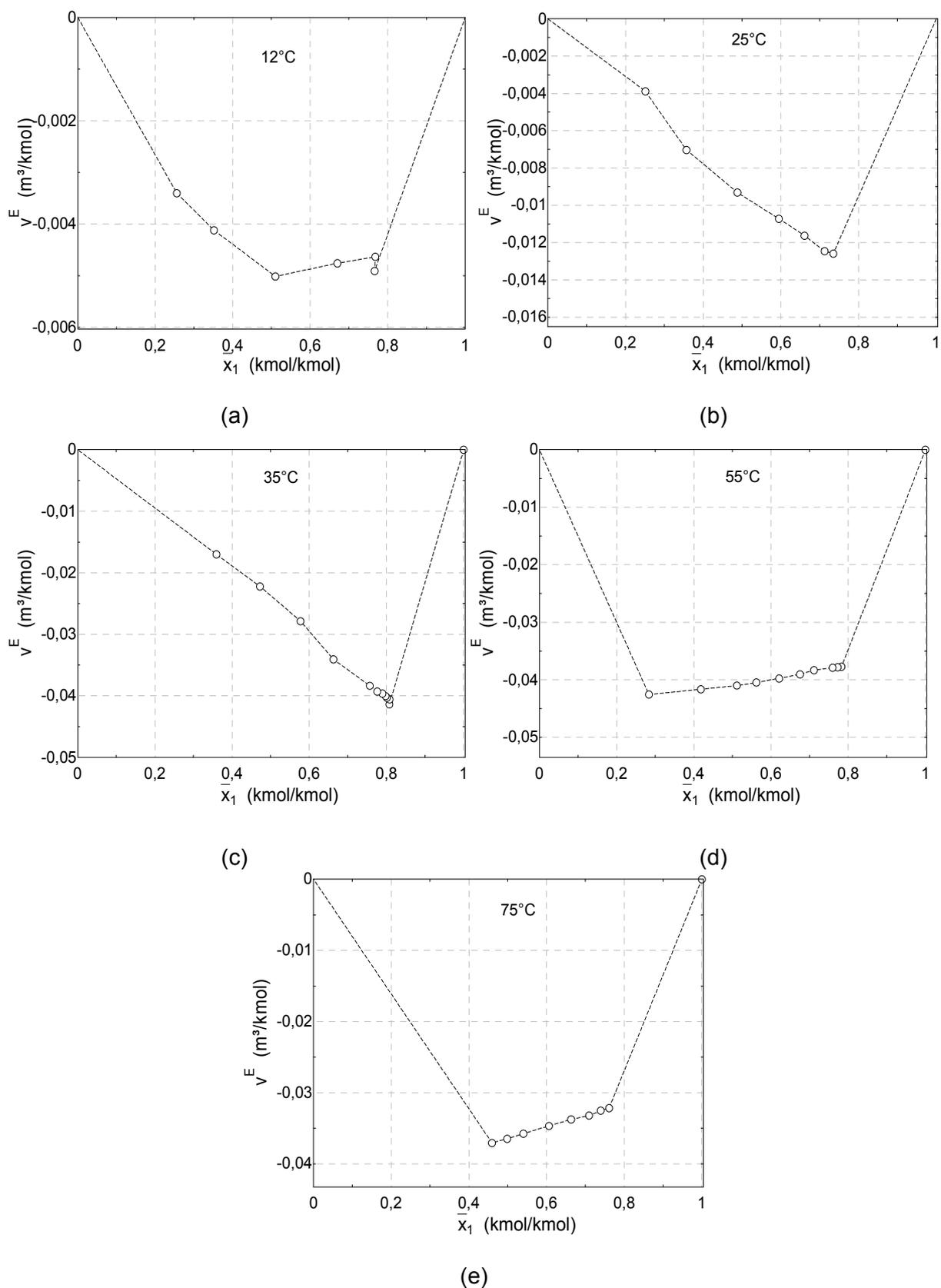


Figura 5.52 Volume em excesso experimental (R-744/AB ISO 32). (a) 12°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C.

## 5.3 VISCOSIDADE DA MISTURA LÍQUIDA

### 5.3.1 Mistura R-600a / POE ISO 7

Os resultados experimentais de viscosidade dinâmica da fase líquida em função da fração mássica de refrigerante e temperatura são mostrados na Figura 5.53.

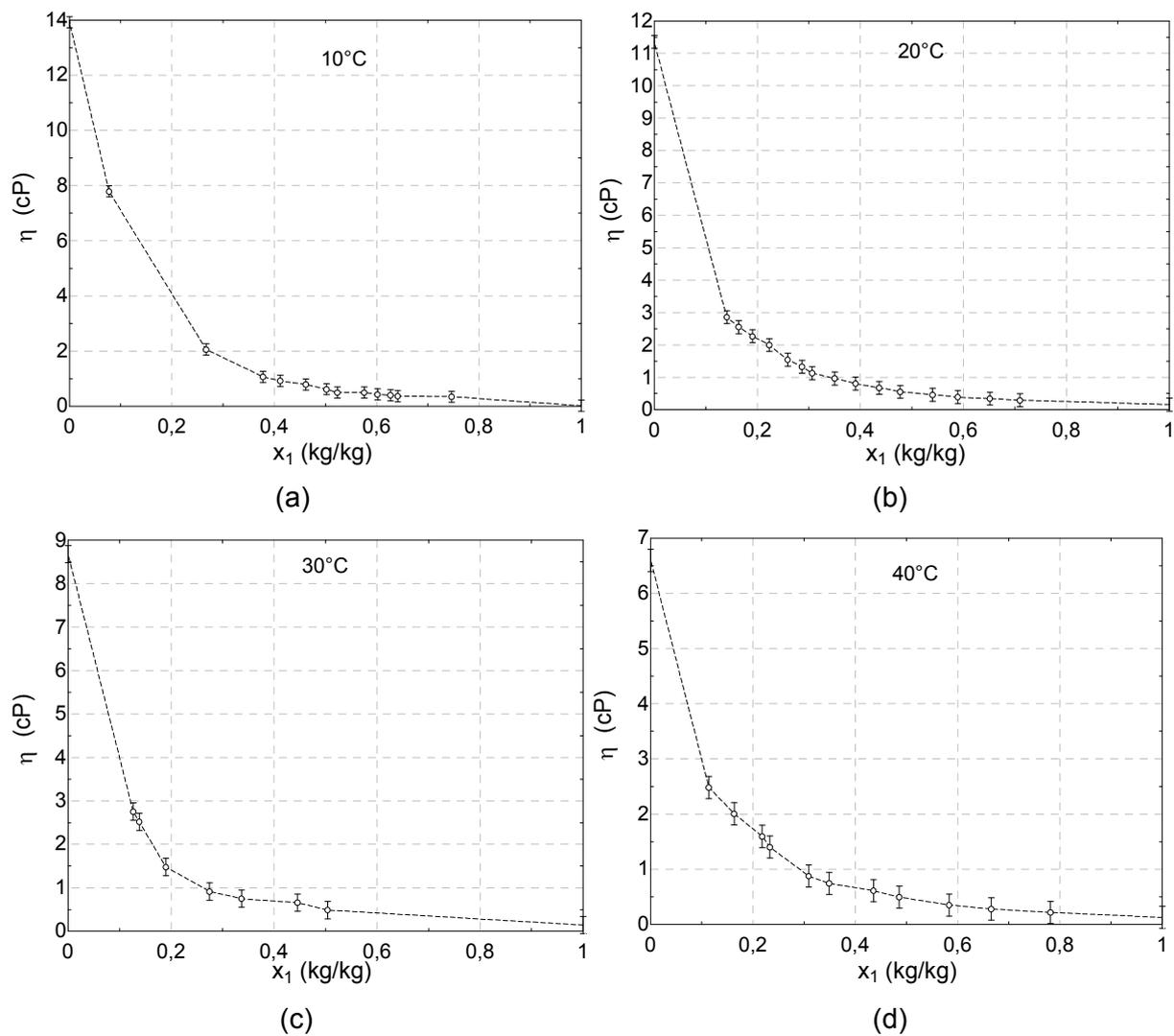


Figura 5.53 (continua na página seguinte).

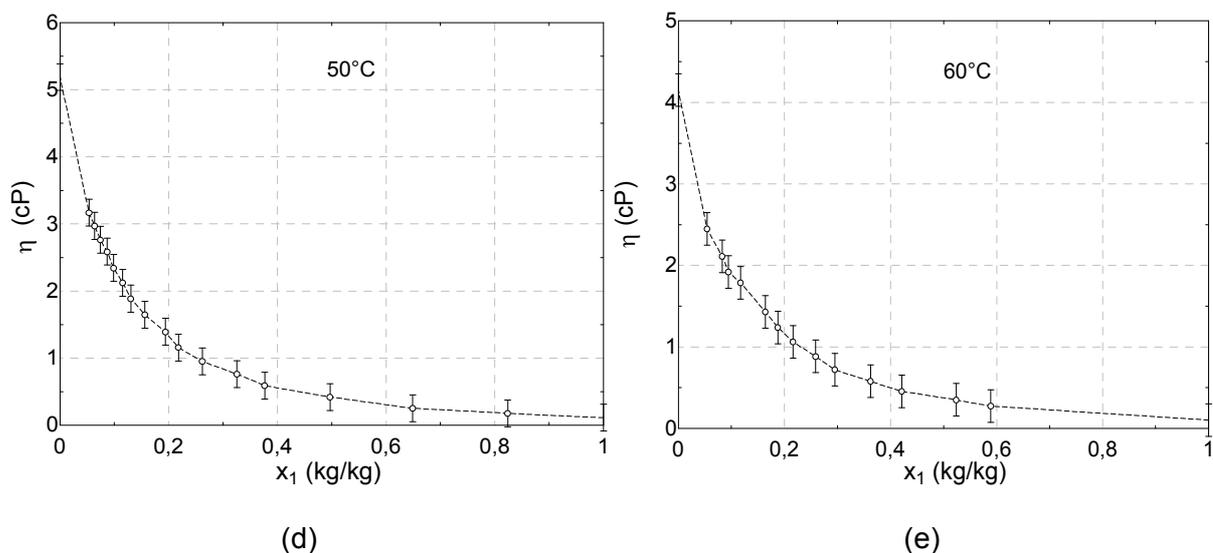


Figura 5.53 Viscosidade dinâmica experimental. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C.

Nos extremos das abcissas de cada gráfico tem-se a viscosidade do óleo lubrificante (em  $x_1 = 0$ ) e do fluido refrigerante (em  $x_1 = 1$ ) para cada temperatura. Como a viscosidade do refrigerante é bastante inferior à viscosidade do óleo, à medida que a fração mássica de refrigerante na mistura aumenta, a viscosidade da mistura diminui acentuadamente.

A viscosidade em função da pressão e da temperatura pode ser observado na Figura 5.54.

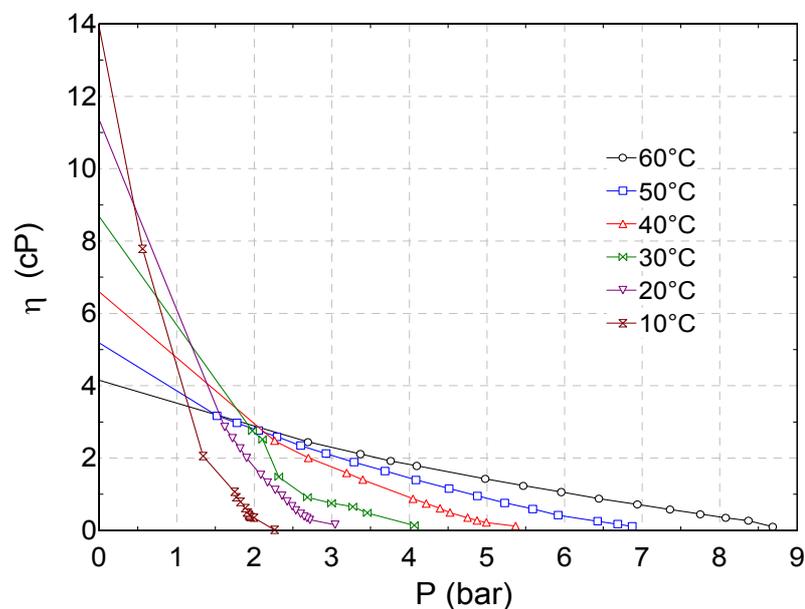


Figura 5.54 Viscosidade em função da pressão e da temperatura (R-600a/POE ISO 7)

Como pode ser visto na Figura 5.55, o comportamento da viscosidade da mistura se afasta consideravelmente do comportamento ideal dado pela equação (4.80). A viscosidade da mistura é maior, para todas as temperaturas, do que a prevista pelo modelo de viscosidade ideal e o valor do RMS associado a este modelo é de 11,35%.

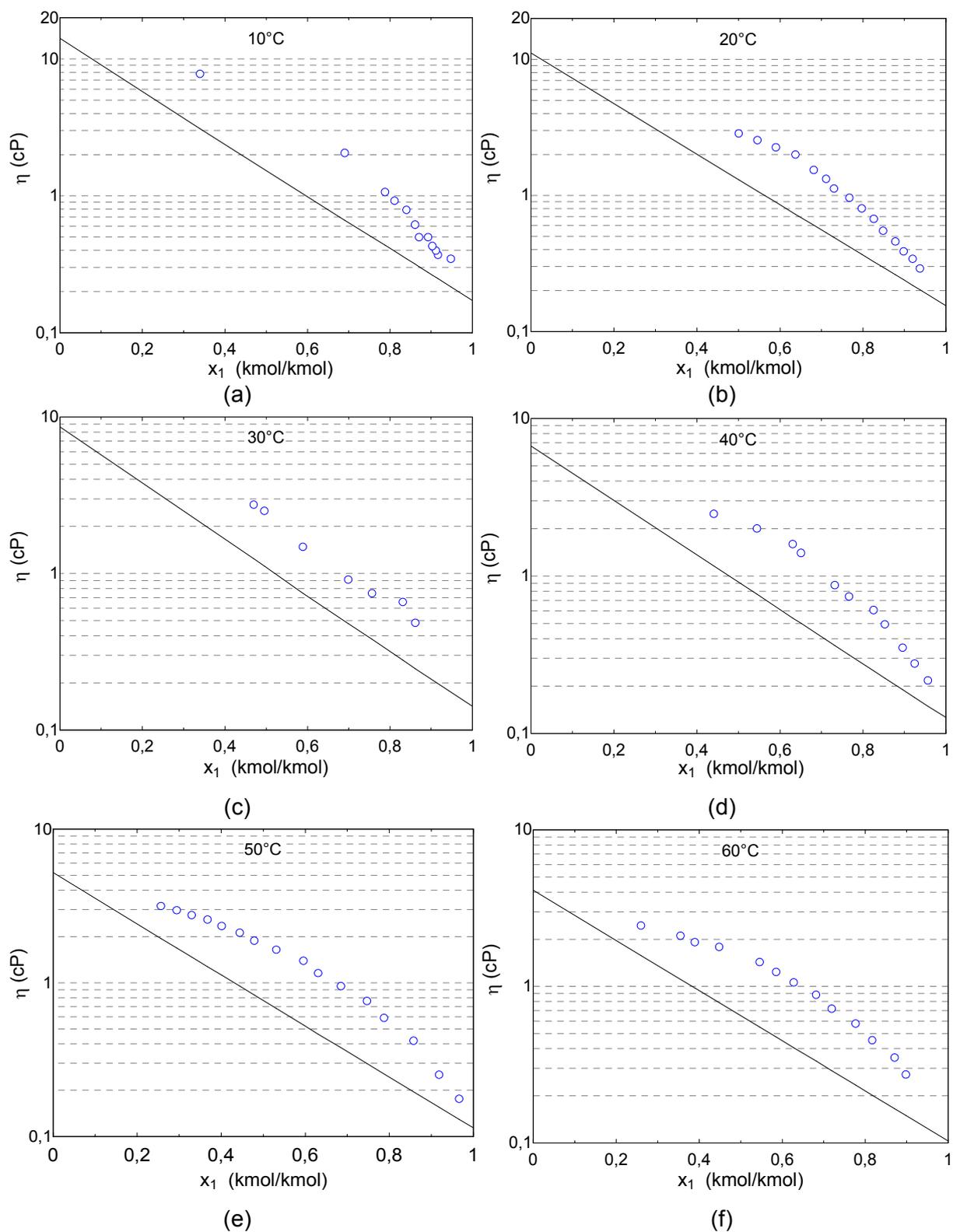


Figura 5.55 Viscosidade experimental versus modelo ideal (R-600a/POE ISO 7). (a)10°C, (b)20°C, (c)30°C, (d)40°C, (e)50°C, (f)60°C.

Os desvios positivos de viscosidade com relação ao modelo ideal são caracterizados pelos valores positivos da energia de ativação do escoamento em excesso calculada através da equação (4.81) e mostrada para várias temperaturas na Figura 5.56. Apesar do espalhamento experimental, é característica a existência de um pico na distribuição de  $G^{E+}$  em frações molares de refrigerante entre 0,6 e 0,7.

O modelo de Grunberg e Nissan (1949) dado pela equação (4.82) foi implementado para a previsão dos dados experimentais. Os resultado são mostrados na Figura 5.57. O valor do RMS para esta correlação foi de 2,96 % e o parâmetro de ajuste  $G_{12} = 3,937$ .

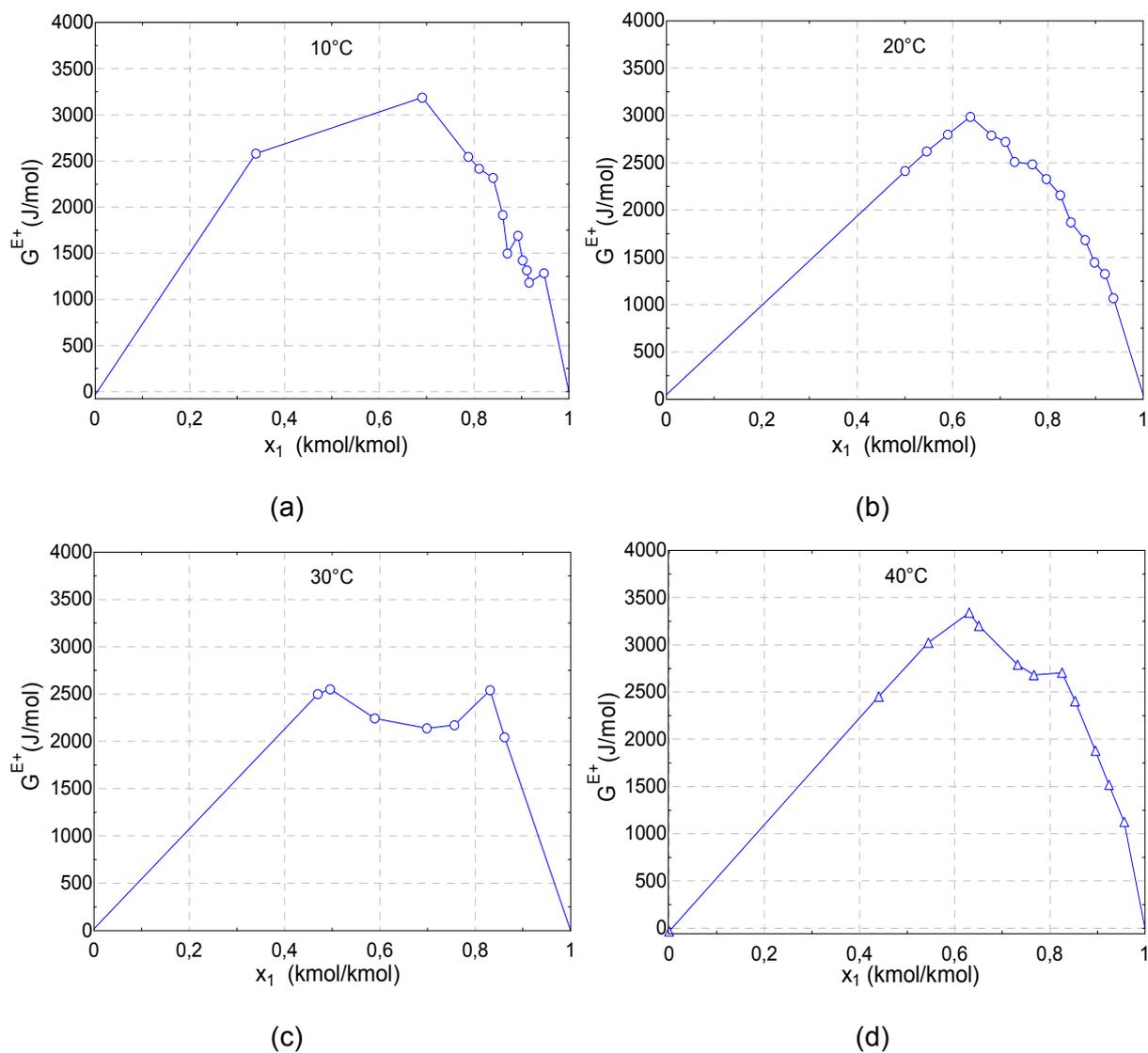
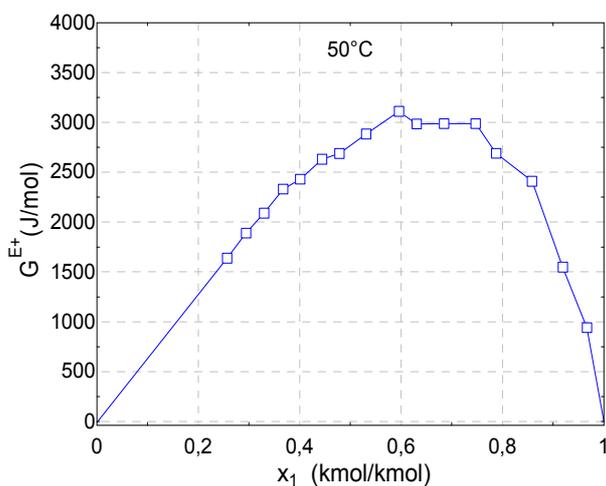
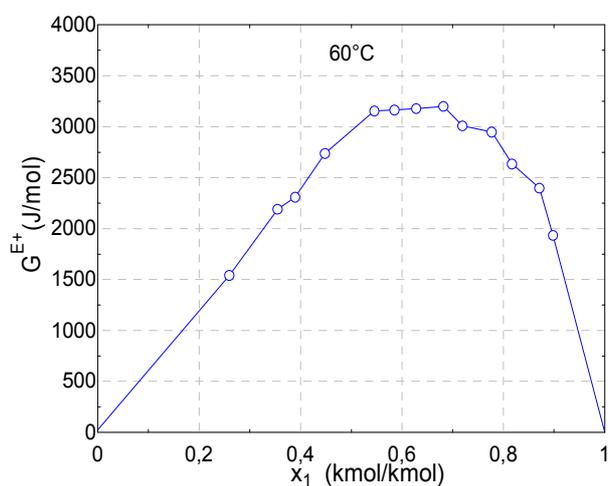


Figura 5.56 (continua na página seguinte).

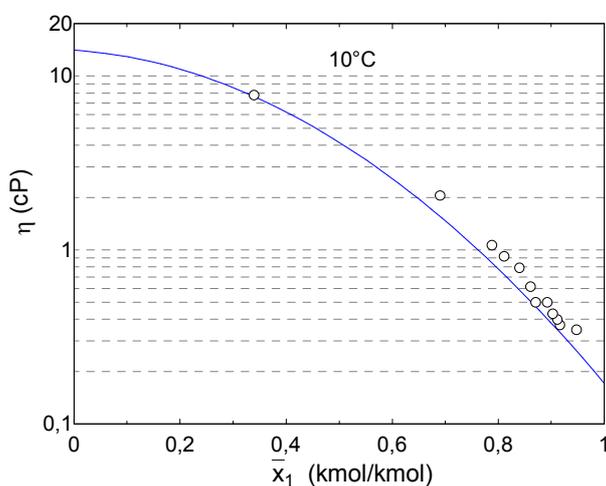


(e)

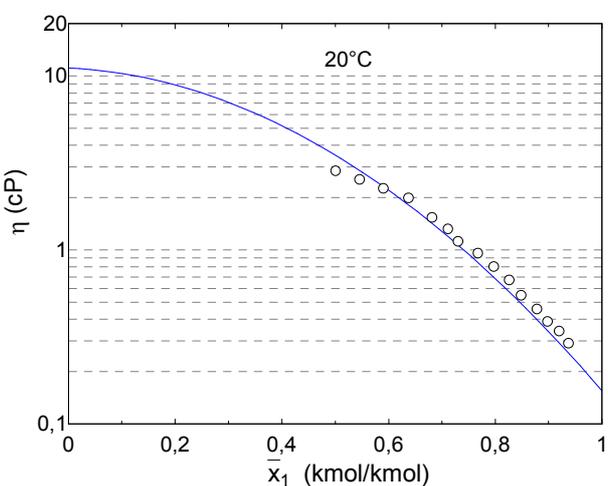


(f)

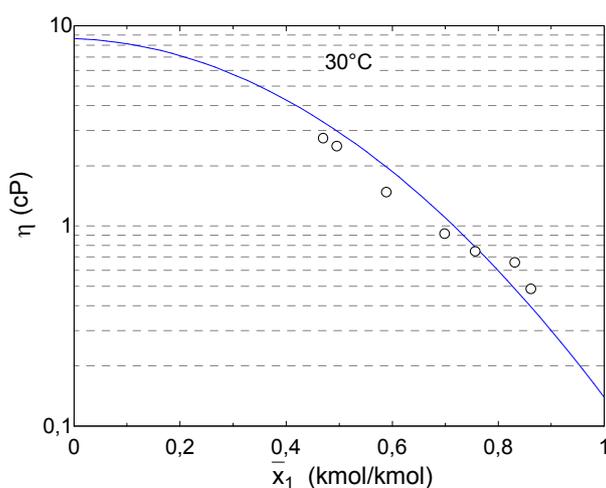
Figura 5.56 Energia de ativação para o escoamento em excesso. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C.



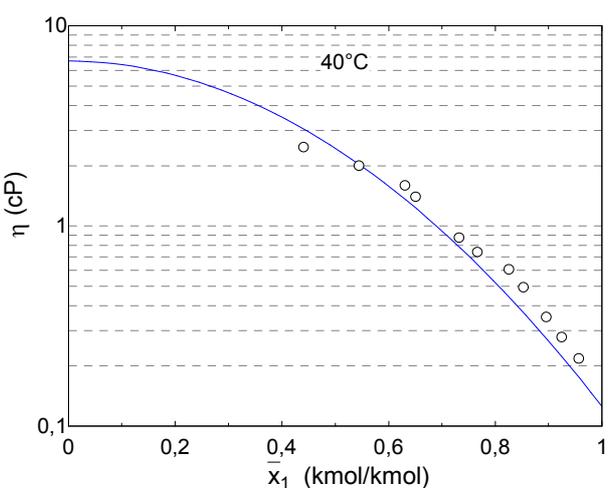
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.57 (continua na página seguinte).

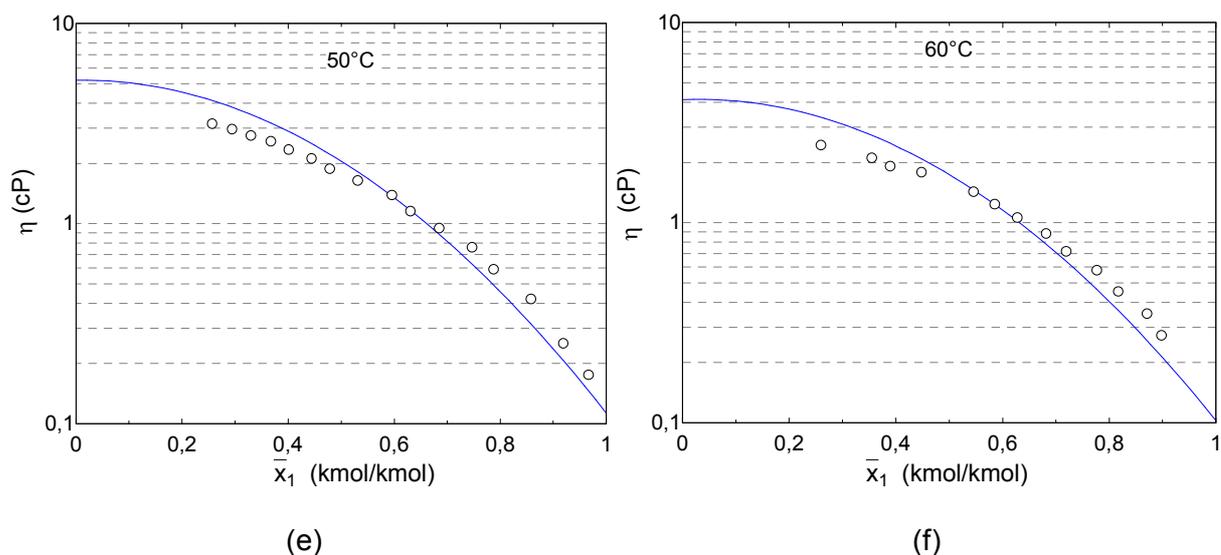


Figura 5.57 Comparação entre a viscosidade experimental da mistura R-600a/POE ISO 7 e a calculada pelo modelo de Grunberg e Nissan (1949) com um parâmetro de ajuste. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C.

Katti e Chaudhri (1964) modelaram a energia de ativação para o escoamento em excesso na equação (4.83) como uma expansão tipo Redlich-Kister de primeira ordem. Os resultados obtidos segundo este modelo são ilustrados na Figura 5.58. O valor ajustado para o parâmetro  $D$  foi de 12772 e o RMS obtido foi de 2,00%. Pode-se verificar que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais.

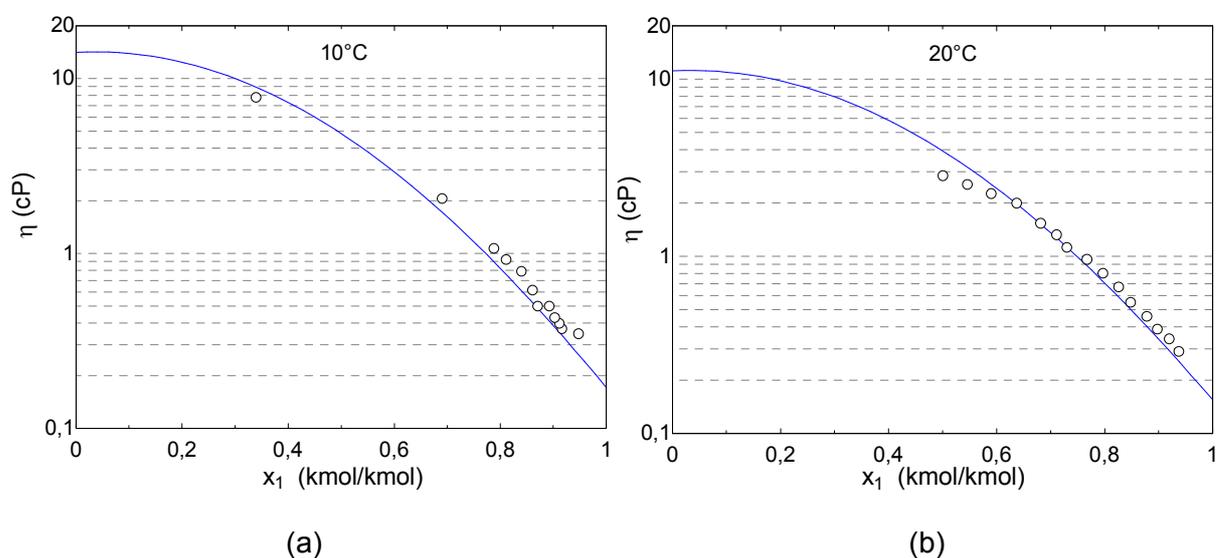


Figura 5.58 (continua na página seguinte).

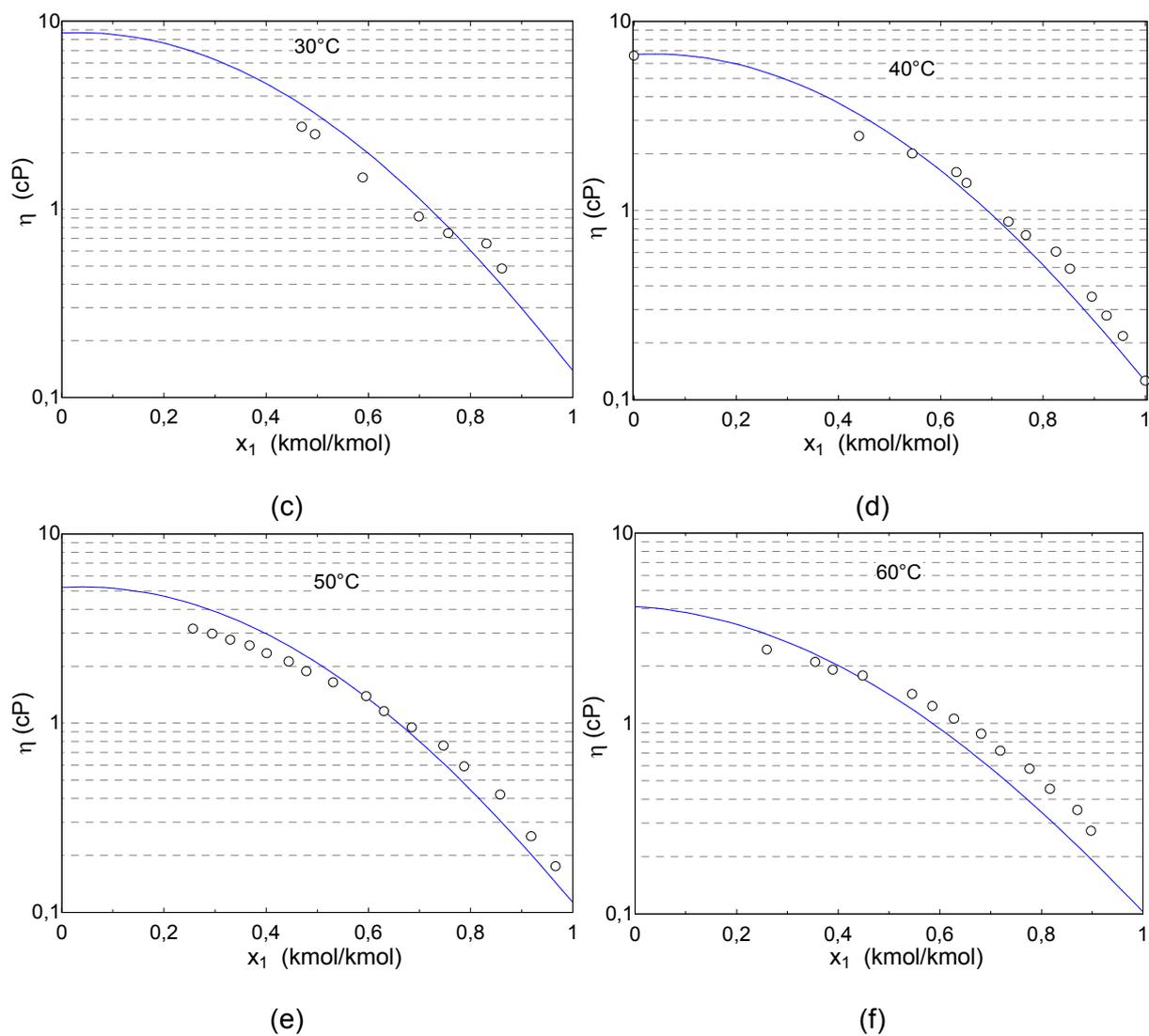


Figura 5.58 Comparação entre a viscosidade experimental da mistura R-600a/POE ISO 7 e a calculada pelo modelo de Katti e Chaudri (1964) com um parâmetro de ajuste. (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) 60°C.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 6.1 CONCLUSÕES

O presente estudo apresentou os resultados de um projeto de pesquisa dedicado à caracterização experimental e teórica de propriedades termofísicas (solubilidade, viscosidade e densidade da fase líquida) de misturas de óleos lubrificantes e fluidos refrigerantes naturais. O conhecimento dessas propriedades é essencial ao projeto de componentes e sistemas de refrigeração que não agridem o meio ambiente. As misturas estudadas foram R-600a e óleo POE ISO 7 (10 a 60°C), R-744 e óleo POE ISO 56 e R-744 e óleo AB ISO 32 (12 a 75°C). Bancadas experimentais foram projetadas e construídas para a realização de todos os ensaios de laboratório.

Para a mistura de R-600a e óleo POE ISO 7, uma vez que a estrutura química do óleo era conhecida, modelos termodinâmicos foram empregados para o cálculo das propriedades. Modelos empíricos foram propostos para as misturas envolvendo o R-744 visto que não se dispunha de parâmetros essenciais como a massa molecular e as propriedades críticas dos óleos.

As principais conclusões deste estudo são:

1. O cálculo de propriedades termodinâmicas (fugacidade, fator de Poynting e atividade) a partir das medições experimentais, bem como a comparação com relações para o modelo de solução ideal, demonstraram que a mistura R-600a/POE ISO 7 pouco se desviou do comportamento ideal para a faixa de temperaturas avaliada. Considerando as incertezas experimentais, os dados sugerem que o comportamento da mistura com relação ao modelo ideal passa de negativo para positivo à medida que a temperatura aumenta. Equilíbrio Líquido-Vapor foi observado ao longo de toda a faixa de temperaturas e solubilidades.

2. Em contrapartida, em razão da existência de condições críticas e supercríticas, as misturas envolvendo o R-744 exibiram comportamentos de equilíbrio de fase com desvios significativos da condição de idealidade para a faixa de temperaturas investigadas. Um comportamento misto em relação ao modelo ideal foi observado em função da solubilidade a uma dada temperatura. Além disso, comportamentos sugerindo a existência de separação de fases (Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor) foram observados em algumas temperaturas. Tais resultados são consistentes com aqueles observados na literatura para misturas de R-744 e óleos lubrificantes utilizados em sistemas de refrigeração (Hauk e Wiedner, 2000; Bobbo et al., 2005). Foi observado que o R-744 apresentou uma maior solubilidade no óleo POE ISO 56 do que no AB ISO 32.

3. Um procedimento de cálculo para a correlação do equilíbrio de fases da mistura R-600a/POE ISO 7 foi desenvolvido e implementado no programa EES (Klein, 2004). Ao todo, sete modelos foram avaliados: Solução ideal (lei de Raoult), expansão de Redlich e Kister (1952) truncada no primeiro termo, Wilson (1964), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), Heil e Prausnitz (1966), Flory-Huggins (Tesser et al., 1999) e a equação de estado de Peng e Robinson (1976). Algoritmos genéticos de otimização existentes no EES foram utilizados para ajustar os coeficientes relativos a cada modelo. O modelo de Flory-Huggins com 3 parâmetros de ajuste (Tesser et al., 1999) e o modelo de Heil e Prausnitz (1966) apresentaram a melhor adequação aos dados experimentais. Entretanto, é seguro afirmar que todos os modelos exibiram um bom desempenho, uma vez que o maior valor do erro médio quadrático (RMS) foi de 1,30%. Especial destaque pode ser conferido ao desempenho da lei de Raoult que, mesmo com toda a sua simplicidade, apresentou um RMS de 0,82%.

4. O equilíbrio de fases das misturas envolvendo o R-744 foi correlacionado a partir de relações empíricas de forma semelhante à proposta por Jeng et al. (2001). O desempenho dos modelos foi satisfatório dentro do que se espera de modelos próprios para projetos de engenharia. Entretanto, recomenda-se que sua aplicação seja restrita às altas frações mássicas de óleo e à faixa de temperaturas para as quais os coeficientes das equações foram determinados.

5. A densidade da mistura R-600a/POE ISO 7 apresentou um comportamento próximo do de solução ideal (volumes aditivos) e foi correlacionada por meio do volume molar em excesso (expansão de Redlich-Kister de primeira ordem) e da equação de estado de Peng e Robinson (1976) com a correção (translação de volume) proposta por Penéloux et al. (1982).

6. A densidade da mistura R-744/POE ISO 56 exibiu um desvio significativo com relação ao comportamento ideal. Indícios de formação de uma outra fase líquida foram

observados também nos dados experimentais de densidade. Estes indícios ficaram mais evidentes avaliando o comportamento da densidade da mistura em função da pressão a uma dada temperatura (surgimento de um ponto de inflexão à pressão correspondente à pressão de saturação do R-744 puro). A densidade da mistura R-744/AB ISO 32 também manifestou indícios de separação de fases e exibiu um comportamento de aumento com a fração mássica de refrigerante (a uma dada temperatura), mesmo sendo a densidade do refrigerante puro menor que a do óleo puro.

7. A viscosidade da mistura R-600a/POE ISO 7 apresentou um desvio considerável do comportamento ideal. Desvios positivos foram caracterizados pelo comportamento da energia de ativação do escoamento em excesso. Os modelos de Grunberg e Nissan (1949) e de Katti e Chaudry (1964) mostraram-se satisfatórios na correlação dos dados experimentais, com o modelo de Katti e Chaudry (1964) apresentando-se superior.

## **RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Realização de medições de viscosidade para as presentes misturas envolvendo o R-744.
2. Construção de um dispositivo (ou uma pequena bancada experimental) que permita a visualização das misturas, para que possam ser confirmados os indícios de separação de fases observados nas misturas de R-744.
3. Prosseguimento da caracterização experimental de propriedades de R-600a e R-744 e outros óleos lubrificantes, como os PAG e os minerais naftênicos. Estender as medições para outros refrigerantes naturais, como o R-290.
4. Adaptar a bancada experimental para permitir a medição de outras propriedades, como o calor específico e a condutividade térmica de misturas de óleo e refrigerante.
5. Implementação de modelos termodinâmicos para o cálculo do equilíbrio de fases na região do ponto crítico da mistura, que sejam capazes de prever a existência de Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor. Reconhece-se que tais cálculos podem ser realizados através de equações de estado como a de Peng e Robinson (1976), e que tais procedimentos encontram-se disponíveis na literatura. Entretanto, para validar esta metodologia no âmbito das misturas de óleo e refrigerante, é necessário que se realizem experimentos com misturas específicas para as quais a massa molecular, as propriedades críticas e o fator acêntrico dos óleos possam ser estimados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albright, L.F., A. S. Mandelbaum. 1956. **Solubility and Viscosity Characteristics of Mixtures of Lubricating Oils and “Freon-13” or “115”**. Refrigerating Engineering, n° 106, 37-47.

Al-Hayan, M.N.M, Abdul-Haq M. Abdul-latif. 2006. **Excess Molar Volumes and Viscosities of (1,1,2,2-tetrabromoethane + 1-alkanols) at T= (293,15 and 303,15) K**. J. Chem. Thermodynamics, Vol. 38, 68-74.

Assael, M.J., J.P.M. Trusler, T.F. Tsolakis, 1998. **Thermophysical Properties of Fluids: An Introduction to their Prediction**. Imperial College Press, London, 353p.

Assael, M.J., C.M.B.P. Oliveira, W.A. Wakeham, 2003. **Towards the Viscosity of Refrigeration/Oil Mixtures**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 210, 5-19.

Barbosa-Jr., J.R., 2004. **Operações e Escoamento Bifásico de Misturas de Fluido Refrigerante e Óleo Lubrificante Visando o Projeto de Compressores Herméticos**. Monografia submetida ao Departamento de Eng. Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para Concurso Público para o Cargo de Professor Adjunto.

Bambach, G. 1955. **Thermodynamics Properties and Viscosity Behavior of Mineral Oil – R-12 Mixtures**. Kaltetechnik, Vol. 7, 29-39.

Burton, C.; A.M. Jacobi; S.S. Mehendale. **Vapor-Liquid Equilibrium for R-32 and R-410A Mixed with a Polyol Ester: Non-Ideality and Local Composition Modeling**. International Journal of Refrigeration, Vol. 22, 1999, pp. 458-471.

Bobbo, S., M. Scattolini, R. Camporese, L. Fedele, R. Stryjek, 2005. **Solubility of Carbon Dioxide in Pentaerythritol Esters**. IIR 2005 Vincenzo Conference – Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Italy, 193-200.

Bobbo, S., M. Scattolini, R. Camporese, L. Fedele, R. Stryjek, 2006. **Solubility of Carbon Dioxide in Some Commercial POE Oils**. 7<sup>th</sup> IIR Gustav Lorentz Conference on Natural Working Fluids, Norway, May, 409-411.

Cavestri, R. C. 1995. **Measurement of Viscosity, Density and Gas Solubility of Refrigerant Blends in Selected Synthetic Lubricants**. Final Report. Prepared for The Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute.

Conde, M.R. **Estimation of Thermophysical Properties of Lubricants Oils and their Solutions with Refrigerants: An Appraisal of Existing Methods.** Applied Thermal Engineering, Vol 16, 1996, n° 1, 51-61.

Corr, S., F.T. Murphy, B.E. Gilbert, R.W. Yost. 1993. **Characteristics of Refrigerant-Lubricant Mixtures Containing R-32 and R-32 Blends.** ASHRAE Transactions 99(2), 1123-1128.

De Andrade, E.N.; E. Skowron; V.W. Goldschmidt; E.A. Groll. **Oil Concentration in Liquids Refrigerants: In Situ Measurements.** International Journal of Refrigeration, Vol. 22, 1999, 499-508.

Didion, D. A. 1999. **The Application of HFC's as Refrigerants.** Centenary Conference of the Institute of Refrigeration. Refrigeration for Tomorrow, Challenges and Solutions. London.

Elliot, J.R., C.T. Lira, 1999. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics.** Prentice Hall, PTR, EUA, 660p.

Fleming, J.S, Y. Yan, 2003. **The Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium Behavior of HFC Blend-Oil Mixtures from Commonly Available Data.** International Journal of refrigeration, Vol. 26, 266-274.

Fukuta, M.; T. Yanagisawa; S. Miyamura; Y. Ogi. 2004. **Concentration Measurement of Refrigeration Oil Mixture by Refractive Index.** International Journal of Refrigeration, Vol. 27, 346-352.

Gaalen, N.A. van; M.B. Pate; S.C. Zoz. 1990. **The Measurement of Solubility and Viscosity of Oil/Refrigerant Mixtures at High Pressures and Temperatures: Test Facility and Initial Results for R-22/Naphthenic Oil Mixtures.** ASHRAE Transactions 96(2): 183-190.

Gaalen, N.A. van; M.B. Pate; S.C. Zoz. 1991. **The Solubility and Viscosity of Solutions of HCFC-22 in Naphthenic Oil and in an Alkylbenzene at High Pressures and Temperatures.** ASHRAE Transactions, Vol. 97, Part 1.

Gaalen, N.A. van; M.B. Pate; S.C. Zoz. 1991. **The Solubility and Viscosity of Solutions of R-502 in Naphthenic Oil and in an Alkylbenzene at High Pressures and Temperatures.** ASHRAE Transactions, Vol. 97, Part 2.

Glasstone, S., K.J. Laidler, H. Eyring, 1941. **The Theory of Rate Process.** McGraw-Hill, New York, 514-516.

Glova, D. J. 1984. **High-temperature Solubility of Refrigerants in Lubricating Oil.** ASHRAE Transactions, 90(2B), 806-825.

Gonçalves-Jr., A.A., 1997. **Metrologia**, Parte I. Apostila da Disciplina de Metrologia, Universidade Federal de Santa Catarina.

Grebner, J.J., R.R. Crawford. 1993. **Measurement of Pressure-Temperature-Concentration Relations for Mixtures of R-12/Mineral Oil and R-134a Synthetic Oil.** ASHRAE Transactions, Vol. 99, part 1.

Grunberg, L., A.H. Nissan, 1949. **Mixture Law for Viscosity.** Nature 164, 799-800.

Guillemet, P., O. Lottin, 2004. **Modélisation des Équilibres Liquide-Vapeur, Application aux Mélanges D'huile et de Fluides Frigorigènes HFC.** International Journal of Refrigeration, Vol. 27, 102-110.

Hauk A., E. Weidner, 2000. **Thermodynamics and Fluid-Dynamic Properties of Carbon Dioxide with Different Lubricants in Cooling Circuits for Automobile Application.** Ind. Eng. Chem., Vol 39, 4646-4651.

Heil, J.F.; J.M. Prausnitz. 1966. **Phase Equilibria in Polymer Solutions.** A.I.Ch.E. Journal, Vol 12, n° 4.

Hesse, U., H. Kruse, 1988. **Prediction of the Behavior of Oil Refrigerant Mixtures.** Proceedings the Purdue Meeting of IIR Commissions B1, B2, E1 and E2, 237-244, West Lafayette, Indiana 237-244.

Jeng, Y-R; C-S Chang; C-C Wang. 2001. **Vapor Pressure of R-410A/Oil and R-407C/Oil Mixtures.** Applied Thermal Engineering, Vol 21, 863-870.

Katti, P.K., M.M. Chaudry, 1964. **Viscosities of Binary Mixtures of Benzil Acetato with Dioxane, Aniline and m-Cresol.** J. Chem. Data, Vol. 9, 442-443.

Klein, S.A., 2004. **Engineering Equation Solver.** Professional Version

Little, J. L. 1952. **Viscosity of Lubricating Oil-Freon 22 Mixtures.** Refrigerating Engineering, 1191-1195.

López, J.A., C.A. Cardona, 2006, **Phase Equilibrium Calculations for Carbon Dioxide + n-Alkanes Binary Mixtures with the Wong-Sandler Mixing Rules.** Fluid Phase Equilibria, Vol. 239, 206-212.

Lorentzen, G., J. Perttersen, 1992. **New Possibilities for Non-CFC Refrigeration**. Proc. IIR International Symposium on Refrigeration, Energy and Environment, Trondheim, Norway, June 22-24, 147-163.

Maclaine-cross, I.L. 2004. **Usage and Risk of Hydrocarbon Refrigerants in Motors Cars for Australia and United States**. International Journal of Refrigeration, Vol. 27, 339-345.

Marcinichen, J.B. 2006. **Estudo Teórico e Experimental da Obstrução de Tubos Capilares por Adsorção de Óleo Éster**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.

Marsh, K.N.; Mohamed E. Kandil. 2002. **Review of Thermodynamics Properties of Refrigerants + Lubricant Oils**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 199, 319-334.

Martz, W.L.; A.M. Jacobi. 1994. **Refrigerant-Oil Mixtures and Local Composition Modeling. Dissertação de Mestrado**. Internal Report. University of Illinois at Urbana-Champaign.

Martz, W.L.; C.M. Burton; A.M. Jacobi. 1996. **Vapor-Liquid Equilibria for R-22, R134a, R125, and R-32/125 with a Polyol Ester Lubricant: Measurements and Departure from Ideality**. ASHRAE Transactions, Vol. 102, Part 1.

McAllister, R.A., 1960. **The Viscosity of Liquid Mixtures**. A.I.Ch.E. Journal, Vol 6, n° 3, 427-431.

Mermond Y.; M. Feidt; C. Marvillet. 1999. **Propriétés Thermodynamiques et Physiques des Mélanges de Fluides Frigorigènes et D'Huiles**. International Journal of Refrigeration, Vol. 22, 569-579.

Michels, H.H.; T.H. Siemel. 1995. **Solubility Modeling of Refrigerant/Lubricant Mixtures. International CFC and Halon Alternatives Conference**, Washington, DC, 10/23-25/95.

Midgley, T. 1937. **From Periodic Table to Production**. Industry and Engineering Chemistry, Vol. 29, 241-244.

Monsalvo, M.A., A. Baylaucq, P. Reghem, S.E. Quiñones-Cineros, C. Boned, 2005. **Viscosity Measurements and Correlations of Binary Mixtures: 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) + Tetraethylene Glycol Dimethylether (TEGDME)**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 233, 1-8.

Mukherjee, A., B. Bagchi. 2001. **Nonideality in Binary Mixture: Correlations between Excess Volume, Excess Viscosity and Diffusion Coefficients**. J. Phys. Chem. B, Vol. 105, 9581-9585.

NIST, 2004. **Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties**. Versão 7.0, USA.

Oswal, S.L., H.S. Desai. 2001. **Studies of Viscosity and Excess Molar Volume of Binary Mixtures 3.1-Alkanol + di-n-propylamine, and di-n-butylamine Mixtures at 303,15 and 313,15 K**. Fluid Phase Equilibria, Vol.186, 81-102.

Park, Y.M., J. O. Kang, J. Yoo, J. W. Lee, 2004. **Vapor Pressure of the 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R-134a) + Polyalkylene Glycol System**. International Journal of Thermophysics, Vol 25, n° 6, 1849-1861.

Peng, D. Y., D. B. Robinson. 1976. **A New Two-Constant Equation of State**. Ind. Eng. Chem. Vol. 15, n° 1, 59-64.

Poling, B.E.; J.M. Prausnitz; J.P. O'Connell. 2000. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill, New York, Fifth.

Quiñones-Cineros, S.E., C.K. Zéberg-Mikkelsen, E.H. Stenby, 2000. **The Friction Theory (f-theory) for Viscosity Modeling**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 169, 249-276.

Quiñones-Cineros, S.E., J. García, J. Fernández, M.A. Monsalvo, 2005. **Phase and Viscosity Behavior of Refrigerant-Lubricant Mixtures**. International Journal of Refrigeration, Vol. 28, 714-724.

Redlich, O., A.T. Kister, 1948. **Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions**. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 40, 345-348.

Redlich, O., A.T. Kister, C.E. Turnquist, 1952, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., n° 2, Vol. 48, 49-61.

Renon, H.; J.M. Prausnitz. 1968. **Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures**. AIChE Journal, Vol 14, n° 1, 135-144.

Seeton, C.; J. Fahl; D. Henderson. 2000. **Solubility, Viscosity, Bondary Lubrication and Miscibility of CO<sub>2</sub> and Synthetic Lubricants**. IIF-IIR, Purdue University, USA.

Seeton, C.J., P. Hrnjak, 2006. **Thermophysical Properties of CO<sub>2</sub>-Lubricating Mixtures and Their Affect on 2-Phase Flow in Small Channels (less than 1mm)**. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue.

Smith, J.M, H.C. Van Ness, M.M Abbott, 1996. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 5<sup>th</sup> Ed, McGraw-Hill International Editions, Singapore.

Spauschus, H.O. 1963a. **Thermodynamics Properties of Refrigerant-Oil Solutions**. ASHRAE Journal, Vol. 5, n° 4, 47-52.

Spauschus, H.O. 1963b. **Thermodynamics Properties of Refrigerant-Oil Solutions: Dichlorodifluoromethane (R-12) and Petroleum Oil**. ASHRAE Journal, 63-71.

Spauschus, H.O; D.R Henderson; H.D. Grasshoff. 1994. **Lubricants for Hydrocarbons Refrigerants**. International Conference: New Applications of Natural Working Fluids in Refrigeration and Air-Conditioning.

Stryjek, R., J. H. Vera. 1986. **An improved Peng–Robinson equation of state for pure components and mixtures**. Can. J. Chem. Eng., Vol. 64:323.

Tabor, D., 1991. **Gases, Liquids and Solids and Others States of Matter**. Third Edition, Cambridge University Press.

Takaishi, Y.; M. Izumi; K. Oguchi. 1994. **Measurements of the Solubility for the Systems of HFC-125 and Polyol Ester Lubricant**. International Conference: CFCs, The Day After, Paris.

Takigawa, K.; S.I. Sandler; A. Yokozeki. 2002. **Solubility and Viscosity of Refrigerant/Lubricant Mixtures: Hydrocarbon/Alkylbenzene Systems**. International Journal of Refrigeration, Vol. 25, 1014-1024.

Tesser, R., E. Musso, M. Di Serio, G. Basile, E. Santacesaria, 1999. **Description of the Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Refrigerant/Lubricating Oil Systems by Means of an Extended Flory-Huggins Model**. Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 99, 29-36.

Tesser, R., A. Passarreti, M. Di Serio, L. Bragante, E. Santacesaria, 2004. **Phase Equilibria in Binary Mixtures Refrigerant + Fluorinated lubricating Oil: Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Measurements**. J. Chem. Eng. Data, Vol. 49, 838-846.

Tsuji, T., S. Tanaka, T. Hiaki, R. Saito, 2004. **Measurements of Bubble Point Pressure for CO<sub>2</sub> + Decane and CO<sub>2</sub> + Lubricating Oil**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 219, 87-92.

Tsuji, T., D. Namikawa, T. Hiaki, R. Saito, M. Ito, 2005. **Simultaneous Measurement of Solubility, Density and Viscosity of Lubricants with CO<sub>2</sub> (R-744) at High Temperature and Pressures for Refrigerating Systems**. IIR 2005 Vincenza Conference – Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants.

Vestergaard, N.P. 2003. **CO<sub>2</sub> Refrigerant for Industrial Refrigeration**. R & D Manager Danfoss Industrial Refrigeration.

Yokozeke A. 1994. **Solubility and Viscosity of Refrigerant-Oil Mixtures**. Proc Int Refrig Conf at Purdue. Purdue Univ. 335-340.

Yokozeke, A., K. Takigawa, S. I. Sandler, 2000. **Solubility and Viscosity of Hydrofluorcarbon/Alkylbenzene Oil Mixtures**. 8<sup>th</sup> International Refrigeration Conference at Purdue University.

Yokozeke A., 2001. **Solubility of refrigerants in Various Lubricants**. International Journal of Thermophysics, Vol. 22, n° 4, 1057-1071.

Yokozeke, A., K. Takigawa, S. I. Sandler, 2002. **Solubility and Viscosity of Refrigerant/Lubricant Mixtures: Hydrofluorcarbon/Alkylbenzene Systems**. International Journal of Refrigeration, Vol. 25, 1014-1024.

Youbi-Idrissi, M.; J. Bonjour; M.F. Terrier; F. Meunier. 2003. **Solubility of CO<sub>2</sub> in a Synthetic Oil**. International Congress of Refrigeration, Washington, DC.

Youbi-Idrissi, M.; J. Bonjour; M.F. Terrier; F. Meunier. 2004. **Differential Solubility of R-134a and R-32 in a Polyol-Ester Oil**. 5th IIR International Conference on Compressors and Coolants, Slovak Repub.

Wahlström, A., L. Vamling, 2000. **Development of Models for Prediction of Solubility for HFC Working Fluids in Pentaerythritol Ester Compressor Oils**. International Journal of refrigeration, Vol. 23, 597-608.

Walas, S.M., 1985. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Butterwoth Heinnemann, EUA, 671p.

Watson, M. C. 1999. **Thermodynamics and Heat Transfer Lubrication**. Centenary Conference of the Institute of Refrigeration. Refrigeration for Tomorrow, Challenges and Solutions. 1999, London.

Wilson, G. M. 1964. **A New Expression for The Excess Free Energy of Mixing**. J. Am. Chem., Vol 86, n° 2, 127-130.

# APÊNDICES

## APÊNDICE 1

### EQUIPAMENTOS DA BANCADA DE BAIXAS PRESSÕES

Tabela 6.1 Equipamentos da bancada de baixas pressões.

Equipamento	Descrição	Faixa de operação
Banho termostático	Microquímica, modelo MQBTC99-20, resolução de 0,1°C.	-20 a 100°C
Bomba de engrenagens	TutHill, modelo TXS2.6PPPN3WNA3000.	7 L/min @ 3200 rpm @60Hz, -46 a 176°C, até 34,5 bar, 0,3 a 2000 cP.
Transdutor de Fluxo tipo Coriolis	Danfoss, modelo DI 1.5, incerteza de 1% do valor medido.	0 a 65 kg/h, -50 a 180°C, até 460 bar.
Viscosímetro comercial em miniatura	Cambridge Applied Systems, modelo SPC501, incerteza de 1% do fundo de escala.	Até 190°C, 68 bar. Pistão 1: 0,5 a 10 cP, Pistão 2: 5 a 100 cP.
Transdutor de Pressão Absoluta	Keller, modelo PA-21R-25, incerteza de 1% do fundo de escala.	0 a 25 bar, 4 a 20 mA, -40 a 100°C.
Termopares	Omega, tipo T, probe, TMQSS-062(U)-6 (6 pol.), TMQSS-125(U)-6 (6 pol.), TMQSS-18(U)-12 (12 pol.), TMQSS-18(U)-18 (18pol.), incerteza de 0,2°C.	Até 220 °C.
Reservatório de Equilíbrio	Confeccionado em alumínio, com diâmetro externo de 115 mm, com 12 mm de espessura de parede e com um volume aproximado de quatro litros.	Até 15 bar.
Cilindro de Amostragem	Swagelok, em aço inoxidável AISI 316L, com um volume de 150 ml, modelo 316L-HDF4-150.	Até 124 bar.

Sistema de Aquisição e Tratamento de Dados	National Instruments, placa de aquisição modelo PCI-6251, módulo condicionador de sinais SCXI-1102.	-
Balança de Precisão	KN Waagen, modelo KN 4000, 0,01 g de resolução, 0,03 g de incerteza padrão.	Até 4000 g.

## APÊNDICE 2

### EQUIPAMENTOS DA BANCADA DE ALTAS PRESSÕES

Tabela 6.2 Equipamentos da bancada de altas pressões.

Equipamento	Descrição	Faixa de operação
Banho termostático	Microquímica, modelo MQBTC99-20, resolução de 0,1°C.	-20 a 100°C
Bomba de engrenagens	Micropump, modelo GC-M25JF5S6.	12 L/min @ 3450 rpm @60Hz, -46 a 177°C, até 130 bar, 0,2 a 1500 cP.
Transdutor de Fluxo tipo Coriolis	Danfoss, modelo DI 1.5, incerteza de 1% do valor medido.	0 a 65 kg/h, -50 a 180°C, até 460 bar.
Viscosímetro comercial em miniatura	Cambridge Applied Systems, modelo SPC501, incerteza de 1% do fundo de escala.	Até 190°C, 68 bar. Pistão 1: 0,5 a 10 cP, Pistão 2: 5 a 100 cP.
Transdutor de Pressão Absoluta	HBM, modelo P3MB, incerteza de 1% do fundo de escala.	0 a 100 bar, 4 a 20 mA, -40 a 100°C.
Termopares	Omega, tipo T, probe, TMQSS-062(U)-6 (6 pol.), TMQSS-125(U)-6 (6 pol.), TMQSS-18(U)-12 (12 pol.), TMQSS-18(U)-18 (18pol.), incerteza de 0,2°C.	Até 220 °C.
Reservatório de Equilíbrio	Confeccionado em aço inoxidável AISI 316L, com um diâmetro externo de 132 mm, uma espessura de parede de 15 mm e com um volume aproximado de quatro litros.	Até 150 bar.

Cilindro de Amostragem	Swagelok, em aço inoxidável AISI 316L, com um volume de 150 ml, modelo 316L-HDF4-150.	Até 124 bar.
Sistema de Aquisição e Tratamento de Dados	National Instruments, placa de aquisição modelo PCI-6229, série M DAQ, bloco conector BNC 2120.	-
Balança de Precisão	KN Waagen, modelo KN 4000, 0,01 g de resolução, 0,03 g de incerteza padrão.	Até 4000 g.

## APÊNDICE 3

### DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 6.3 Dados experimentais da mistura de R-600a e POE ISO 7.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Solubilidade (kg/kg)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (cP)
10,7	2,26	1	-	0,0178
10,8	1,99	0,7468	-	0,3480
10,7	1,95	0,6412	-	0,3710
10,7	1,93	0,6273	-	0,3990
10,7	1,93	0,6021	-	0,4310
10,7	1,91	0,5759	-	0,5000
10,7	1,90	0,5235	-	0,5000
10,7	1,88	0,5022	-	0,6170
10,8	1,82	0,4620	-	0,7910
10,8	1,76	0,4117	-	0,9230
10,6	1,74	0,3780	-	1,0680
10,7	1,34	0,2671	-	2,0590
10,6	0,56	0,0773	-	7,7870
10,7	0	0	-	13,9210
20,2	3,04	1	-	0,1582
20,3	2,71	0,7098	-	0,2910
20,2	2,68	0,6513	-	0,3430
20,1	2,64	0,5892	-	0,3890
20,1	2,60	0,5404	-	0,4590
20,2	2,53	0,4775	-	0,5510
20,2	2,49	0,4365	-	0,6730
20,2	2,42	0,3908	-	0,8050
20,2	2,35	0,3500	-	0,9620
20,3	2,27	0,3063	-	1,1260
20,2	2,17	0,2867	-	1,3270

20,2	2,08	0,2590	-	1,5390
20,3	1,90	0,2231	-	2,0000
20,2	1,81	0,1903	-	2,2660
20,3	1,72	0,1640	-	2,5510
20,2	1,62	0,1406	-	2,8580
20,2	0	0	-	11,3585
30,2	4,06	1	-	0,1417
30,2	3,45	0,5039	-	0,4850
30,2	3,27	0,4454	-	0,6580
30,2	2,99	0,3366	-	0,7490
30,1	2,68	0,2746	-	0,9160
30,2	2,31	0,1898	-	1,4800
30,2	2,10	0,1383	-	2,5160
30,1	1,97	0,1264	-	2,7530
30,2	0	0	-	8,6780
40,6	5,36	1	529,200	0,1266
40,7	4,99	0,7816	615,830	0,2180
40,6	4,87	0,6656	646,165	0,2790
40,6	4,74	0,5833	673,044	0,3510
40,6	4,52	0,4860	713,935	0,4940
40,7	4,39	0,4356	735,659	0,6090
40,6	4,21	0,3490	755,522	0,7430
40,6	4,04	0,3089	771,004	0,8760
40,7	3,39	0,2332	811,144	1,4020
40,6	3,19	0,2180	821,977	1,5960
40,6	2,69	0,1633	840,495	2,0050
40,6	2,26	0,1139	856,196	2,4790
40,6	0	0	912,694	6,5960
50,5	6,87	1	515,300	0,1137
50,5	6,68	0,8238	580,017	0,1760
50,5	6,42	0,6486	633,090	0,2530
50,6	5,91	0,4970	697,897	0,4210
50,6	5,59	0,3768	730,977	0,5920
50,5	5,22	0,3254	758,123	0,7620
50,6	4,87	0,2620	779,302	0,9530
50,6	4,51	0,2179	797,443	1,1590
50,5	4,08	0,1939	813,698	1,3930
50,5	3,68	0,1560	826,961	1,6460
50,5	3,28	0,1303	838,059	1,8860
50,5	2,92	0,1154	847,655	2,1230
50,5	2,59	0,0985	855,914	2,3450
50,6	2,29	0,0866	862,666	2,5870
50,6	2,05	0,0743	867,779	2,7630
50,5	1,77	0,0637	873,266	2,9710
50,5	1,51	0,0533	877,931	3,1680
50,5	0	0	905,501	5,1880
60,0	8,68	1	502,700	0,1028
60,0	8,37	0,5888	642,876	0,2740
60,0	8,07	0,5239	675,808	0,3520

60,0	7,75	0,4213	708,074	0,4540
59,9	7,36	0,3624	734,680	0,5800
60,0	6,94	0,2948	757,615	0,7210
59,9	6,44	0,2589	777,700	0,8840
60,1	5,96	0,2160	795,206	1,0610
59,8	5,47	0,1873	809,657	1,2390
59,9	4,97	0,1639	822,224	1,4310
59,9	4,06	0,1171	841,261	1,7880
60,0	3,76	0,0943	847,494	1,9210
60,0	3,37	0,0823	855,093	2,1120
60,0	2,69	0,0540	866,392	2,4490
60,0	0	0	898,290	4,1530

Tabela 6.4 Dados experimentais da mistura de R-744 e POE ISO 56.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Solubilidade (kg/kg)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
12,0	47,30	1	845,90
12,0	47,15	0,7529	909,23
11,9	46,80	0,6744	928,69
12,1	46,84	0,5972	948,89
11,9	46,11	0,5309	962,39
11,8	45,09	0,4653	974,69
11,9	43,96	0,4114	982,96
11,9	42,32	0,3701	988,81
12,0	40,54	0,3327	988,44
12,0	35,99	0,2613	991,19
12,0	30,81	0,2142	987,93
11,9	28,19	0,1958	987,05
11,9	26,07	0,1666	984,97
12,1	21,84	0,1393	983,67
12,0	13,64	0,0936	982,39
12,0	5,58	0,0395	975,82
12,0	0,00	0	977,31
24,8	121,72	0,7384	939,72
24,8	83,05	0,7130	922,03
24,8	65,59	0,6137	942,54
24,8	64,11	0,6076	943,39
24,8	64,12	0,5664	948,43
24,9	64,20	0,5866	946,82
24,7	64,05	1	712,19
24,7	63,55	0,9192	792,29
24,8	63,53	0,6374	905,88
24,8	63,22	0,5717	950,73
24,8	62,27	0,5148	961,10
24,7	60,61	0,4441	970,86
24,9	58,23	0,3950	975,49
24,9	55,39	0,3422	977,85

25,0	52,82	0,3190	978,99
24,8	49,93	0,2884	979,64
24,8	40,39	0,1978	979,53
24,8	34,81	0,1485	978,86
24,8	22,07	0,0898	976,12
24,8	11,86	0,0555	972,44
24,9	0,00	0	969,61
35,0	113,74	0,8074	874,45
35,0	106,57	0,7202	897,63
35,0	99,46	0,6229	926,09
35,0	91,46	0,5599	938,10
35,0	87,76	0,5371	942,09
35,0	82,47	0,4988	946,37
35,0	75,86	0,4273	950,75
35,0	70,00	0,3706	952,20
35,0	60,38	0,2840	968,34
35,0	49,58	0,2160	969,01
35,0	39,76	0,1606	968,54
35,0	28,08	0,1104	968,01
35,0	0,00	0	963,70
55,0	120,92	0,4281	934,48
55,0	118,64	0,4118	935,40
54,9	115,39	0,3998	935,74
55,1	108,17	0,3752	938,75
55,0	96,79	0,3311	942,51
55,1	85,49	0,2866	945,62
55,0	75,56	0,2459	947,77
55,0	66,21	0,2125	949,01
54,9	51,83	0,1584	949,59
55,0	38,25	0,1165	950,33
55,0	22,42	0,0700	952,25
55,0	10,38	0,0349	952,58
55,0	0,00	0	951,86
75,0	121,25	0,2940	924,20
74,9	112,89	0,2713	925,21
74,8	100,35	0,2408	927,56
75,0	97,75	0,2334	928,40
75,0	83,88	0,1976	930,08
74,9	71,94	0,1679	931,60
74,8	60,22	0,1302	932,53
75,0	48,64	0,1021	933,19
75,2	35,95	0,0783	935,43
75,0	24,00	0,0453	938,82
75,0	0,00	0	940,03

Tabela 6.5 Dados experimentais da mistura de R-744 e AB ISO 32.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Solubilidade (kg/kg)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
12,0	66,98	0,3116	917,40
11,8	47,30	1	845,90
12,0	47,03	0,2694	903,43
12,0	46,79	0,2653	904,28
11,8	46,76	0,2670	902,77
12,0	40,37	0,1828	900,38
11,8	27,10	0,1029	898,61
11,9	18,18	0,0562	894,13
12,0	11,56	0,0364	891,70
12,0	0,00	0	884,58
24,9	64,34	1	917,11
24,8	113,50	0,3593	911,42
24,9	86,54	0,3574	900,48
24,9	72,68	0,3529	883,81
25,1	65,22	0,3419	871,27
25,0	64,66	0,3322	866,63
25,1	57,08	0,2337	900,21
25,1	55,93	0,2142	899,65
25,1	48,00	0,1765	895,97
25,1	40,25	0,1390	892,99
25,1	31,12	0,0949	889,72
25,1	18,86	0,0575	885,40
25,0	11,15	0,0356	879,62
24,9	0,00	0	877,23
35,0	113,55	0,3158	898,67
35,0	98,03	0,3170	892,71
35,0	93,96	0,3072	892,73
35,0	90,26	0,3027	891,85
35,1	85,97	0,2924	891,19
35,0	80,21	0,2760	892,25
35,1	71,20	0,2550	890,91
35,0	57,52	0,1778	887,30
34,9	45,80	0,1307	875,80
35,0	33,34	0,0896	872,59
35,2	20,11	0,0581	872,53
35,0	0,00	0	871,57
55,0	114,45	0,2839	878,04
54,9	108,98	0,2721	876,63
55,0	101,98	0,2580	876,00
55,1	89,37	0,2133	874,79
54,9	78,32	0,1861	873,16
54,7	67,05	0,1528	871,21
54,9	57,01	0,1236	869,73
54,8	45,11	0,1033	868,32
54,8	34,23	0,0733	868,05
55,1	21,25	0,0417	867,34

55,0	0,00	0	860,27
74,9	120,80	0,2593	854,70
74,8	111,63	0,2380	854,61
74,9	99,60	0,2119	853,35
75,1	87,55	0,1782	851,97
75,1	76,46	0,1449	851,48
75,3	64,23	0,1146	850,30
75,0	52,73	0,0987	848,35
74,6	43,55	0,0855	848,35
75,0	0,00	0	848,96