

FÁBIO PINTO FORTKAMP

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA
FORMAÇÃO DE ESPUMA EM MISTURAS
ÓLEO-REFRIGERANTE**

**FLORIANÓPOLIS
2014**

FÁBIO PINTO FORTKAMP

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA FORMAÇÃO DE
ESPUMA EM MISTURAS ÓLEO-REFRIGERANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Jader Riso Barbosa, Jr., Ph.D.

Florianópolis
2014

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

Fortkamp, Fábio Pinto
Análise experimental e teórica da formação de espuma em
misturas óleo-refrigerante / Fábio Pinto Fortkamp ;
orientador, Jader Riso Barbosa Jr. - Florianópolis, SC,
2014.
156 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica.

Inclui referências

1. Engenharia Mecânica. 2. Refrigeração. 3. Formação de
espuma. 4. Misturas óleo-refrigerante. I. Barbosa Jr.,
Jader Riso. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

FÁBIO PINTO FORTKAMP

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA FORMAÇÃO
DE ESPUMA EM MISTURAS ÓLEO-REFRIGERANTE**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, Área de concentração em Engenharia e Ciência Térmicas, sendo aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 30 de junho de 2014

Prof. Armando Albertazzi Gonçalves Jr., Dr. Eng.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora

Prof. Jader Riso Barbosa, Jr., Ph.D.
Orientador

Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi, Dr. Eng.
(EQA/UFSC)

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

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

Aos meus pais, que me fizeram chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jader Riso Barbosa Jr. pela orientação e por me ensinar a fazer ciência.

À CAPES, à Embraco e à Petrobrás, pelo suporte financeiro.

Aos professores do POSMEC pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do POSMEC e do POLO por todo o apoio logístico.

Aos técnicos do POLO, em especial Rafael Lima e Pedro Cardoso, pela ajuda na construção da bancada.

Ao Dr. Moisés Alves Marcelino Neto, por aceitar responder às minhas perguntas a qualquer dia e a qualquer hora.

Aos companheiros e amigos de POLO, em especial: Daniel, Paulo, Vinícius, Jaime, Pedro, Dalton, Pablo, Fernando, Júlio, Maurício, William, Filipe, Cláudio, Adriano.

Aos meus amigos desde o tempo de escola: André, Elisa, Luiza, Conrado, Ingrid, Luciano, Luiz Gustavo, Amanda, Anne, Camila, Marcela, Letícia, Thiago.

Aos meus colegas e amigos de faculdade, pela nossa ajuda mútua em nos fazermos engenheiros.

À minha família.

À minha irmã Marina, por me dar apoio mesmo estando a milhares de quilômetros de distância.

À minha namorada Maria Elisa, por todo o amor e compreensão e por todos os momentos felizes que compartilhamos.

E aos meus pais.

A simplicidade é o último grau de sofisticação
(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Na maioria dos sistemas de refrigeração por compressão de vapor, principalmente onde o controle da capacidade é efetuado pela ciclagem do compressor hermético, óleo lubrificante é necessário no compressor. Durante os períodos de repouso, refrigerante proveniente das partes de alta pressão é absorvido pelo óleo do cárter. Com a partida do motor elétrico e a rápida despressurização do ambiente interno do compressor, a mistura óleo-refrigerante no cárter se torna super-saturada, o que ocasiona o desprendimento do refrigerante por cavitação e a formação de espuma. A entrada de líquido da espuma na câmara de compressão deve ser evitada para não por em risco a integridade do sistema de válvulas e minimizar o transporte indesejável de óleo do cárter para os outros componentes do ciclo. Nesta dissertação é realizada uma avaliação experimental do desprendimento de refrigerante levando à formação de espuma em misturas de óleo poliol éster ISO 10 e refrigerantes 134a e 1234yf sob condições controladas. Uma bancada experimental foi projetada e construída para permitir a medição da taxa de despressurização, altura da camada de espuma e fluxo de massa resultante da expansão do gás e da dessorção do refrigerante a partir da mistura super-saturada. Dados quantitativos subsidiados por sequências de imagens a alta velocidade permitiram a identificação dos principais mecanismos físicos associados a esse problema. Os resultados experimentais foram explorados em função das condições dos testes (temperatura e fração mássica inicial), mostrando que existem dois regimes característicos para esse fenômeno: uma etapa de crescimento seguida de uma etapa de drenagem, e que a altura da camada de espuma é inversamente proporcional à temperatura. Um modelo matemático integral foi proposto e validado a partir de dados experimentais, apresentando boa concordância (desvios inferiores a 20 %) quando os parâmetros empíricos foram ajustados especificamente para cada condição experimental.

Palavras-chaves: Formação de espuma, mistura óleo-refrigerante, compressores, dessorção

ABSTRACT

In most vapor compression refrigeration systems, specially those in which the cooling capacity is controlled by the cycling of the hermetic compressor, lubricating oil is necessary in the compressor. While the compressor is off, refrigerant coming from high-pressure parts is absorbed by the oil present in the sump. As the electric motor starts up, the crankcase pressure rapidly decreases, and the oil-refrigerant mixture in the sump becomes supersaturated, which causes refrigerant desorption, bubble cavitation and foam formation. The inflow of liquid from the foam into the compression chamber must be avoided to preserve the integrity of valve system and minimize the undesirable transport of oil from the sump to other parts of the system. In this study, an experimental evaluation of refrigerant desorption and foam formation in mixtures of polyol ester oil and refrigerants 134a and 1234yf under controlled conditions is carried out. An experimental facility was designed and built to allow measurement of depressurization rate, foam height and mass flux due to gas expansion and refrigerant desorption from the supersaturated mixture. Quantitative data, together with high-speed video analysis, allowed identification of the main physical mechanisms associated to this problem. Experimental results as a function of time were explored relative to test conditions (temperature and initial mass fraction), showing that there are two characteristic regimes for this phenomenon: a growth stage followed by a drainage stage, and that foam height is inversely proportional to temperature. An integral mathematical model was proposed and validated with experimental data, showing good agreement (deviations smaller than 20%) when the empirical parameters were adjusted specifically for each experimental condition.

Key-words: Foam formation, oil-refrigerant mixtures, compressors, desorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Espuma de óleo e refrigerante	32
Figura 2	– Modelo básico para estudos de espuma	36
Figura 3	– Geometrias idealizadas para os canais de Plateau; a parte (a) mostra a geometria real; (b) mostra uma geometria idealizada de um círculo; (c) representa cilindros encontrando os filmes; e (d) é um triângulo idealizado (retirado de Desai e Kumar (1982)) . . .	47
Figura 4	– Desenho esquemático da bancada experimental . . .	53
Figura 5	– Célula de teste	54
Figura 6	– Esquema da célula montada com as flanges e tubulações	54
Figura 7	– Foto da bancada experimental	56
Figura 8	– Curvas de solubilidade e pressão para as misturas usadas (MARCELINO NETO; FRANÇA; BARBOSA JR., 2014). x_1 representa a solubilidade do refrigerante uma vez que as misturas estavam em equilíbrio	67
Figura 9	– Sequência de imagens para um teste (Teste 71) . . .	69
Figura 10	– Fotos da formação de espuma, como foco acima da interface líquido-vapor	70
Figura 11	– Fotos da formação de espuma, como foco abaixo da interface líquido-vapor	71
Figura 12	– Curva típica de pressão para um teste de R-134a com formação de espuma	72
Figura 13	– Curva típico de vazão mássica para um teste de R-134a com formação de espuma	73
Figura 14	– Curvas de pressão e vazão mássica para um teste de R-134a sem formação de espuma.	74
Figura 15	– Curvas de pressão e vazão mássica para um teste de R-1234yf com formação de espuma.	75
Figura 16	– Curva de altura de líquido para um teste com R-1234yf.	77
Figura 17	– Curva de altura de espuma para um teste com R-1234yf.	77
Figura 18	– Curvas de altura de líquido e espuma para um teste com R-134a com condições semelhantes às das Figuras 16 e 17	78
Figura 19	– Comparação de curvas de altura de espuma e vazão mássica	79

Figura 20 – Curvas de altura de líquido e espuma para um teste com R-1234yf com um segundo patamar de equilíbrio da altura de espuma ao final dos testes	80
Figura 21 – Curvas de altura de espuma para testes a $T \approx 30^\circ\text{C}$, com comportamento anômalo.	81
Figura 22 – Comparação das curvas de pressão entre dois testes com condições parecidas: R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$, $x_R \approx 0,75$	82
Figura 23 – Comparação das curvas de vazão mássica para testes com condições parecidas: R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$, $x_R \approx 0,75$	82
Figura 24 – Comparação das curvas para dois testes com condições parecidas: R-1234yf, $T \approx 20^\circ\text{C}$, $x_R \approx 0,45$	83
Figura 25 – Comparação de curvas de pressão de testes com R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$ e diferentes concentrações	84
Figura 26 – Comparação de curvas de vazão mássica de testes com R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$ e diferentes concentrações	85
Figura 27 – Comparação de curvas para um teste de R-1234yf, $T \approx 25^\circ\text{C}$ e concentrações diferentes	86
Figura 28 – Comparação de curvas de pressão para testes com R-134a, $x_R \approx 0,70$ e diferentes temperaturas	87
Figura 29 – Comparação de curvas de altura de espuma para testes com R-134a, $x_R \approx 0,70$ e diferentes temperaturas	87
Figura 30 – Comparação de curvas de altura de espuma de misturas com R-1234yf, $x_R \approx 0,77$ e diferentes temperaturas	88
Figura 31 – Comparação de curvas de pressão para testes de diferentes misturas a $T \approx 30^\circ\text{C}$, $x_R \approx 0,75$	89
Figura 32 – Comparação de curvas de altura de espuma para teste com diferentes misturas a $T \approx 20^\circ\text{C}$ e $x_R \approx 0,70$	90
Figura 33 – Comparação de curvas de pressão para teste com diferentes misturas a $T \approx 20^\circ\text{C}$ e $x_R \approx 0,70$	90
Figura 34 – Curvas de fração global, solubilidade e supersaturação global para o teste 53	92
Figura 35 – Curva de vazão mássica para o teste 53	93
Figura 36 – Curvas de supersaturação para os testes 57 e 59	94
Figura 37 – Curvas de fração global, solubilidade e supersaturação global para o teste 70	95
Figura 38 – Curvas de supersaturação para os testes 69 e 71	96
Figura 39 – Esquema detalhado de base para o modelo matemático	98
Figura 40 – Análise dos fluxos de massa da camada líquida	103

Figura 41 – Curva de altura de espuma, mostrando os padrões de drenagem ao longo do tempo	110
Figura 42 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 57 (R-1234yf/POE ISO 10)	114
Figura 43 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 59 (R-1234yf/POE ISO 10)	114
Figura 44 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 53 (R-1234yf/POE ISO 10)	115
Figura 45 – Comparação dos resultados numéricos para altura da camada de espuma para os testes com R-1234yf e POE ISO 10. Os coeficientes são os da Tabela 5	116
Figura 46 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 69 (R-134a/POE ISO 10)	116
Figura 47 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 71 (R-134a/POE ISO 10)	117
Figura 48 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 70 (R-134a/POE ISO 10)	117
Figura 49 – Comparação dos resultados numéricos de altura da camada de espuma para os testes com R-134a e POE ISO 10. Os coeficientes são os da Tabela 5	118
Figura 50 – Simulação numérica da altura da camada de líquida para o teste 57 (R-1234yf/POE ISO 10)	118
Figura 51 – Simulação numérica da altura da camada de líquida para o teste 70 (R-134a/POE ISO 10)	119
Figura 52 – Resultados da simulação numérica global para o teste 69 (R-134a/POE ISO 10)	120
Figura 53 – Resultados da simulação numérica global para o teste 53 (R-1234yf/POE ISO 10)	121
Figura 54 – Resultados da simulação numérica global para o teste 71 (R-134a/POE ISO 10)	122
Figura 55 – Resultados numéricos da simulação global com erros altos	123
Figura 56 – Resultados da simulação numérica global para o teste 70 (R-134a/POE ISO 10)	124
Figura 57 – Diagrama de cálculo da solubilidade	149
Figura 58 – Caminhos para se calcular uma propriedades termodinâmica (ELLIOT; LIRA, 1999 apud MARCELINO NETO, 2011). <i>M</i> representa uma propriedade qualquer.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Comparação entre os trabalhos sobre desprendimento e espumamento em misturas de óleo e refrigerante	52
Tabela 2	–	Parâmetros dos testes realizados	64
Tabela 3	–	Parâmetros dos testes realizados (cont.)	65
Tabela 4	–	Testes realizados para medição de altura, em função da temperatura nominal e do tipo de refrigerante	76
Tabela 5	–	Coefficientes para as simulações numéricas otimizadas individualmente	119
Tabela 6	–	Coefficientes para as simulações numéricas otimizadas globalmente	120
Tabela 7	–	Erros das simulações numéricas otimizadas globalmente	124
Tabela 8	–	Características metrológicas da balança digital Shimadzu UX4200	139
Tabela 9	–	Características metrológicas da transdutor P3 Top Class HBM 50 bar	139
Tabela 10	–	Características metrológicas do medidor de vazão Metroval RHM 015	139
Tabela 11	–	Características metrológicas do módulo de aquisição de dados National Instruments SCXI-1102	140
Tabela 12	–	Características metrológicas do escala milimetrada usada	140
Tabela 13	–	Características da Câmera Phantom V12	140
Tabela 14	–	Características da lente Zeiss Makro-Planar T* 2/100	141

LISTA DE SÍMBOLOS

Variáveis

A	parâmetro adimensional de atração molecular na Equação de Peng-Robinson [-]
A	área [m ²]
a	parâmetro de atração molecular da equação de Peng-Robinson [J ² /(mol ² Pa)]
a_{ij}	parâmetro combinado de atração molecular na equação de Peng-Robinson [J ² /(mol ² Pa)]
B	parâmetro adimensional de repulsão molecular na Equação de Peng-Robinson [-]
b	parâmetro de repulsão molecular da equação de Peng-Robinson [J/(mol Pa)]
\tilde{c}_p	calor específico molar a pressão constante [J/(mol K)]
\tilde{c}_p^g	calor específico molar a pressão constante de gás ideal [J/(mol K)]
C	número de componentes em um sistema
C_i	constantes de ajuste do modelo numérico [-]
D	difusividade mássica da mistura [m ² /s]
d_B	diâmetro das bolhas [m]
e_{HF}	erro numérico da altura da espuma [-]
e_{ω_R}	erro percentual da solubilidade calculada em relação à fração mássica experimental [-]
\hat{f}_i	fugacidade do componente i em mistura [Pa]
F	número de fases em um sistema
f_i	fugacidade do componente i puro [Pa]
g	aceleração da gravidade [m/s ²]

ΔG_v^2	energia livre de nucleação por unidade de volume [J/m ³]
g	energia livre de Gibbs [J/kg]
Gb	número de Gibbs [-]
Gb^*	número de Gibbs modificado [-]
GL	número de graus de liberdade
H	altura [m]
\tilde{h}	entalpia molar [J/mol]
\tilde{h}^{gi}	entalpia molar de gás ideal [J/mol]
h	entalpia específica [J/kg]
h_{lv}	entalpia de vaporização [J/kg]
J	taxa volumétrica de nucleação [1/(s m ³)]
J^*	taxa volumétrica de nucleação modificada [kg/(s m ³)]
J_o	fator de proporcionalidade da taxa de nucleação [1/(s m ³)]
J_o^*	fator de proporcionalidade da taxa de nucleação modificado [kg/(s m ³)]
K	permeabilidade da espuma [m ²]
k_B	constante de Boltzmann [J/K]
k_{ij}	parâmetro de interação binária dos componentes i e j , da Equação de Peng-Robinson [-]
M	massa molar [kg/mol]
m	massa [kg]
\dot{m}	vazão mássica [kg/s]
m''_o	fator de proporcionalidade no modelo de drenagem [kg/(m ² s)]
N	densidade de moléculas [1/m ³]
N	número de pontos experimentais [-]
n	número de moles

N^*	densidade de moléculas modificada [kg/m^3]
N_A	número de Avogadro [$1/\text{mol}$]
P	pressão [Pa , bar]
R	constante dos gases [$\text{J}/(\text{mol K})$]
R_B	raio da bolha [m]
T	temperatura [K , $^\circ\text{C}$]
t	tempo [s]
U_D	velocidade superficial nos canais de Plateau [m/s]
U_z	incerteza associada à variável z (assumindo 95% de probabilidade)
V	volume [m^3]
\tilde{v}	volume molar [m^3/mol]
Δx_R	supersaturação de refrigerante na mistura [$\text{kg}_{\text{refrigerante}}/\text{kg}_{\text{mistura}}$]
\tilde{x}_i	fração molar do componente i [$\text{mol}_i/\text{mol}_{\text{mistura}}$]
x_i	fração mássica do i -ésimo componente [$\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{mistura}}$]
\tilde{y}_i	fração molar do componente i na fase vapor [$\text{mol}_i/\text{mol}_{\text{mistura}}$]
Z	fator de compressibilidade [-]
z	eixo cartesiano segundo a altura da camada de espuma [m]
Δz_R	supersaturação global de refrigerante [$\text{kg}_{\text{refrigerante}}/\text{kg}_{\text{mistura}}$]
z_i	fração mássica global do componente i no sistema [$\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{mistura}}$]
α	parâmetro da equação de Peng-Robinson [-]
κ	função característica para o fator acêntrico da Equação de Peng-Robinson [-]
μ	viscosidade dinâmica [Pa s]
$\mu_{i,\alpha}$	potencial químico do componente i na fase α [J/mol]
ω	fator acêntrico [-]

Φ	fator de nucleação heterogênea [-]
ϕ	propriedade termodinâmica qualquer
$\hat{\phi}_i$	coeficiente de fugacidade do componente i em mistura [-]
ϕ_v	fator volumétrico de forma (razão entre área superficial de uma bolha esférica e de uma bolha poliédrica de mesmo volume) [-]
σ	tensão interfacial [N/m]
ω_R	solubilidade do refrigerante [kg _{refrigerante} /kg _{mistura}]
τ	constante de tempo característica da drenagem [s]
$\bar{\rho}$	densidade média na camada de espuma [kg/m ³]
ρ	densidade [kg/m ³]
$\bar{\varepsilon}_V$	fração volumétrica média de vapor [-]
$\varepsilon_{V,B}$	fração volumétrica local de vapor na base da espuma [-]
$\varepsilon_{V,T}$	fração volumétrica local de vapor no topo da espuma [-]

Índices

0	instante inicial
bp	ponto de bolha
C	líquido carregado pelas bolhas
c	característica
c	ponto crítico
D	desprendimento
F	espuma
G	drenagem
i	i -ésimo componente
L	líquido
O	óleo
R	refrigerante

<i>r</i>	propriedade reduzida
exp	experimental
M	uma molécula
num	numérico
ref	estado de referência
sat	saturação
V	vapor

Abreviações

OMN	óleo mineral naftênico
OMP	óleo mineral parafínico
PAG	polialquileno glicol
POE	poliól ester

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	Refrigeração	29
1.2	Misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante	31
1.3	Objetivo	32
1.4	Estrutura da Dissertação	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1	Formação de espuma em misturas de óleo e refrigerante	35
2.2	Propriedades de misturas de óleo e refrigerante	40
2.3	Mudança de fase e desprendimento	43
2.4	Espumas	46
2.5	Fechamento	51
3	TRABALHO EXPERIMENTAL	53
3.1	Descrição da bancada	53
3.1.1	Sensores da bancada	55
3.1.2	Medição de temperatura	58
3.2	Procedimento experimental	59
3.2.1	Preparação do experimento	59
3.2.2	Realização do ensaio	60
3.3	Escolha das misturas	60
3.4	Escolha de pontos experimentais	61
3.5	Resultados Experimentais	62
3.5.1	Cálculo de solubilidade, incerteza e erros	63
3.5.2	Análise de imagens	68
3.5.3	Análise geral dos testes experimentais	72
3.5.4	Análise dos experimentos com medição de altura	76
3.5.5	Análise de Repetibilidade	81
3.5.6	Comparações para mesma temperatura e concentrações diferentes	84
3.5.7	Comparações para mesma concentração e temperaturas diferentes	85
3.5.8	Comparações para mesmas condições e refrigerantes diferentes	88
3.5.9	Estimativa do grau de supersaturação	88

4	MODELAGEM MATEMÁTICA	97
4.1	Visão geral do problema de desprendimento e es-	
	pumamento	97
4.2	Modelagem das Propriedades Físicas	100
4.2.1	Equação de Estado	100
4.2.2	Densidade do líquido	100
4.2.3	Tensão interfacial	102
4.2.4	Viscosidade	102
4.3	Modelagem dos Processos Dinâmicos	102
4.3.1	Equações de conservação	103
4.3.2	Variação das propriedades	105
4.3.3	Relações para a fração volumétrica de gás	106
4.3.4	Modelo de nucleação	106
4.3.5	Modelo de drenagem	109
4.4	Resultados numéricos	112
4.4.1	Ajuste de coeficientes	112
4.4.2	Simulações individuais	113
4.4.3	Simulações globais	119
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
5.1	Conclusões	127
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	128

REFERÊNCIAS	131
-----------------------	-----

APÊNDICES 137

APÊNDICE A – SENSORES	139
---------------------------------	-----

APÊNDICE B – EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON	143
--	-----

1 INTRODUÇÃO

1.1 Refrigeração

Refrigeração, ou produção de frio, é uma das principais áreas da Engenharia Mecânica, definida como a arte de resfriar um sistema a temperaturas mais baixas que aquelas disponíveis no ambiente (GOSNEY, 1982). De acordo com o enunciado de Clausius da Segunda Lei da Termodinâmica, é necessária uma interação com a vizinhança sob a forma de trabalho para que calor seja transferido do sistema à baixa temperatura para o ambiente.

Várias aplicações da Refrigeração podem ser citadas (GOSNEY, 1982; STOECKER; JONES, 1985):

- Conservação de alimentos e bebidas;
- Conforto térmico e condicionamento de ar;
- Resfriamento de componentes eletrônicos;
- Congelamento de solo (técnica usada para facilitar escavações);
- Congelamento de água do mar (o gelo, praticamente sem sal, é fundido e transformado em água potável).

Naturalmente, aplicações tão diversas demandam tecnologias diferentes, otimizadas para condições variadas. Por exemplo, as temperaturas necessárias para resfriar computadores não são as mesmas usadas na indústria de bebidas; as preocupações com segurança alimentar não existem na indústria de construção; os níveis de potência requeridos para resfriar uma sala ou congelar uma porção do solo não são os mesmos. Logo, o desafio de engenharia da Refrigeração consiste em projetar sistemas que atendam aos requisitos especificados, na melhor maneira possível.

Gosney (1982) apresenta as tecnologias de refrigeração mais usadas:

Compressão de vapor: Em um evaporador, a vaporização do fluido refrigerante a uma temperatura de saturação inferior à do ambiente a ser resfriado é responsável pelo efeito frigorífico; calor é retirado do ambiente a fim de vaporizar o líquido. Um compressor succiona o vapor do evaporador e, pela compressão, eleva sua

pressão até um valor em que a temperatura de saturação correspondente é maior que a do ambiente externo. No condensador, o calor absorvido do ambiente frio mais o trabalho são rejeitados para o ambiente externo, provocando a condensação do refrigerante a alta pressão. Um dispositivo de expansão é usado para reduzir a pressão de volta aos níveis de evaporação, fechando o ciclo.

Absorção de vapor: Mesmo princípio da compressão de vapor (efeito frigorífico promovido pela evaporação de uma substância volátil), mas a compressão é química (enriquecimento de uma solução em um gerador) ao invés de mecânica

Ciclos a ar: Sem mudança de fase. Ar a alta pressão é expandido, reduzindo sua temperatura, para ser, por exemplo, fornecido a um ambiente. Parte do trabalho de expansão é usado para mover o compressor.

Refrigeração termoelétrica: Utiliza o chamado Efeito Peltier para criar um fluxo de calor na junção entre dois metais semicondutores diferentes. O efeito frigorífico é promovido pelo fluxo de elétrons em vez de um fluido de trabalho. É uma tecnologia usada em aplicações de pequena capacidade de refrigeração.

O tipo de ciclo mais usado na prática é o da compressão mecânica de vapores (STOECKER; JONES, 1985), encontrando aplicações desde a refrigeração doméstica a sistemas industriais de grande porte (GOSNEY, 1982). Por esta razão, é um dos mais estudados. Porém, esta dissertação não se preocupa em estudar o *sistema* de refrigeração como um todo, e sim especificamente um dos seus componentes, o *compressor*.

A função do compressor é drenar vapor do evaporador, reduzindo a pressão a tal ponto que induza a mudança de fase a uma temperatura inferior à do ambiente a ser resfriado, e pressurizar o mesmo vapor aos níveis do condensador, de tal forma que calor seja rejeitado pela condensação de refrigerante a uma temperatura maior que a do ambiente externo (GOSNEY, 1982). Compressores necessitam de óleo para lubrificar o contato entre partes móveis, como mancais e a folga pistão-cilindro. Nos compressores herméticos, amplamente utilizados em refrigeração doméstica, comercial e em condicionamento de ar, o óleo lubrificante entra em contato direto com o gás refrigerante. Este trabalho se concentra em um aspecto do funcionamento do compressor: o efeito das misturas de óleo e refrigerante sobre o funcionamento deste componente.

1.2 Misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante

A função do óleo lubrificante não é apenas reduzir atrito e desgaste no contato sólido-sólido (YOUBI-IDRISSI; BONJOUR, 2008), mas também vedar, isolar acusticamente, resfriar e auxiliar no estabelecimento da pressão de equalização, que é a pressão do fluido nos componentes, imediatamente antes da partida do motor elétrico do compressor (PRATA; BARBOSA JR., 2009).

No interior da carcaça do compressor, a mistura entre o óleo e o fluido refrigerante que circula por todo o sistema é inevitável, o que gera consequências tanto no compressor quanto no sistema como um todo.

No lado do sistema de refrigeração, o fluido de trabalho passa a ser não o refrigerante puro, mas uma mistura de óleo e refrigerante. O problema maior é que fluidos refrigerantes são sintetizados ou escolhidos com base nas propriedades que influenciam a capacidade de troca de calor (condutividade, calor específico, entalpia de vaporização etc), enquanto que o óleo é escolhido principalmente pela sua capacidade de lubrificação (onde a viscosidade tem maior influência). Ou seja, dependendo da concentração, essa mistura tem propriedades muito diferentes das do refrigerante, o que desvia o sistema da sua condição de projeto.

Em algumas aplicações, como na refrigeração doméstica, é prática usual supor que a concentração do óleo é muito baixa e ignorar os efeitos de mistura. Assume-se que os erros não justificam a complexidade dos cálculos e do projeto envolvendo misturas. Estudos recentes melhoraram a compreensão das propriedades de mistura e permitiram projetar sistemas mais confiáveis. Em outras aplicações, como no condicionamento de ar, a quantidade de óleo expelida pelo compressor juntamente com o gás na descarga é, de fato, mais elevada, não devendo ser desprezada.

Do lado do compressor, além da mistura alterar as características do óleo, existem alguns *fenômenos* que surgem como consequência, sendo um dos principais a *formação de espuma* (YOUBI-IDRISSI; BONJOUR, 2008).

A espuma (um agregado de bolhas envoltas em filme de líquido, com alta concentração de vapor; como mostra a Figura 1) se forma devido a uma queda brusca de pressão, que provoca a nucleação de bolhas na mistura óleo-refrigerante. De modo a controlar a capacidade de refrigeração, a maioria dos compressores trabalha em ciclos liga-desliga. Nos períodos de repouso, há uma redistribuição do gás no interior do sistema e, no compressor, a tendência de que o óleo lubrificante entre em equilíbrio com o refrigerante, formando uma mistura

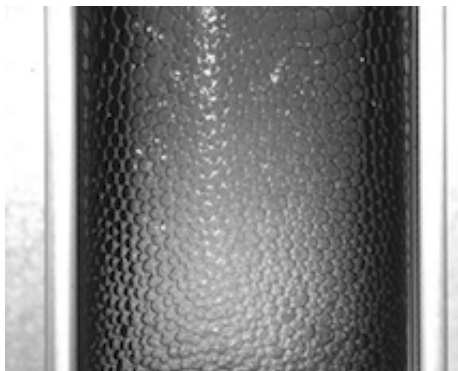


Figura 1 – Espuma de óleo e refrigerante

saturada a uma pressão intermediária, denominada pressão de equalização. Quando o compressor dá a partida, a pressão no interior da carcaça cai bruscamente (tendendo à pressão de evaporação nominal). Essa queda de pressão induz o *desprendimento* do refrigerante da mistura e a nucleação de bolhas, de maneira semelhante a uma garrafa de bebida gaseificada sendo aberta rapidamente. Sob algumas condições, a formação de bolhas é tão intensa que consegue sustentar uma camada de espuma.

O fato do refrigerante se dissolver no óleo lubrificante apresenta, contudo, algumas vantagens. Como o óleo tem pressão de vapor muito baixa (virtualmente nula), a pressão de equilíbrio da mistura é mais baixa que se houvesse apenas refrigerante, à mesma temperatura. Assim, na partida, o compressor pode trabalhar com torque mais baixo. Quando ocorre a espuma, porém, só há problemas. Ela carrega óleo, podendo deixar algumas partes sem lubrificação (e sem os efeitos benéficos citados anteriormente). Além disso, a entrada de espuma na câmara de compressão pode levar à compressão de líquido, que é um risco à confiabilidade do sistema de válvulas.

Estudos sobre o espumamento em misturas de óleo e refrigerante não são muitos (a serem tratados no Capítulo 2), deixando algumas lacunas sobre o entendimento do fenômeno que esta dissertação tenta preencher.

1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo experimental e teórico do desprendimento de refrigerante e da formação de espuma por despres-

surização em misturas óleo-refrigerante.

Uma bancada experimental foi projetada e construída para medir a taxa de desprendimento (vazão mássica) de refrigerante em função do tempo e a altura da camada de espuma formada, ambas em função da taxa de depressurização.

Misturas de óleo lubrificante POE ISO 10 com os refrigerantes R-134a e R-1234yf foram avaliadas sob condições semelhantes. Enquanto a mistura R-134a/POE ISO 10 é amplamente usada em sistemas de refrigeração doméstica, o R-1234yf é um substituto em potencial para o R-134a em virtude de suas características ambientais mais favoráveis.

1.4 Estrutura da Dissertação

No Capítulo 2 será apresentada uma revisão dos trabalhos pesquisados sobre o tema da dissertação e, ao fim, serão traçados os objetivos específicos.

O trabalho experimental é apresentado no Capítulo 3. A principal contribuição desta parte é aumentar a base de dados experimentais sobre o tema, fornecendo subsídios para a elaboração de um modelo matemático.

Foi desenvolvido um modelo matemático para prever o fenômeno, apresentado no Capítulo 4, que descreve a evolução da espuma com base nas propriedades da mistura. Esse modelo tentará determinar as principais influências do processo, e pode assim dar direções na melhoria da bancada experimental. As conclusões e recomendações para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Formação de espuma em misturas de óleo e refrigerante

São poucos os trabalhos na literatura aberta que investigaram a formação de espuma em compressores. Um deles é o de Yanagisawa e Shimizu (1986), que estudaram o espumamento em um compressor de pistão rolante comumente usado em condicionamento de ar. O compressor operava com R-22 e um óleo naftênico e estava instrumentado com termopares e transdutores de pressão, além de janelas de visualização. O volume de óleo foi de 500 cm^3 , a carga de óleo foi de 300 g e a temperatura do líquido era de 25°C . A altura da camada inicial de líquido era controlada por um reservatório ligado a um compressor com uma válvula. A descarga do compressor estava conectada a um tubo de vidro, e um sistema de medição composto por uma lâmpada e um fotossensor media quanto de luminosidade passava pelo tubo; um menor sinal do sensor indicava maior quantidade de espuma. Foi detectado que quanto maior o nível do líquido antes da partida, maior a quantidade de espuma. Experimentos num compressor modificado, sem algumas partes móveis, indicaram que a agitação natural do compressor também auxilia o espumamento. Por fim, foi também verificado que o aumento da carga de refrigerante implicava em maior formação de espuma.

Pode-se também citar o trabalho de Kim Kisun Nam e Park (2012), que analisaram experimentalmente a presença de ruído em compressores operando com R-600a e R-134a acoplados a um refrigerador comercial. Medindo o ruído e a vibração no condensador e visualizando o compressor (instrumentado com uma janela), os autores observaram que o ruído era causado pelo impacto do pistão em líquido incompressível, carregado pela espuma.

Os outros trabalhos disponíveis na literatura não utilizaram compressores, mas lidam com uma representação geométrica de sistema representado na Figura 2, dividido em *camadas*.

Essa geometria, por ser mais simples, prioriza os fenômenos envolvidos em vez da geometria do compressor. Na prática, ela é representada por uma célula cilíndrica (geralmente transparente), relativamente fácil de fabricar, na qual uma mistura é inserida e manipulada de alguma forma.

A geometria é composta por três camadas: uma camada de mis-

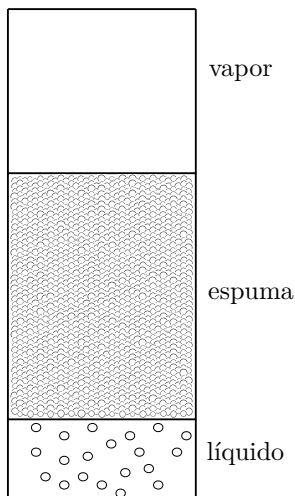


Figura 2 – Modelo básico para estudos de espuma

tura líquida, que fica na parte inferior do sistema, uma camada de vapor, no topo, e uma camada de espuma que se forma a partir de bolhas formadas na camada líquida e que libera vapor para a camada do topo (pelo colapso de bolhas). As bolhas podem ser formadas por dois mecanismos distintos: nucleação induzida pela despressurização (que causa uma supersaturação do líquido) ou pela injeção de gás, geralmente pela base.

Yanagisawa, Shimizu e Fukuta (1991) usaram uma célula cilíndrica de 122 mm de diâmetro e 350 mm de altura, equipada com uma entrada de gás na base; o objetivo do trabalho foi investigar a formação de espumas por injeção de vapor, com a possível agitação produzida por uma lâmina retangular acoplada na base. Foram testadas duas misturas diferentes, de R-22 com os óleos SUNISO 3GS e SUNISO 5GS, em temperaturas variando de 30 a 80 °C, e em frações mássicas de refrigerante de 0,51 a 0,74. Foram medidas a pressão e a altura e tempo de vida da camada de espuma. Os autores notaram que, embora a agitação produzisse mais bolhas (em relação aos experimentos apenas com injeção de gás), velocidades de agitação muito altas podiam quebrar as bolhas e provocar uma redução na camada de espuma; assim existe um ponto de ótimo da altura da camada de espuma em relação à velocidade de agitação. Observaram que em geral a camada de espuma atinge um máximo quando a mistura está saturada a uma determi-

nada temperatura. Outra conclusão foi que o comportamento referente à temperatura também exibe um ponto de ótimo, devido aos efeitos opostos de tensão interfacial e viscosidade. Quanto ao efeito isolado a viscosidade, observou-se que um maior valor aumenta o tempo de vida da espuma.

Sobre os efeitos da viscosidade e da tensão interfacial, é interesse explicar em mais detalhes, já que esse tema será abordado mais vezes ao longo desta dissertação. Quando se aumenta a temperatura de uma mistura de óleo e refrigerante (mantendo a composição fixa), a viscosidade diminui, o que tende a diminuir a altura da camada de espuma já que um fluido menos viscoso escoar mais facilmente pelos canais entre as bolhas (os *canais de Plateau*), e, como será visto mais adiante, essa drenagem é uma força motriz para o *decaimento* da espuma. Ao mesmo tempo, com uma maior temperatura diminui também a tensão interfacial, o que significa que fica mais fácil formar bolhas, tendendo a aumentar a força motriz para o *crescimento* da camada. Assim, existe esse comportamento conflitante em relação à temperatura.

Goswami et al. (1998) realizaram vários experimentos de formação de espuma por despressurização com uma série de refrigerantes e dois tipos de óleo: mineral e POE (poliol éster). Além disso, os autores mediram a viscosidade, tensões superficiais estática e dinâmica, espumabilidade (máxima altura da camada de espuma) e estabilidade da espuma (o tempo de vida da camada). Os refrigerantes testados foram R-12, R-22, R-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-143a, HFC-404A, HFC-407C e HFC-410A, e os óleos foram dois minerais (ISO 32 e ISO 68) e um poliol éster (ISO 68), formando um total de doze combinações (nem todos os refrigerantes foram testados com todos os óleos). Primeiramente, foram medidas a viscosidade e a tensão interfacial dos óleos puros, que não foram fornecidas pelo fabricante. Foram medidas também as propriedades de superfície das misturas, por meio do método de placa de Wilhelmy para medir a tensão interfacial estática e o método da máxima pressão de bolha para medir a tensão interfacial dinâmica. O espumamento propriamente dito foi produzido das duas formas mais comuns: por injeção de gás, para os refrigerantes CFC e HCFC com óleos minerais, e por despressurização, para os refrigerante HFC com óleo éster. Nos testes por injeção, em um tubo de 40 polegadas (1016 mm) de altura e 38 mm de diâmetro interno, os autores mediram a altura da espuma ao longo do tempo (medindo também portanto o tempo de vida) para três níveis de vazão do gás. Observou-se que não existe uma relação direta entre a vazão e a altura, mas sim uma vazão ótima, como já tinham apontado Yanagisawa, Shimizu e Fukuta (1991). Testes iniciais realizados em condições ambientes reve-

laram que as misturas de HFC e POE não produziam espuma nesse nível de pressão, sendo necessário, portanto, um aparato pressurizado para medir o fenômeno. Para tal, foi usado um tubo de vidro de 16 polegadas (406,4 mm) de comprimento e 1 polegada (25,4 mm) de diâmetro externo conectado a uma linha de carga e descarga. Refrigerante é inserido numa célula contendo óleo puro até que a pressão desejada seja alcançada. Uma válvula então é aberta permitindo o fluxo de vapor até o tanque de descarga. Foi observado que R-134a é o refrigerante HFC (entre os testados) que mais produziu espuma (para testes nas mesmas condições). A máxima altura da espuma e o tempo de vida foram registrados para diferentes composições e quedas de pressão. Registrando as massas da célula de teste antes e depois do experimento, os autores puderam determinar também as taxas de desprendimento do refrigerante. Os autores fizeram ainda testes segundo a norma da *ASTM Standard Test Method for Foaming Characteristics of Lubricating Oils*, que tem um princípio semelhante ao da aeração, para testes as misturas de refrigerantes HFC/POE, mas foi confirmado que essas misturas não produziam espuma à pressão ambiente. Como parte do estudo, os autores também conduziram experimentos de absorção, medindo a massa de uma célula inicialmente contendo óleo à medida que refrigerante é inserido, em diferentes temperaturas e níveis de pressão. Como conclusão geral, observou-se que o parâmetro que mais influencia a formação de espuma é a tensão interfacial dinâmica (quanto menor seu valor maior o espumamento), e que misturas de HFC/POE tendem a produzir muito menos espuma que outras misturas.

Becerra (2003) publicou uma tese sobre simulação transiente de compressores herméticos, que inclui um capítulo sobre formação de espumas. A autora testou uma mistura de R-134a e óleo RL 10 H (um óleo comercial do tipo POE ISO 10) em um cilindro de vidro de 400 mm de altura e 37,6 mm de diâmetro interno, com frações mássicas iniciais de refrigerante na faixa de 0,34 a 0,49 e temperaturas em torno de 25 °C, submetidas a despressurização por abertura de uma válvula. Foram medidos, ao longo do tempo, pressão, temperatura e altura. A autora testou também a influência da abertura da válvula. Para comparar com dados experimentais, adaptou-se o modelo de Jeelani, Fidi e Hartland (1990) com o uso de hipóteses simplificativas específicas às características de misturas de óleo e refrigerante. Observou-se uma inadequação dos resultados experimentais e numéricos, o que motivou uma modificação do modelo original com uma proposta de função da taxa de coalescência (o fenômeno segundo o qual duas bolhas se unem, devido ao rompimento do filme de líquido entre elas). A principal conclusão é que a variável de maior influência do processo é a concentração

inicial de refrigerante, cujo aumento gera espuma que atingem maiores alturas e duram mais.

Fukuta et al. (2005) estudaram o processo de absorção e desprendimento em misturas de isobutano (R-600a) com alguns tipos de óleo. Nos experimentos de absorção, um cilindro de vidro de 36,6 mm de diâmetro, carregado com óleo, foi conectado a um reservatório de refrigerante por meio de válvulas. Termopares e um transdutor de pressão registraram a temperatura e a pressão no cilindro de teste, respectivamente, e um medidor de nível registrou quanto de refrigerante saiu do cilindro de carga. Os óleos testados foram do tipo mineral ISO 8 (parafínico), ISO 22 (parafínico) e ISO 10 (naftênico). As temperaturas iniciais do óleo foram de 15 a 30 °C, com fração mássica de refrigerante na saturação de 0,25 a 0,40. A altura do óleo ficou entre 11 e 55 mm. Foi observado que, pelo fato do isobutano líquido ser menos denso que os óleos, o processo de absorção é controlado pela difusão. Os autores notaram também que o aumento de temperatura e a diminuição da viscosidade aumentaram a massa absorvida, para o mesmo tipo de óleo. Concluiu-se também que o isobutano foi mais facilmente absorvido por óleo mineral naftênico que por óleo mineral parafínico. Os autores então conceberam um modelo simples de difusão unidimensional que se correlacionou bem com os resultados experimentais, e estipularam que uma relação $\frac{D\mu}{T}$ (onde D é a difusividade mássica do refrigerante na mistura líquida, μ é a viscosidade e T a temperatura) é constante para as misturas, o que permite calcular a difusividade em diferentes temperaturas (conhecendo-se uma forma funcional para a viscosidade em função da temperatura).

Para os testes de desprendimento (onde a abertura de uma válvula liberava refrigerante para a atmosfera), Fukuta et al. (2005) observaram que o fenômeno ocorreu lentamente no início, e por convecção, até que em um certo instante houve formação de bolhas em uma ranhura de O-ring com conseqüente formação de espuma. O perfil de temperatura foi medido ao longo do tempo e um modelo baseado na variação de temperatura devido apenas ao calor latente de vaporização foi proposto, que se ajustou bem aos instantes iniciais. Foi também mostrado que o desprendimento ocorreu pela supersaturação da mistura. Uma análise paramétrica revelou que alguns parâmetros intensificavam o desprendimento, como a alta taxa de depressurização, a alta concentração inicial, uma baixa viscosidade, um alto valor de altura inicial e uma alta densidade do óleo.

Em um trabalho de âmbito mais geral, Youbi-Idrissi e Bonjour (2008) fizeram uma revisão crítica de pesquisas sobre misturas, com foco nos efeitos sobre o sistema e na modelagem de propriedades ter-

modinâmicas. Quanto ao compressor, os autores citam que os principais fenômenos que afetam o funcionamento deste componente são o espumamento e o OCR (*oil circulation ratio*), que é a fração em massa de óleo presente na vazão produzida pelo compressor. Também falam que nos tubos a preocupação é com o escoamento vertical da mistura, já que a retenção de óleo pode prejudicar o escoamento de refrigerante. O evaporador geralmente é o componente mais afetado, devido aos efeitos sobre a temperatura de bolha e à viscosidade dinâmica; por ser mais viscoso e praticamente não evaporar, o óleo fica acumulado no trocador de calor. Todos esses efeitos combinados afetam o desempenho do sistema e, em geral, o COP cai com o aumento do OCR. Os autores apresentam então os métodos de medição experimental de solubilidade e os modelos usados. Discutem os principais trabalhos experimentais e teóricos no estudo de processos de difusão e absorção, importantes para o funcionamento dinâmico do sistema. Também apresentam métodos de determinação de entalpia de misturas, importantes nos balanços energéticos.

Em um trabalho anterior, o presente autor (FORTKAMP, 2011) se concentrou em experimentos de formação de espuma em misturas de R-134a e óleo POE ISO 10. A geometria da célula era fixa, sendo um cilindro de vidro de 40 mm de diâmetro interno e 410 mm de altura, e foi variada a concentração inicial de refrigerante (por meio da variação das massas de ambos os fluidos) à temperatura de 25 °C. Problemas na construção da bancada impediram testes com temperaturas mais altas. Foram medidas a pressão, a vazão mássica de saída do refrigerante e a altura da camada de espuma. Foi observado que mesmo com a despressurização não houve nucleação de bolhas na superfície lisa do vidro, sendo necessária a presença de sítios de nucleação (na forma de pequenas peças metálicas) e a agitação manual da célula, de difícil controle. Com essas condições, observou-se que a formação de espuma é um fenômeno muitas vezes violento e que não ocorre em baixas concentrações.

2.2 Propriedades de misturas de óleo e refrigerante

Trabalhos sobre propriedades físicas de misturas óleo-refrigerante e como estas afetam o funcionamento de sistemas de refrigeração são numerosos. Desta forma, são revisados aqui apenas os que mais se relacionam a este trabalho.

Grebner e Crawford (1992) estudaram o equilíbrio termodinâmico de misturas de R-134a/POE, R-134a/PAG (polialquilenol glicol), R-12/OMP (óleo mineral parafínico) e R-12/OMN (óleo mineral naf-

tênico), medindo temperatura, pressão de vapor e volume de líquido para misturas saturadas em diferentes concentrações. Foi empregado um aparato experimental que consistia em um vaso de pressão de aço inoxidável (diâmetro interno 3,826 polegadas (97,18 mm)) e um sistema de circulação de fluido. A pressão foi medida com um transdutor capacitivo, a temperatura com um sensor do tipo RTD e o volume com uma escala na parte visível, de vidro, do vaso de pressão. A concentração foi determinada sabendo-se as massas dos fluidos antes de serem inseridos na bancada. Os autores validaram o procedimento experimental comparando dados empíricos dos refrigerantes puros com dados do EES (*Engineering Equation Solver*). O erro na medição da pressão de vapor ficou na faixa de 1% para R-12 e 1,2% para R-134a. As quatro misturas foram testadas na faixa de -50°F ($-45,6^{\circ}\text{C}$) a 250°F ($121,1^{\circ}\text{C}$) e frações mássicas de refrigerante na faixa de 1,6% e 86%, além do refrigerante puro. Os autores compararam os dados com a Lei de Raoult e com o modelo de Flory-Huggins, chegando a um erro máximo de 20% para concentrações baixas de refrigerante com o modelo de Flory-Huggins. Para concentrações altas, ambos os modelos produziram erros de cerca de 5%. A lei de Raoult mostrou-se especialmente inadequada para misturas R-134a/PAG. Os autores também desenvolveram relações empíricas, usando polinômios, e chegaram a um erro máximo de 20% em toda a faixa de medição.

Marcelino Neto e Barbosa (2008) determinaram experimentalmente a solubilidade, viscosidade dinâmica e densidade de uma mistura de R-600a e POE ISO 7 (um poliálcool éster), na faixa de temperatura de 10 a 60°C . A célula de teste consistia num cilindro de alumínio com diâmetro interno de 115 mm. Os autores mediram temperatura com termopares do tipo T e a pressão com transdutores de pressão absoluta. A viscosidade foi medida com um viscosímetro de pistão oscilante, a densidade com um medidor de fluxo de massa e a solubilidade com uma análise gravimétrica de uma amostra da mistura. A bancada foi validada com os fluidos puros, com dados do óleo fornecidos pelo fabricante e dados do refrigerante obtidos do software REFPROP. Os dados de solubilidade foram correlacionados por meio das abordagens γ - ϕ e ϕ - ϕ . Na primeira, os modelos de coeficiente de atividade de Heil-Prausnitz e Flory-Huggins foram usados para determinar as fugacidades dos componentes na fase líquida, gerando erros RMS de 0,77% e 0,66% para os dois métodos, respectivamente. Na segunda abordagem, a equação de Peng-Robinson foi aplicada no cálculo dos coeficientes de atividade em ambas as fases, gerando desvios de 1,12%. A densidade do líquido foi calculada com a equação de estado de Peng-Robinson com correção por translação de volume (erro de 0,26%) e com uma expansão de primeira

ordem de Redlich-Kister do volume molar, a qual apresentou desvio de 0,24 %. A viscosidade foi calculada com os modelos de Grunberg-Nissan (erro de 1,84 %) e Katti-Chaudhry (erro de 2 %).

Em um trabalho similar, Marcelino Neto e Barbosa (2010) fizeram experimentos para determinar a solubilidade, viscosidade dinâmica e densidade líquida de uma mistura de R-600a e LAB ISO 5 (um óleo alquil benzeno linear). O aparato experimental consistiu em uma célula cilíndrica na qual foram medidas a temperatura (com termopares do tipo T) e a pressão (com um transdutor de pressão absoluta). Uma bomba fazia circular o fluido por um circuito acoplado, e um transdutor de vazão mássica (do tipo Coriolis) media a densidade do líquido. Um viscosímetro de pistão oscilante foi usado para determinar a viscosidade, e a solubilidade foi medida através de análise gravimétrica de uma amostra retirada. A faixa de temperaturas foi de 23 a 80 °C (nominal) A solubilidade foi modelada usando as fugacidades calculadas pela equação de Peng-Robinson, com erro RMS de 1,75 %, usando apenas um parâmetro de interação binária. A densidade foi calculada também usando a equação de Peng-Robinson, aplicando uma correção de volume (com dois coeficientes), obtendo-se erro RMS de 0,18 %. A viscosidade foi calculada usando o modelo de Eyring com a relação de Macías-Salinas para a energia em excesso, com erro RMS de 1,19 %.

Marcelino Neto e Barbosa Jr. (2013) propuseram um método de cálculo de propriedades (entalpia, energia interna e entropia) de misturas baseado na teoria de funções residuais acoplada com a equação de estado de Peng-Robinson, como alternativa a relações empíricas. Devido à ausência de dados experimentais para essas propriedades, os autores não puderam validar o modelo, mas conseguiram construir diagramas de pressão-entalpia, pressão-volume e temperatura-entropia para diferentes concentrações de misturas de R-600a/LAB ISO 5 e R-600a/POE ISO 7, sendo que as misturas foram escolhidos devido à disponibilidade de dados para o equilíbrio de fases (retirados de Marcelino Neto e Barbosa (2010) e Marcelino Neto e Barbosa (2008)).

Marcelino Neto, França e Barbosa Jr. (2014) investigaram a absorção de R-1234yf em óleo POE ISO VG 10. Como o equilíbrio termodinâmico é uma condição de contorno para os modelos de absorção, os autores estudaram também o equilíbrio de fases dessa mistura, de grande interesse ao presente trabalho. Além disso, para comparação, foram realizados experimentos com R-134a e o mesmo óleo. Para os experimentos em equilíbrio, foi utilizada uma célula PVT de aço inox AISI 316L de 230 mm de comprimento e 17 mm de diâmetro interno. A célula ficava imersa em água de temperatura controlada por um banho e medida com um RTD Pt-100. Uma certa massa de refrigerante

era posta na célula, que era então conectada a uma bomba de seringa. Esta introduzia uma quantidade conhecida de óleo (permitindo calcular a composição), e, após ser atingido o equilíbrio térmico, pressurizava a mistura até a fase de líquido comprimido. A célula possuía uma janela de safira para visualização e tinha a sua pressão medida com um transdutor de pressão absoluta. Gradualmente, a pressão era diminuída (com a ajuda da bomba), até que uma bolha de vapor fosse visualizada; nesse ponto, o ponto de bolha, a pressão e a temperatura eram registradas. Com essa mesma composição, a temperatura era variada (na faixa de 13 a 80 °C, em 8 pontos), e mudava-se a composição, repetindo-se o procedimento. As curvas de pressão de ponto de bolha para os dois refrigerantes foram similares, como esperado, mas concluiu-se que o R-1234yf é mais solúvel no óleo POE ISO VG 10 que o R-134a. A equação de estado de Peng-Robinson foi usada para modelar o equilíbrio de fases, com um único parâmetro de interação binária, com desvios absolutos médios de 3,53 % para a mistura de R-1234yf/POE ISO VG 10 e 3,79 % para a mistura de R-134a/POE ISO VG 10.

2.3 Mudança de fase e desprendimento

Um ponto importante no estudo de formação de espuma é entender os mecanismos pelos quais o refrigerante presente na mistura muda de fase formando bolhas. O presente trabalho envolve a nucleação (cavitação) em um sistema inicialmente em repouso, que é despressurizado. Esta situação é pouco abordada na literatura, sendo os trabalhos sobre escoamentos em dutos mais numerosos.

Katz e Blander (1973) desenvolveram uma teoria de nucleação considerando a fase vapor um gás real. Os autores definem o trabalho necessário para uma quantidade determinada de moléculas mudar de fase, desenvolvem relações termodinâmicas de equilíbrio para aplicar a essa relação, e chegam a expressões para a taxa de nucleação. Comparando as relações com expressões usando modelos simples, observaram que o efeito de condensação dos gases a alta pressão é significativo, e deve ser levado em conta; outro efeito, o do desvio da idealidade em função da pressão, não é muito significativo. Também foi mostrado que é relativamente fácil incluir efeitos de não idealidade em modelos de nucleação.

Kocamustafaogullari e Ishii (1983) desenvolveram um modelo para a densidade do número de bolhas em um escoamento bifásico. Para contornar o problema da distribuição de raio da bolha, desconhecida, os autores propuseram variáveis médias com base em distribuições estatísticas dos parâmetros. Os autores formulam então uma equação

de transporte para o número de bolhas e modelam os termos individuais de nucleação e colapso de bolhas. Afirmam também que o termo de nucleação na parede é o mais importante. Assim, desenvolvem relações para a determinação dos sítios de nucleação, com base em relações empíricas para a ebulição e comparam o modelo com dados experimentais para água.

Peterson, Grewal e El-Wakil (1984) investigaram a mudança de fase em líquidos submetidos a despressurização, concentrando-se nas diferenças causadas pelas magnitudes da queda de pressão. Os autores distinguem entre a evaporação, causado por uma pequena queda de pressão e o *flashing*, causado por uma grande queda de pressão. Os autores executaram dois conjuntos de experimentos com refrigerante Freon-11, um projetado para estudar o campo de temperaturas e outro para estudar as vazões mássicas devidas à evaporação. Para os experimentos de temperatura, foi usado um interferômetro de Mach-Zender para determinar as temperaturas no líquido pelo padrão das franjas. A célula de testes consistia em um cilindro de alumínio conectado a um tanque maior por um diafragma, que era cortado no momento da despressurização. Cuidado foi tomado para inibir ao máximo a formação de bolhas, já que esse não é o objetivo do estudo. Um termopar foi inserido na fase líquida e dois transdutores de pressão ficaram na fase vapor. Devido às dificuldades em se medir a vazão mássica devida à evaporação nessa instalação, um segundo aparato experimental foi montado para esse fim, onde uma célula de vidro foi posicionada em um banho e conectada a um reservatório de volume muito maior por meio de uma válvula. Termopares e um transdutor de pressão serviram de instrumentação. A massa total evaporada foi determinada medindo a massa da célula em vários instantes de tempo, sempre partindo de uma mesma condição inicial. Variando-se a pressão inicial, observou-se que sob grandes quedas de pressão acontece o fenômeno de *flashing*, violento, e que gera grandes vazões mássicas. Posteriormente, a evaporação lenta domina o processo. Foi proposta uma relação linear entre a massa total evaporada e a queda de pressão. Os autores compararam essa relação com predições teóricas da teoria de evaporação e definiram um fator de *flashing* como a razão das massas evaporadas por *flashing* e por evaporação, chegando a uma relação que depende da queda de pressão e da temperatura inicial.

Riznic (1989) propôs um modelo para determinar a densidade de bolhas num líquido submetido a despressurização. O autor parte da equação tridimensional de transporte de bolhas em um duto e define variáveis médias, ponderadas na área, a fim de reduzir o número de dimensões. Modelos foram propostos para os termos de geração, nomea-

damente os termos de nucleação homogênea, heterogênea e nas paredes e de coalescimento. O modelo foi comparado com dados experimentais de outras fontes, tendo revelado resultados satisfatórios.

Deligiannis e Cleaver (1990) investigaram os estágios iniciais de depressurização de um vaso, onde a nucleação cria fortes condições de desequilíbrio entre as fases. Equações de transporte para ambas as fases e para o número de bolhas foram combinadas com modelos empíricos para transferência de calor para criar um modelo geral. O modelo foi comparado com dados experimentais de outras fontes, e notaram que a inclusão dos efeitos de nucleação melhorou bastante a concordância com modelos numéricos. Entretanto, os autores reconheceram que a concordância depende muito de um fator Φ , comumente chamado de *fator de nucleação heterogênea* (relacionado à fração da superfície das bolhas expostas ao líquido), o que indica a necessidade de estudos especializados.

Deligiannis e Cleaver (1992) compararam diversos métodos para a determinação do parâmetro Φ indicado em Deligiannis e Cleaver (1990). Muitos trabalhos usam fatores empíricos não justificados, o que acaba limitando a validade do modelo. Os autores então buscam propor um método de determinação desse parâmetro, relacionando as variações de volume do líquido e do vapor no instante da nucleação e aplicando algumas hipóteses. O modelo foi aplicado a dados experimentais de outros autores e mostraram, com análise estatística, que esse fator pode ser modelado como função apenas da temperatura do líquido e da temperatura crítica, sugerindo uma nova frente de trabalho.

Em um outro trabalho, Deligiannis e Cleaver (1993) analisaram o efeito que bolhas próximas têm sobre a nucleação de novas bolhas, já que muitos modelos pressupõem que uma bolha é nucleada isoladamente em um meio líquido. O principal efeito é a oscilação de pressão causada pelo crescimento de bolhas vizinhas. Os autores combinam as relações para nucleação e crescimento de bolhas em um meio líquido e chegam a um termo de correção de superaquecimento. Usando dados experimentais de outros trabalhos, mostraram que o efeito dessa parcela é significativo, e com base em relações empíricas chegam a estimativas dessa correção.

Saury, Harmand e Siroux (2002) estudaram o problema conhecido como *flashing* de água por meio de um aparato experimental que consistia de um tanque cilíndrico de aço com uma janela para visualização. O cilindro de teste foi conectado a um tanque em vácuo por meio de uma válvula solenóide. Termopares e um transdutor de pressão mediam valores de temperatura e de pressão, respectivamente. Um aquecedor de resistência elétrica foi usado para aquecer a célula. Os

testes foram conduzidos com uma altura inicial de coluna de água de 15 mm, temperaturas iniciais variando de 30 a 75 °C e pressões iniciais variando de 0,05 a 0,2 bar. O procedimento experimental consistia em carregar o sistema com água, aquecer o sistema até a temperatura desejada e então abrir a válvula para promover a rápida despressurização, que é característica do *flashing*. A vazão mássica de evaporação foi calculada por meio de um balanço térmico, supondo conhecidos o calor específico e a entalpia de vaporização. O processo também foi filmado e foi calculada a massa evaporada ao longo do tempo. Os autores chegaram a uma relação linear entre a massa total evaporada e o grau inicial de superaquecimento, relação essa que pode ser derivada analiticamente. Também mostraram que a taxa instantânea de evaporação não é muito dependente do superaquecimento.

Em outro trabalho, Saury, Harmand e Siroux (2005) investigaram a influência da altura inicial de líquido e da taxa de despressurização. O aparato experimental foi bastante similar ao do trabalho anterior (SAURY; HARMAND; SIROUX, 2002), consistindo de um cilindro de testes conectado a um reservatório maior em vácuo e instrumentado com termopares e um transdutor de pressão. A quantidade de massa evaporada foi determinada por um balanço de energia. Filmagens confirmam que o fenômeno de *flashing* é realmente bastante violento. Os experimentos variavam a temperatura inicial de 45 a 85 °C, a pressão inicial (do tanque de vácuo) de 0,05 a 0,15 bar e a altura inicial da coluna de água de 25 a 250 mm. Foi observado que a massa total evaporada aumenta com a altura inicial. Uma taxa de despressurização maior acelerou o retorno da água a um novo estado de equilíbrio (diminuindo o tempo de *flashing*), mas não influenciou muito a quantidade total de água evaporada. Os autores também fizeram uma análise dimensional do problema e propuseram correlações para determinar a massa total evaporada.

2.4 Espumas

Espumas são também estudadas fora da área de refrigeração (especialmente na área de Engenharia Química), mas muitos desses trabalhos contém informações relevantes para a presente dissertação. Quase todos os trabalhos faz uso da geometria da Figura 2.

Desai e Kumar (1982) analisaram o problema do escoamento nos canais de Plateau (canais formados entre as bolhas). Os autores utilizaram uma coluna de vidro de 60 cm de altura e 5 cm de diâmetro, com marcações em determinadas alturas (para medir a altura da camada de espuma) e um papel graduado para determinar o tamanho da bolha. A

mistura usada para produzir espuma foi ar e dióxido de carbono e uma seleção de surfactantes, e um corante vermelho foi injetado com uma seringa nos canais. Medindo o tempo que o corante leva para percorrer as marcas na célula, foi possível estimar (com mais algumas considerações estatísticas) a velocidade do escoamento. No modelo, foram consideradas três geometrias para a seção do canal de Plateau: um triângulo, um círculo, e um seção produzida por três círculos quando encontram os filmes (como três linhas elásticas deformadas por círculos), como mostrado na Figura 3.

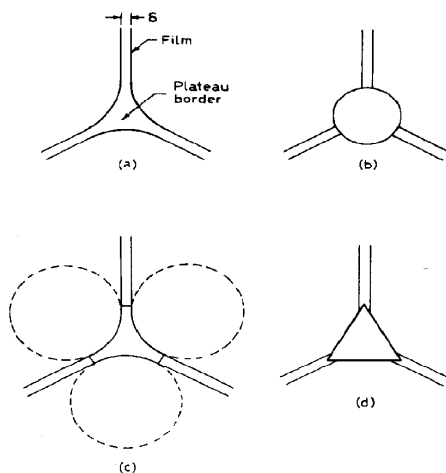


Figura 3 – Geometrias idealizadas para os canais de Plateau; a parte (a) mostra a geometria real; (b) mostra uma geometria idealizada de um círculo; (c) representa cilindros encontrando os filmes; e (d) é um triângulo idealizado (retirado de Desai e Kumar (1982))

Todas as geometrias subestimam bastante as velocidades observadas (o valor numérico foi até 15 vezes menor), o que sugere uma alteração fundamental do modelo. Para essa análise mais aprofundada, foi usada seção triangular por ser de fácil modelagem. A alteração fundamental foi que a parede dos canais, por ser uma interface líquido-vapor, não é estática, e portanto apresenta viscosidade finita. Assim, as equações de Navier-Stokes, simplificadas, foram aplicadas com essa condição de contorno nas paredes (a condição de não-deslizamento não é válida). Com essa condição, a solução das equações de escoamento exige uma aproximação por séries de Fourier. O sistema foi então so-

lucionado numericamente, para vários valores da razão de viscosidades (entre o fluido e a superfície). Foi descoberto que essa hipótese aumenta em muito a confiabilidade dos resultados numéricos, e que a necessidade de mais termos na série aumenta conforme a viscosidade da superfície diminui.

Narsimham e Ruckenstein (1986) estudaram o efeito de uma distribuição para os valores do raio da bolha ao longo da camada de espuma, ao contrário da hipótese usual de raio constante e uniforme. A distribuição de tamanhos de bolhas é importante porque as espessuras dos filmes que formam os canais de Plateau se tornam não uniformes, o que afeta as equações de drenagem. Os autores também levaram em conta outros fenômenos geralmente ignorados, como a difusão de gás entre bolhas e a ruptura de filmes. Os autores então desenvolveram um modelo baseado nas equações de conservação, sempre em termos de uma função de densidade de probabilidade para o raio das bolhas em uma determinada posição axial. O que permite calcular essa função é a distribuição de bolhas que são injetadas no líquido, que é suposta. Foram feitas então simulações para calcular o fator de enriquecimento (razão entre a concentração de surfactante no topo da camada de espuma e na entrada), e perfis para a fração de vazio e a densidade de bolhas em função de propriedades da mistura e dos coeficientes da distribuição de tamanho de bolha na entrada. Conclui-se que os resultados se afastam muito da hipótese de raio constante à medida que a distribuição de raio de bolha na entrada fica mais ampla. Os efeitos combinados das propriedades termofísicas e da velocidade superficial do gás também são discutidos.

Jeelani, Fidi e Hartland (1990) estudaram a formação de espuma em soluções aquosas supersaturadas de dióxido de carbono e propuseram um modelo para descrever a variação da altura da camada de espuma. O modelo consiste em balanços volumétricos para ambas as fases nas três camadas características do problema. Foi usado um perfil exponencial para o volume acumulado que sai do sistema. Foram utilizados modelos de outros trabalhos para a coalescência de bolhas e uma evolução exponencial para o diâmetro das bolhas (suposto uniforme em todo o sistema). Os autores simplificaram o modelo para o decaimento da espuma, quando não há mais desprendimento do soluto na camada de líquido e onde alguns termos desaparecem. Os autores construíram um aparato experimental consistindo de uma coluna de vidro de 500 mm de comprimento e 49 mm de diâmetro com um sistema para alimentação de gás e posterior recolha do gás desprendido. A mistura usada é uma solução de água destilada com 100 ppm de surfactante Marlophene-89 com dióxido de carbono. Os testes foram

filmados para permitir o registro das alturas e do diâmetro das bolhas. Uma balança no tanque de descarga registrou a quantidade de gás desprendido. Amostras são coletadas periodicamente para medição de concentração. Testes foram feitos com pressão inicial de 2 e 3 bar. Os resultados mostraram que os perfis exponenciais adotados se adequaram bem ao comportamento real dos sistemas. Para ambas as pressões iniciais, os autores mostram a evolução do diâmetro médio das bolhas, do volume cumulativo desprendido, da altura da camada de espuma e da concentração. Foi observado que, nas condições desse trabalho, a pressão inicial tem pouca influência no comportamento da camada de espuma.

Bhakta e Ruckenstein (1997b) modelaram o problema da drenagem e coalescência em espuma, incluindo os efeitos da distribuição do tamanho de bolhas (em vez de supor que as bolhas eram uniformes, como em Jeelani, Fidi e Hartland (1990)). O modelo consistiu no escoamento do líquido (uma mistura) pelos canais de Plateau, supondo uma geometria triangular. Esse modelo foi então incorporado a um modelo diferencial para a espuma como um todo, com uma distribuição aleatória para a orientação dos canais e para a espessura dos filmes. Esse modelo consegue então calcular a espessura variável dos filmes (há um transporte de massa entre os filmes e o fluido escoando), permitindo determinar quando os filmes vão romper e as bolhas vão coalescer. O resultado foi um sistema de equações que descreve o comportamento de espumas de maneira geral. Os autores simularam numericamente o problema e determinaram a influência de alguns parâmetros, como a difusividade mássica da mistura e a concentração do soluto.

Pilon, Fedorov e Viskanta (2001) modelaram o regime permanente de espumas pneumáticas (formadas pela injeção de gás numa camada de líquido). O regime permanente ocorre quando o suprimento de bolhas do líquido para a espuma é compensado pelo colapso de bolhas no topo da camada de espuma. O objetivo do modelo foi determinar a espessura da camada como função das propriedades do sistema. Primeiramente, os autores fazem uma revisão dos modelos disponíveis. Um dos modelos mais completos é de Bhakta e Ruckenstein (1997a), baseado em equações de conservação. Porém, sua implementação numérica é complicada, muito sensível a condições iniciais e apresenta resultados muitas vezes insatisfatórios. Os autores então fazem uma análise dimensional desse modelo, obtendo os parâmetros adimensionais característicos e propondo uma lei de potência entre eles. Correlacionando com uma coleção de 120 pontos disponíveis na literatura, os autores ajustaram coeficientes dessa lei de potência. Com esses valores, concluiu-se que a altura (em regime permanente) da camada de

espuma cresce linearmente com a diferença entre a velocidade superficial do gás sendo injetado e a velocidade mínima do gás (para produzir espuma). Também é observado que a viscosidade diminui a drenagem (aumentando a espessura) e a densidade tem o efeito oposto. Uma das limitações do modelo, porém, é quanto ao efeito da tensão interfacial; um aumento na tensão interfacial diminui a espessura, ao contrário do que o modelo prediz por não levar em conta o efeito que a tensão interfacial tem no raio da bolha. O erro máximo para a altura foi de 35 %, e esse valor alto é devido às incertezas de se calcular propriedades termo-físicas em alguns pontos experimentais (onde elas não foram medidas). Outra fonte potencial de erros é a hipótese de que todas as bolhas têm o mesmo diâmetro, o que não é verdade em muitos dos trabalhos revisados aqui. Numa análise mais aprofundada do modelo, observou-se que o aumento da temperatura tende a diminuir a espessura da camada de espuma (principalmente devido ao efeito sobre a viscosidade). Também foram analisados outros parâmetros, como a altura inicial da camada de líquido e o tipo de gás presente nas bolhas.

Em um trabalho seguinte, Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) modelaram o *transiente* de formação de espumas pneumáticas, desde o começo da injeção de gás até a camada de espuma atingir o regime permanente. A necessidade desse estudo é visível, considerando que muitos estudos se preocupam ou com o modelo de regime permanente, ou com o decaimento de espumas, e muitas das hipóteses comumente adotadas nesses trabalhos não são válidas para o estágio inicial. O modelo se baseia na equação de conservação de massa e em modelos para o escoamento nos canais de Plateau disponíveis na literatura. É adotado um perfil parabólico para a porosidade (razão entre volume de gás e volume de espuma) e são analisadas três hipóteses para a porosidade no topo da camada de espuma: um valor constante, um crescimento exponencial e um valor resultado da solução por séries da equação de drenagem. Os autores então comparam as três versões do modelo com dados experimentais de Jeelani, Fidi e Hartland (1990), para valores baixos de velocidades superficiais, e os resultados são muito bons, incluindo para o modelo mais simples, de porosidade constante. Para maiores velocidades de injeção, porém, o modelo falha em prever os dados experimentais, porque algumas hipóteses fundamentais (notadamente a hipótese de que as bolhas não colapsam no topo da camada no transiente inicial) deixam de ser verdadeiras. A hipótese de a difusão entre bolhas ser muito pequena também não é verdadeira para misturas em que o gás é altamente solúvel. Isto sugere que mais dados experimentais e uma modelagem mais detalhada são necessárias. Mesmo com essas limitações, a observação de que a hipótese de porosidade cons-

tante é aceitável e a capacidade de modelar a espuma no transiente inicial pode ajudar no desenvolvimento de modelos mais completos.

Ambulgekar, Dedhia e Pandit (2004) estudaram o efeito de vibrações ultrassônicas na drenagem de espuma estáticas, visando aplicações químicas em que é desejável retirar a espuma formada. Numa abordagem diferente dos demais trabalhos, os autores desenvolveram um modelo para drenagem que faz uma analogia com meios porosos. O aparato experimental consistia de uma coluna de acrílico de 25,4 mm de diâmetro interno, montada sobre um banho termostático (ao qual era acoplado um gerador ultrassônico) e instrumentada com um micro-manômetro (para medir a pressão hidrostática da coluna de espuma e com isso estimar a fração volumétrica de líquido). Um surfactante era acrescentado à água para gerar espuma através da injeção de ar, e os parâmetros do experimento eram a concentração do surfactante e a vazão de ar. No modelo, os autores consideraram escoamento do líquido pelos canais de Plateau como o escoamento por um agrupamento de esferas deformáveis (representando as bolhas). Do balanço de forças viscosas e gravitacionais resultou uma expressão para a fração volumétrica de líquido na espuma, que era a variável de interesse para o problemas dos autores. A análise mostrou que o modelo tem um parâmetro importante, $d_B \phi_v$, onde d_B é o diâmetro da bolha e ϕ_v é um fator volumétrico de forma (razão entre área superficial de uma bolha esférica e de uma bolha poliédrica de mesmo volume). Esse parâmetro muda com o tempo, indicando que as bolhas mudam de tamanho e forma ao longo à medida que líquido vai sendo drenado (ou seja, quando a espuma fica mais “seca”). Usando esse parâmetro como fator de ajuste, o modelo pode ser validado com os experimentos, mesmo com a presença de vibrações (que não foram consideradas no desenvolvimento teórico).

2.5 Fechamento

Após a revisão dos trabalhos desenvolvidos em assuntos relacionados a esta dissertação, é importante tirar algumas conclusões e verificar as contribuições da pesquisa para o estado da arte.

É nítido que os dados experimentais para desprendimento e formação de espumas em misturas de óleo e refrigerante são escassos. Yanagisawa, Shimizu e Fukuta (1991) testaram R-22 com dois tipos de óleos, mas não conceberam nenhum tipo de modelo, usando apenas correlações empíricas. Goswami et al. (1998) testaram várias misturas, mas não desenvolveram modelo e não controlaram a temperatura. Fukuta et al. (2005) testaram isobutano e óleos compatíveis, mas se preocuparam mais com o desprendimento do que com a caracterização

da camada de espuma. Becerra (2003) gerou alguns dados de R-134a e POE ISO 10, mas em apenas uma temperatura e em concentrações baixas e médias de refrigerante, e apenas propôs uma alteração em um modelo quando viu que o modelo usado originalmente não se adequava aos resultados.

O Tabela 1 resume essa comparação; a abreviação “Exp.” corresponde a “Experimento”, indicando se o autor realizou trabalho experimental ou não.

Tabela 1 – Comparação entre os trabalhos sobre desprendimento e espumamento em misturas de óleo e refrigerante

Trabalho	Espuma?	Exp.?	Modelo?	Misturas testadas	Variou temperatura?
Yanagisawa, Shimizu e Fukuta (1991)	Sim	Sim	Não	2	Sim
Fukuta et al. (2005)	Não	Sim	Não	3	Sim
Goswami et al. (1998)	Sim	Sim	Não	12	Não
Becerra (2003)	Sim	Sim	Sim	1	Não

Assim, são objetivos específicos desta Dissertação:

1. Realizar experimentos em mais de uma mistura de óleo e refrigerante;
2. Realizar experimentos em mais de um nível de temperatura, e em diferentes concentrações;
3. Conceber um modelo matemático para descrever o comportamento de espumas formadas pelo desprendimento de refrigerante.

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

Um dos objetivos desta dissertação é produzir uma base de dados experimentais para desprendimento de refrigerante e formação de espuma em misturas de óleo lubrificante e refrigerante, varrendo faixas de temperatura e concentração. Para isso, foi projetada e construída uma bancada experimental que permite depressurizar uma mistura a dadas temperatura e concentração iniciais, e monitorar o comportamento do sistema em função do tempo de modo mais detalhado que os trabalhos apresentados na literatura até então.

3.1 Descrição da bancada

A Figura 4 mostra um desenho da bancada. A parte principal é a célula de teste **C1**, um cilindro de vidro borossilicato de 40 mm de diâmetro interno, 5 mm de espessura e 415 mm de altura. A Figura 5 mostra um desenho mais detalhado da célula. A flange no topo auxilia na vedação sob pressão do conteúdo interno.

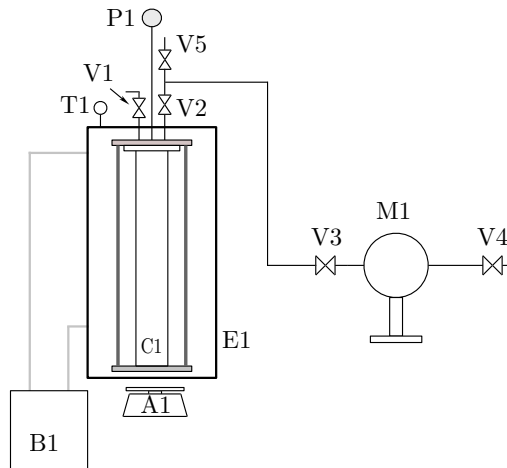


Figura 4 – Desenho esquemático da bancada experimental

A célula está presa entre duas flanges de aço inoxidável 304 de 10 mm de espessura por 4 parafusos M8 com arruelas. A flange supe-

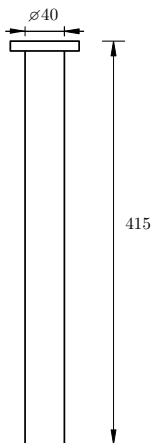


Figura 5 – Célula de teste

rior possui três furos para conexão com a tubulação externa: um para o sistema de carga, outro para a medição de pressão (através do transdutor **P1**), e outro para o sistema de descarga, como mostra a Figura 6. O uso de flanges nas partes superior e inferior conectadas pelos parafusos sem-fim melhora a robustez da bancada, facilita a montagem e minimiza o risco de quebra da seção de testes.

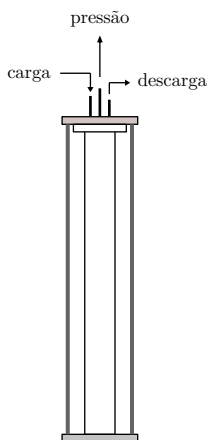


Figura 6 – Esquema da célula montada com as flanges e tubulações

O cilindro de vidro fica dentro de um reservatório de policarbonato **E1**, cuja tampa fabricada a partir de uma chapa de nylon é ligada às flanges de metal por meio de parafusos. Um banho termostático **B1** alimenta o reservatório com água deionizada (apenas para evitar que a água fique turva e atrapalhe a visualização) e controla a temperatura.

Na célula de teste é inserida a mistura óleo-refrigerante na composição desejada e, por meio do controle do banho, a temperatura inicial é especificada. Em equilíbrio, a mistura atinge a pressão de saturação, função da temperatura e da composição. Por meio da abertura da válvula **V2**, o vapor presente na célula escoava para o ambiente, reduzindo a pressão dentro da célula. Este é o princípio básico de funcionamento do aparato experimental.

A carga de fluido é controlada pela válvula **V1**. As válvulas **V3** e **V4** servem apenas para isolar o transdutor de vazão **M1**, segundo recomendação do fabricante. A válvula **V5** é usada para conexão da bomba de vácuo.

Um outro elemento importante da bancada é um agitador magnético **A1**, posicionado abaixo do reservatório de água. Dentro da célula de equilíbrio é inserida uma pequena barra magnética (envolta em material polimérico); o agitador tem um ímã rotativo que age sobre essa barra, agitando a mistura. A agitação tem um efeito duplo: na fase de absorção (a ser descrita posteriormente), o agitador acelera o processo de equilíbrio, reduzindo o tempo de espera para iniciar um teste; no ensaio propriamente dito, o agitador fornece a energia necessária para ativar os sítio de nucleação de bolhas, além de tornar o processo mais similar ao que ocorreria no interior de um compressor no momento da partida, quando o movimento rotativo da ponta do eixo submersa no óleo do cárter deflagra o processo de nucleação na mistura óleo-refrigerante. É importante observar também que, conhecendo a geometria da barra magnética e sua velocidade (que pode ser estimada com base em filmagens do processo), é possível estimar a potência entregue a sistema. A Figura 7 mostra uma foto da bancada experimental.

3.1.1 Sensores da bancada

Nessa seção, serão descritos os sensores utilizados na bancada e suas finalidades. O Apêndice A contém tabelas com características detalhadas. Existem cinco variáveis medidas na bancada:

1. a massa de refrigerante
2. a massa de óleo



Figura 7 – Foto da bancada experimental

3. a pressão da célula
4. a vazão mássica de refrigerante que sai da célula
5. as alturas das camadas de líquido, de espuma e de vapor.

As massas de óleo e refrigerante são medidas em uma balança digital Shimadzu UX4200H, com incerteza estimada de 0,10 g (intervalo de confiança de 95 %) a partir de uma análise preliminar das variações da massa em razão da posição no prato de medição.

A medição de pressão é realizada com um transdutor de pressão absoluta P3 Top Class 50 bar, da HBM. O princípio de funcionamento é por extensometria aplicada a um tubo de medição interno. Como mostrado, a pressão é medida no topo da célula, tomando-se esse valor como referência em todos os cálculos (admite-se portanto pressão uni-

forme na célula). O transdutor precisa ser alimentado com uma fonte de tensão contínua, e sai de fábrica com o sinal de saída (em mV) relativo à tensão de entrada, ou seja, para cada tensão de alimentação, o transdutor emite um sinal de tensão relativo à pressão medida. Para obter uma curva de pressão *versus* tensão mais precisa, específica para a tensão de 12 V de corrente contínua a ser usada no trabalho, o transdutor foi aferido usando uma máquina de peso morto. Contudo, posteriormente houve a necessidade de se modificar a ligação elétrica do transdutor, o que alterou os parâmetros dessa aferição. Uma segunda calibração foi realizada, usando como padrão a curva de saturação do R-134a. A incerteza do instrumento foi estimada em 0,17 bar, com 95 % de probabilidade. Essa incerteza alta é explicada pelo uso de um termopar, de incerteza relativamente alta, como padrão. Como será explicado na subseção 3.1.2, esse sensor foi o mesmo usado nos experimentos e desejava-se melhorar o máximo possível a predição da pressão de vapor da mistura baseado na temperatura, com o objetivo de diminuir os erros nos cálculos de solubilidade.

Para a descarga de gás no desprendimento, a tubulação que sai da célula de teste é conectada a um medidor de vazão mássica do tipo Coriolis, modelo RHM015 da Metroval. O medidor gera um sinal de corrente linear com a vazão mássica. A incerteza máxima de medição é de 0,025 g/s, a 95 % de probabilidade.

Todo o sistema de medição é conectado a um sistema de aquisição da National Instruments, controlado pelo software LabView (não mostrado na Figura 4). O transdutor de pressão e o termopar (explicado na subseção 3.1.2) mandam um sinal em tensão, enquanto que o transdutor de vazão emite um sinal em corrente, o qual foi convertido em tensão com uso de uma resistência padrão de 249 Ω . A placa usada para aquisição dos sinais em tensão é a SCXI-1102. A incerteza do sistema de aquisição é muito menor que a dos outros sensores e não foi considerada nos cálculos de incerteza.

A única parte da medição que não é feita pelo sistema de aquisição é a medição das alturas, feita com uma escala milimetrada comercial. Convencionou-se adotar a incerteza de medição de um instrumento analógico (de qualidade mediana) como a metade do valor de uma divisão de escala. De qualquer forma, não é necessária uma qualidade muito refinada na medição de altura por dois motivos:

1. O diâmetro da célula é de cerca de 40 mm, sendo este valor muito maior que a incerteza da escala. Portanto, no cálculo do volume, possíveis erros na altura vão ter pouca influência, já que é o volume a variável importante para os cálculos de equilíbrio

2. A camada de espuma apresenta uma estrutura bastante irregular, sendo impossível determinar as suas fronteiras com precisão menor que a incerteza da escala.

Assim, a escala milimetrada é usada para determinar as alturas da camada de óleo puro e, após a carga, da camada de mistura líquida em equilíbrio. Essas informações são usadas para determinar a solubilidade, como será explicado posteriormente. A escala também é usada durante a filmagem para determinar a altura da camada de espuma. A incerteza desta medição, estimada com 95% de probabilidade, é de 2 mm, em razão da qualidade e posicionamento da escala e da estrutura irregular das interfaces.

A filmagem é feita com uma câmera de alta velocidade Phantom V12, equipada com uma lente Zeiss Makro-Planar T* 2/100. Para melhor visualização, foram feitos vídeos numa taxa de aquisição baixa (300 quadros por segundo) para permitir acomodar todo o experimento na memória da câmera.

A sincronização das imagens (e portanto das curvas de altura) às outras medições não é uma tarefa simples, já que a câmera precisa de um computador próprio. O recurso utilizado foi ligar o agitador magnético e a válvula solenóide a um relé no sistema de aquisição, de maneira que eles fossem acionados ao mesmo tempo. Nas filmagens, é preciso então cortar a partir do momento em que a barra magnética começa a se movimentar (a câmera fica ligada antes de começar o ensaio). Assim, o vídeo final começa no mesmo instante em que a válvula é aberta, que é quando o sistema começa a medir. Tal procedimento não é perfeito, pois existe a inércia da barra magnética e a dificuldade de detectar a movimentação inicial, mas entende-se que seja a melhor solução em função das restrições impostas.

3.1.2 Medição de temperatura

Para uma caracterização mais completa do processo de desprendimento, seria necessário medir também o *campo de temperaturas* na célula; entretanto, existem algumas dificuldades. Qualquer tipo de sensor colocado dentro da célula pode perturbar a formação de espuma, o que não é desejado. Uma alternativa seria colocar sensores na parede externa do cilindro, mas isso exigiria modelar ou investigar a transferência de calor ao longo da parede de vidro, para resultados com incerteza baixa.

Por se tratar de um trabalho inicial, com disponibilidade de tempo limitada, optou-se por não realizar qualquer medição de temperatura na célula. Assim, este trabalho está focado na relação entre

a queda de pressão, a vazão mássica e a altura das camadas, deixando a análise de efeitos térmicos para serem incorporada em um trabalho futuro.

A única medição de temperatura realizada é da água, e assume-se que, no instante inicial, a água está em equilíbrio térmico com a mistura dentro da célula. É razoável admitir que, quando a pressão e a temperatura estão estabilizadas (adotando como critério de estabilidade o desvio padrão da pressão e da temperatura na última hora de medição ser da mesma ordem de grandeza da incerteza dos sensores), o sistema está em equilíbrio (nestas pressão e temperatura) e o ensaio pode começar.

Para referência, escolheu-se medir a temperatura no topo do reservatório de água, junto ao seu retorno para o banho termostático; esse é o ponto mais distante da ação do banho termostático, e portanto é razoável admitir que, quando esse ponto atingir a temperatura desejada e a mantiver estabilizada, o sistema estará em equilíbrio térmico. A medição é feita com um termopar do tipo T. O sistema de aquisição de dados possui uma junta isotérmica e uma curva interna de conversão entre tensão medida e temperatura. Contudo, para melhores resultados, foi feita uma calibração usando o mesmo banho e um termômetro padrão de incerteza 0,09 °C.

Os valores de temperatura mostrados nessa dissertação são já corrigidos com base na análise estatística da calibração. A incerteza máxima estimada é de 0,5 °C, 95 % de probabilidade, o que está de acordo com o termopar usado.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Preparação do experimento

Primeiramente, o sistema é evacuado com o auxílio de uma bomba de vácuo da marca Edwards, modelo E2M18. Em seguida, óleo é colocado, conectando-se um béquer com óleo à célula de teste com uma mangueira de silicone e abrindo a válvula de carga (**V1** na Figura 4. Óleo é colocado até atingir a altura (e por consequência a massa) aproximada desejada. Em seguida, o sistema é evacuado novamente até uma pressão de vácuo de $4,5 \times 10^{-2}$ mbar.

Após isso, insere-se o refrigerante. Um pequeno cilindro de aço é carregado com uma determinada massa de refrigerante, e é conectado à célula principal. Quando se abrem as válvulas de carga, o refrigerante do cilindro pequeno escoava para a célula (que está evacuada). Após se fecharem as válvulas, retira-se o cilindro pequeno; a medição de massa

antes e depois da carga revela quanto de refrigerante entra no sistema. Não existe um controle da massa de refrigerante que entra, a não ser o tempo em que as válvulas ficam abertas; após alguns ensaios preliminares, é possível ter uma ideia do tempo necessário para deixar entrar a massa desejada — a pressão também é um indicativo, embora ela mude durante o processo de absorção.

É importante mencionar que a massa de refrigerante que fica entre as válvulas (do cilindro e do sistema) é perdida quando se retira o cilindro de carga, mas esse valor pode ser estimado com base no volume dessa região e na densidade do refrigerante (supondo que fica acumulado vapor saturado, por estar na parte superior do sistema, à temperatura ambiente).

Configura-se o banho, então, para a temperatura desejada, e espera-se o sistema atingir o equilíbrio; o agitador é usado para acelerar esse processo. Para atestar o equilíbrio, o desvio padrão da última hora de medição é calculado, quando ele for de ordem de grandeza menor que a incerteza do transdutor, significa que por uma hora o sistema experimentou variações de pressão com maior influência da oscilação natural do transdutor, e admite-se que o sistema está em equilíbrio. Análise similar é feita com a temperatura. A velocidade do agitador foi adotada como um parâmetro fixo em todos os testes.

3.2.2 Realização do ensaio

O ensaio inicia-se com a abertura da válvula solenóide **V2**, controlada por um relé acionado pelo sistema de aquisição. Com isso, o vapor fica liberado para escoar para a atmosfera, passando pelo medidor de vazão. O transdutor de pressão registra o histórico de pressão. O ensaio é encerrado quando se detecta visualmente que não há mais espuma ou quando a pressão e a vazão mássica estabilizam; fecha-se então a válvula solenóide e termina-se a medição.

3.3 Escolha das misturas

Como dito anteriormente, um dos objetivos do presente trabalho é fazer uma comparação entre os refrigerante 134a e 1234-yf no tocante ao desprendimento a partir de óleos lubrificantes com formação de espuma. A mistura R-134a/POE ISO 10 é amplamente usada pela indústria de refrigeração doméstica e por isso bastante estudada. Suas propriedades termofísicas são relativamente bem conhecidas e os níveis de pressão não são muito altos, o que facilita o trabalho experimental. O R-1234yf é um substituto em potencial do R-134a, já que apresenta

propriedades termofísicas bastante similares, porém com um impacto ambiental bem menor. As características da mistura R-1234yf/POE ISO 10 não são bem conhecidas, já que há poucos trabalhos na literatura dedicados a este sistema (MARCELINO NETO; FRANÇA; BARBOSA JR., 2014). Isto fornece uma base de comparação bastante interessante.

3.4 Escolha de pontos experimentais

A bancada experimental opera a partir de uma condição inicial estabelecida em função de parâmetros independentes (de entrada), e então permite a medição de variáveis dependentes (de saída). São variáveis de entrada, para cada par escolhido:

1. A massa de óleo
2. A massa de refrigerante
3. A temperatura inicial

São variáveis de saída, ou seja, resultantes da escolha das variáveis independentes:

1. A pressão do sistema ao longo do tempo
2. A altura da camada de espuma ao longo do tempo
3. A altura da camada de líquido ao longo do tempo
4. A vazão mássica de desprendimento de refrigerante

A altura da camada de vapor é uma variável dependente secundária, visto que pode ser determinada sabendo-se a altura total do recipiente.

Por simplicidade, as massas dos fluidos podem ser combinadas numa única variável, a fração mássica global de refrigerante:

$$z_R = \frac{m_R}{m_R + m_O} \quad (3.1)$$

No início do experimento, adiciona-se a massa desejada de óleo (mantida constante ao longo de todos os ensaios de cada mistura) e o cilindro de carga de refrigerante fornece a massa de refrigerante requerida em cada teste. Desta forma, cada teste é definido pela temperatura e pela fração mássica global de refrigerante no início do experimento.

O efeito isolado da altura da camada de líquido é uma pergunta em aberto. Nesta dissertação, a massa de óleo é fixa e a massa de refrigerante é variável, o que altera ambas a altura e a composição. Seria possível preparar duas misturas de mesma composição e diferentes alturas, mas isso não é abordado aqui por restrições de tempo. Teoricamente, a altura deveria influenciar já que representa uma resistência para a subida das bolhas, mas admite-se que esse efeito é minoritário.

Para a mistura R-134a/POE ISO 10, foram testadas temperaturas nominais de 10 a 35 °C, com intervalos de 5 °C; os valores medidos em cada ponto de temperatura nominal variam porque é difícil controlá-la com precisão. A temperatura máxima para os ensaios foi estipulada com base em testes preliminares, que determinaram que para temperaturas maiores a pressão de saturação do refrigerante puro é maior que aquela que a bancada pode suportar nesse projeto.

A quantidade de óleo era tal que produzia uma camada de cerca de 2 cm antes da carga de refrigerante. Para cada temperatura, foram testadas três níveis de concentração (para a mistura R-134a/POE ISO 10). Para cada ponto de temperatura e concentração foram feitos dois ensaios (para verificar a repetibilidade), resultando num total de 6 ensaios para cada nível de temperatura, ou seja, dois com concentração baixa de refrigerante, dois com concentração média e dois com concentração alta.

Para mistura R-1234yf/POE ISO 10, devido a restrição de tempo e de disponibilidade de refrigerante, foram feitos menos ensaios. Foram testadas as temperaturas de 20, 25 e 30 °C, com dois níveis de concentração (também com ensaios repetidos).

É importante ressaltar que, com o procedimento de carga adotado, é difícil controlar a quantidade exata de refrigerante que entra. Apesar disso, foi possível obter valores bastante parecidos de fração mássica inicial.

3.5 Resultados Experimentais

Foram realizados 71 testes experimentais no total. Destes, 59 foram testes feitos com o objetivo de medir pressão e vazão; 6 foram para medição de altura e os outros 6 para visualização e análise de imagens por meio de fotos e vídeos. Cada teste exige um tempo relativamente longo de preparação, entre evacuar o sistema e esperá-lo entrar em equilíbrio, sendo necessários muitos dias para concluir todos os testes. Dessa forma, não foi possível reservar a câmara de alta velocidade por tanto tempo. Os testes escolhidos para visualização e medição de altura foram, no entanto, representativos das principais condições avaliadas.

As Tabelas 2 e 3 mostram um sumário dos testes realizados, com condições iniciais especificadas (com exceção das massas, os parâmetros foram calculados com a mistura já em equilíbrio, estando a bancada pronta para realização do ensaio). As tabelas também mostram valores de incertezas que são discutidos em detalhes na subseção 3.5.1.

Em alguns testes não houve formação de espuma; dependendo das condições iniciais, a formação de bolhas não era suficiente para sustentar a camada (pode-se observar na Figura 9, discutida mais adiante, como a camada de espuma se forma sobre o líquido). Nesse caso, as bolhas formadas estouravam ao atingir a interface entre o líquido e vapor, apenas. Nas Tabelas 2 e 3 há uma coluna indicando se houve ou não formação de espuma.

De acordo com o comentado anteriormente, os testes identificados de 1 a 59 foram os testes destinados às medições de pressão e de vazão. Os testes para medição de altura foram os numerados 53, 57, 59, 69, 70 e 71. Os demais foram executados para produção de imagens para análise qualitativa.

3.5.1 Cálculo de solubilidade, incerteza e erros

As cinco últimas colunas das Tabelas 2 e 3 dizem respeito à caracterização da concentração do refrigerante na mistura líquida, sendo x_R a fração mássica de refrigerante e ω_R a solubilidade do refrigerante.

A fração mássica do refrigerante na mistura líquida é simplesmente uma relação entre massas. Na condição inicial, para calcular a massa de refrigerante dissolvida no líquido, é preciso descontar da massa total inserida na célula a massa de refrigerante na forma de vapor. Para tal, o volume da camada de vapor pode ser calculado porque se conhece a altura total da célula e se mede a altura de líquido (o volume dos tubos conectores também é considerado). Como a pressão de vapor do óleo é extremamente baixa nas temperaturas dos experimentos, é possível admitir que o vapor contém apenas refrigerante, o que permite calcular a densidade do gás como refrigerante puro na pressão e na temperatura iniciais. A massa de gás é o produto da densidade pelo volume do gás. Como a massa de óleo também é conhecida, pode-se calcular a fração mássica de refrigerante dissolvido no líquido por:

$$x_R = \frac{m_{R,L}}{m_{R,L} + m_O} \quad (3.2)$$

onde $m_{R,L} = m_R - m_{R,V}$ é a massa de refrigerante na forma líquida. É importante observar que nas Tabelas 2 e 3 consta a massa *total* de refrigerante, ou seja, aquela que entrou no sistema de fato.

Tabela 2 – Parâmetros dos testes realizados

#	Ref.	m_O [g]	m_R [g]	T [°C]	H_L [cm]	P [bar]	Espuma?	x_R	U_{x_R}	ω_R	U_{ω_R}	e_{ω_R} [%]
1	R-134a	17,52	25,85	10,1	2,7	3,64	Não	0,507	0,012	0,58	0,08	13,5
2	R-134a	17,52	57,75	10,2	4,7	3,91	Sim	0,739	0,003	0,83	0,30	12,6
3	R-134a	17,52	116,99	10,4	8,3	3,97	Sim	0,862	0,001	1,01	0,14	16,7
4	R-134a	17,52	33,49	10,3	3,1	3,80	Não	0,592	0,008	0,69	0,13	15,8
5	R-134a	17,52	69,26	10,2	5,5	3,93	Sim	0,778	0,003	0,95	0,28	21,7
6	R-134a	17,52	154,17	9,9	10,7	3,87	Sim	0,894	0,001	0,91	0,35	2,1
7	R-134a	17,52	40,03	14,3	3,3	4,45	Não	0,636	0,007	0,84	0,25	31,4
8	R-134a	17,52	30,07	14,5	2,0	4,30	Não	0,541	0,010	0,65	0,10	20,7
9	R-134a	17,52	63,05	14,5	4,9	4,53	Sim	0,754	0,003	0,95	0,23	26,1
10	R-134a	17,52	70,02	14,4	5,5	4,52	Sim	0,777	0,003	0,96	0,22	23,3
11	R-134a	17,52	122,51	14,5	8,6	4,56	Sim	0,867	0,001	0,99	0,17	14,0
12	R-134a	17,52	154,83	14,4	10,7	4,59	Sim	0,893	0,001	1,01	0,12	13,3
13	R-134a	17,52	20,82	19,3	2,2	4,30	Não	0,400	0,017	0,40	0,03	0,7
14	R-134a	17,52	17,77	19,6	2,1	4,04	Não	0,345	0,020	0,34	0,02	2,2
15	R-134a	17,52	126,22	19,8	8,6	5,44	Sim	0,869	0,001	1,00	0,13	15,3
16	R-134a	17,52	71,13	20,0	5,5	5,40	Sim	0,775	0,003	0,92	0,22	18,4
17	R-134a	17,52	122,67	20,0	8,8	5,48	Sim	0,865	0,001	1,01	0,12	16,7
18	R-134a	17,52	63,93	19,9	4,8	5,38	Sim	0,752	0,003	0,91	0,22	21,6
19	R-134a	17,52	32,45	24,7	2,7	5,96	Não	0,530	0,011	0,70	0,10	31,8
20	R-134a	17,52	97,74	24,8	7,0	6,44	Sim	0,830	0,002	1,05	0,08	26,3
21	R-134a	17,52	99,35	24,8	7,0	6,46	Sim	0,832	0,002	1,06	0,07	26,8
22	R-134a	17,52	34,84	24,8	2,8	6,08	Não	0,555	0,010	0,77	0,13	39,1
23	R-134a	17,52	41,81	24,7	3,3	6,22	Sim	0,621	0,007	0,91	0,19	46,2
24	R-134a	17,52	122,33	24,8	8,6	6,46	Sim	0,863	0,001	1,06	0,07	22,3
25	R-134a	17,52	28,13	30,0	2,3	6,54	Não	0,448	0,016	0,56	0,05	25,9
26	R-134a	17,52	39,76	30,1	2,8	7,08	Não	0,585	0,009	0,76	0,11	30,5
27	R-134a	17,52	63,29	30,1	4,2	7,47	Sim	0,732	0,004	1,01	0,11	38,3
28	R-134a	17,52	107,25	30,1	7,1	7,64	Sim	0,841	0,002	1,07	0,06	27,2
29	R-134a	17,52	61,15	30,2	4,2	7,48	Sim	0,722	0,004	1,00	0,12	38,0
30	R-134a	17,52	108,37	30,1	7,3	7,66	Sim	0,842	0,002	1,08	0,06	27,8
31	R-134a	17,52	39,55	34,7	2,7	7,89	Não	0,565	0,010	0,68	0,07	20,3
32	R-134a	17,52	43,78	33,9	2,9	8,57	Não	0,606	0,008	0,76	0,10	25,9
33	R-134a	17,52	49,46	35,7	3,1	8,66	Não	0,638	0,007	0,95	0,13	49,0
34	R-134a	17,52	118,97	35,6	7,7	9,04	Sim	0,853	0,002	1,09	0,05	27,6
35	R-134a	17,52	77,52	35,7	5,0	8,96	Sim	0,771	0,003	1,07	0,07	38,2

Tabela 3 – Parâmetros dos testes realizados (cont.)

#	Ref.	mO [g]	mR [g]	T [°C]	H_L [cm]	P [bar]	Espuma?	x_R	U_{sR}	ω_R	$U_{\omega R}$	$e_{\omega R}$ [%]
36	R-134a	17.52	80.35	35.7	5.3	8.99	Sim	0.780	0.003	1.07	0.06	37.3
37	R-134a	17.52	77.87	35.9	5.0	8.99	Sim	0.772	0.003	1.06	0.07	37.2
38	R-1234yf	17.60	27.38	19.4	2.3	5.11	Não	0.458	0.017	0.66	0.05	44.2
39	R-1234yf	17.60	28.90	19.5	2.6	5.19	Não	0.480	0.016	0.68	0.05	41.2
40	R-1234yf	17.60	86.24	19.6	6.8	5.59	Sim	0.808	0.002	0.84	0.08	4.6
41	R-1234yf	17.60	88.13	19.1	6.7	5.56	Sim	0.811	0.002	0.87	0.08	6.8
42	R-1234yf	17.60	32.80	24.9	2.6	6.23	Não	0.499	0.015	0.74	0.06	48.4
43	R-1234yf	17.60	15.02	25.1	1.8	4.32	Não	0.215	0.033	0.32	0.02	50.4
44	R-1234yf	17.60	79.30	24.9	5.9	6.62	Sim	0.785	0.003	0.89	0.08	13.6
45	R-1234yf	17.60	88.62	25.1	6.4	6.64	Sim	0.807	0.002	0.89	0.08	10.5
46	R-1234yf	17.60	43.41	30.3	2.9	7.44	Não	0.588	0.010	0.81	0.07	38.1
47	R-1234yf	17.60	23.12	30.4	2.0	5.95	Não	0.335	0.025	0.46	0.03	38.1
48	R-1234yf	17.60	79.96	30.3	5.2	7.72	Sim	0.774	0.003	0.91	0.08	16.5
49	R-1234yf	17.60	69.47	30.2	4.5	7.73	Sim	0.749	0.004	0.92	0.08	23.9
50	R-1234yf	17.60	55.30	20.8	4.5	5.83	Sim	0.703	0.005	0.86	0.08	22.6
51	R-1234yf	17.60	49.75	20.9	3.7	5.81	Sim	0.670	0.006	0.85	0.08	26.4
52	R-1234yf	17.60	48.45	26.8	3.6	6.93	Sim	0.643	0.008	0.88	0.08	36.3
53	R-1234yf	17.60	76.09	25.5	5.5	6.77	Sim	0.775	0.003	0.91	0.09	17.9
54	R-1234yf	17.60	73.87	20.9	5.5	6.03	Sim	0.773	0.003	0.95	0.10	23.2
55	R-1234yf	17.60	83.26	20.9	6.1	5.89	Sim	0.799	0.003	0.88	0.09	10.5
56	R-1234yf	17.60	93.60	20.8	7.0	5.89	Sim	0.821	0.002	0.89	0.09	8.7
57	R-1234yf	17.15	52.35	21.1	4.0	5.79	Sim	0.692	0.006	0.82	0.07	18.8
58	R-1234yf	17.15	47.00	29.8	3.0	7.42	Não	0.627	0.009	0.84	0.07	33.7
59	R-1234yf	17.15	75.15	30.3	5.0	7.76	Sim	0.768	0.004	0.93	0.08	20.9
60	R-1234yf	17.15	55.26	25.8	4.0	6.74	Sim	0.695	0.006	0.88	0.08	25.9
61	R-1234yf	17.15	58.45	25.6	4.2	6.75	Sim	0.712	0.005	0.90	0.08	25.9
62	R-1234yf	17.15	57.77	26.0	4.3	6.75	Sim	0.709	0.005	0.86	0.08	21.9
63	R-1234yf	17.15	64.01	25.7	4.9	6.76	Sim	0.737	0.004	0.89	0.08	21.0
64	R-1234yf	17.15	58.25	25.7	4.3	6.73	Sim	0.711	0.005	0.88	0.08	23.0
65	R-1234yf	17.15	58.09	26.0	4.2	6.74	Sim	0.710	0.005	0.86	0.08	20.3
66	R-1234yf	17.15	56.67	25.9	4.1	6.75	Sim	0.703	0.006	0.86	0.08	22.7
67	R-134a	18.51	37.92	25.6	2.9	6.35	Sim	0.568	0.009	0.86	0.17	50.6
68	R-134a	18.51	53.11	25.6	3.9	6.45	Sim	0.682	0.005	0.95	0.17	39.8
69	R-134a	18.51	57.66	25.9	3.6	6.39	Sim	0.705	0.004	0.85	0.16	20.7
70	R-134a	18.51	55.49	20.4	4.1	5.38	Sim	0.706	0.004	0.81	0.18	15.3
71	R-134a	18.51	58.72	29.7	3.8	7.25	Sim	0.702	0.005	0.92	0.16	31.5

A coluna U_{x_R} apresenta a incerteza no cálculo da fração mássica de refrigerante, levando em conta as parcelas sistemáticas dos instrumentos, apresentados na subseção 3.1.1, e o fato de que as incertezas das massas são correlacionados.

A solubilidade do refrigerante, ω_R , é definida como a fração mássica da mistura quando em equilíbrio termodinâmico. Nessa condição, a uma determinada temperatura, pode-se calcular a pressão de equilíbrio a partir da fração mássica. Pode-se também fazer o caminho inverso: a uma certa temperatura e pressão, calcular a fração mássica que garanta o equilíbrio, que é a solubilidade:

$$\omega_R = \left(\frac{m_{R,L}}{m_{R,L} + m_O} \right)_{\text{sat}} = f(T, P) \quad (3.3)$$

No presente trabalho, a solubilidade é calculada através da equação de estado de Peng e Robinson (1976), detalhada no Apêndice B.

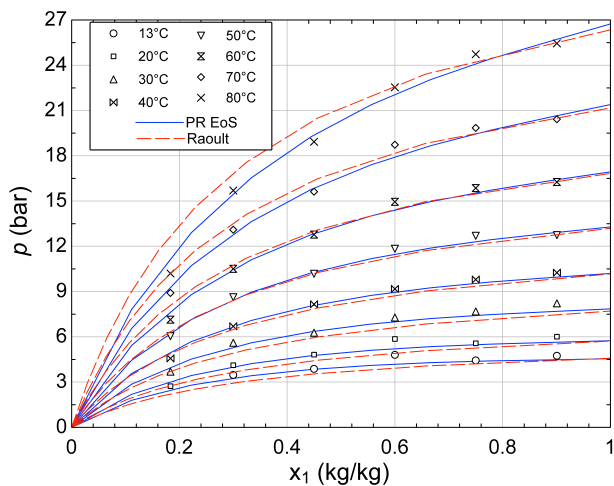
É possível observar pelas Tabelas 2 e 3 que há desvios, significativos em alguns casos, entre valores de x_R e ω_R . Tais desvios podem significar: (i) que o sistema não atingiu a condição de equilíbrio termodinâmico, (ii) problemas na medição de x_R ou (iii) no cálculo de ω_R . A primeira hipótese é muito menos provável que as outras, dado que foi concedido um tempo grande para a mistura entrar em equilíbrio e a pressão foi monitorada; a análise de repetibilidade da subseção 3.5.5 também serve como verificação de que o experimento é bem controlado.

A hipótese de erro na medição da fração mássica também é pouco provável; o procedimento experimental de carga foi realizado cuidadosamente e verificado com experimentos similares realizados no POLO (Laboratórios de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica), laboratório onde foram feitos os testes. As incertezas de medição das massas e da altura são muito pequenas em relação aos valores nominais, o que resulta em um baixo valor para U_{x_R} .

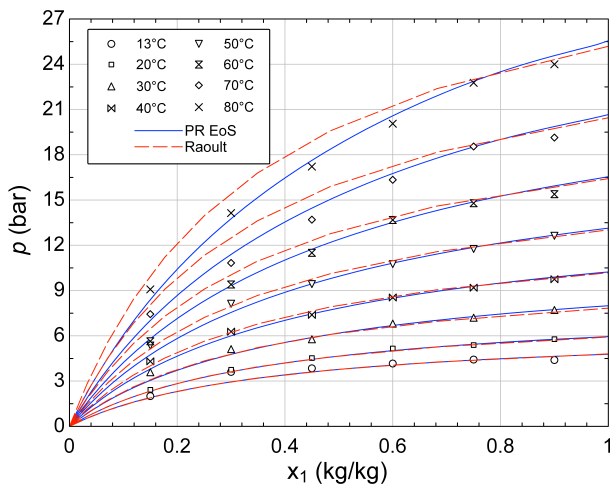
A hipótese mais provável de erro é no cálculo de solubilidade. A Figura 8, que representa dados reais, mostra que para valores altos de solubilidade e na faixa de temperatura de trabalho, a curva de pressão é bastante horizontal. Isso significa que grandes variações de solubilidade resultam em pequenas variações de pressão, e como o procedimento de cálculo tenta convergir em torno do valor experimental de pressão, o programa não consegue captar esse erro.

A coluna marcada com e_{ω_R} denota o desvio percentual da solubilidade calculado em relação ao valor da fração mássica:

$$e_{\omega_R} = 100 \left| \frac{\omega_R - x_R}{x_R} \right| \quad (3.4)$$



(a) R-134a/POE ISO 10



(b) R-1234yf/POE ISO 10

Figura 8 – Curvas de solubilidade e pressão para as misturas usadas (MARCELINO NETO; FRANÇA; BARBOSA JR., 2014). x_1 representa a solubilidade do refrigerante uma vez que as misturas estavam em equilíbrio

Como pode ser visto, os desvios tendem a aumentar com a temperatura e, dependendo do valor da fração mássica, não são pequenos.

Como a solubilidade é uma função da temperatura e da pressão, a sua incerteza U_{ω_R} depende das derivadas parciais em relação a essas variáveis e das suas incertezas, já considerando que os erros são correlacionados (o sensor de pressão foi calibrado com o sensor de temperatura). Os valores também são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Para reduzir a incerteza no cálculo da solubilidade, existem dois caminhos possíveis para trabalhos futuros, que podem inclusive ser traçados de maneira complementar:

1. Diminuir as incertezas de temperatura e pressão. Como foi dito, por não ser uma prioridade, foi usado um medidor simples de temperatura. Além disso, o transdutor de pressão foi recalibrado usando refrigerante puro, justamente para melhorar a qualidade do cálculo de solubilidade. Contudo, isto não eliminou todos os erros.

Por questões de praticidade, a calibração foi feita na própria bancada, usando o mesmo sensor empregado nos testes. Entretanto, os pontos não foram repetidos muitas vezes. Uma aferição mais cuidadosa, com mais pontos e mais repetição por ponto, mantendo a variável independente (a temperatura) melhor controlada, e usando um sensor de temperatura de menor incerteza (que pode ser diferente do usado nos testes) pode ajudar bastante na redução da incerteza do resultado final.

2. Conceber e implementar um procedimento mais adequado para o cálculo da solubilidade. Não existe uma expressão fechada para ω_R , mas sim para a pressão de vapor em função de x_R e T . O que se faz é iterar em x_R até resultar na pressão medida, usando *solvers* comerciais. Devido à forma da curva de solubilidade (Figura 8), pode-se procurar um algoritmo mais apropriado para esse tipo de problema.

Com base nas argumentações acima, e devido à maior confiança no valor medido de x_R , este será o parâmetro independente usado para caracterizar os testes, juntamente com a temperatura, nas análises feitas a seguir.

3.5.2 Análise de imagens

A Figura 9 mostra uma sequência de fotos do experimento, que ilustram o processo de desprendimento seguido de formação de espuma.

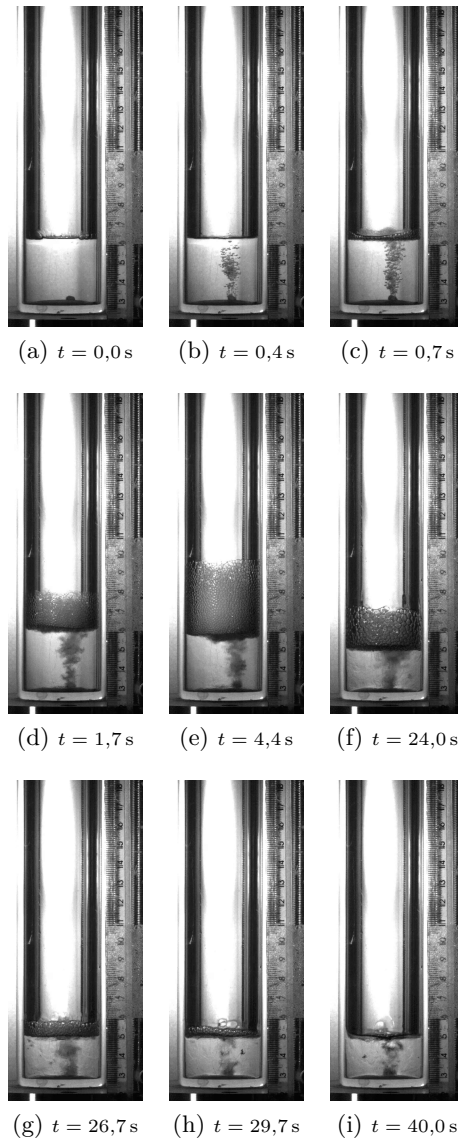


Figura 9 – Sequência de imagens para um teste (Teste 71)

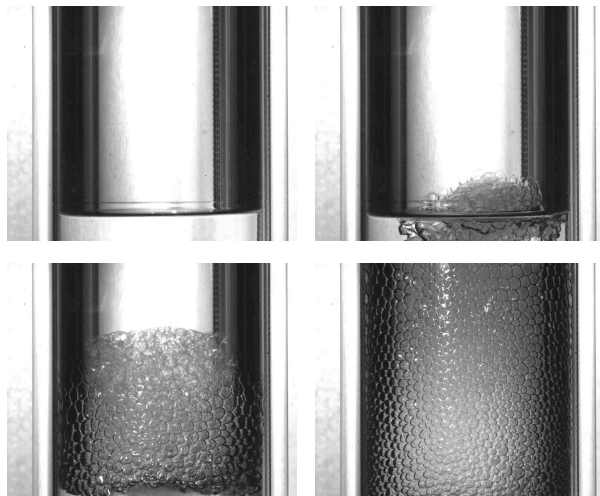


Figura 10 – Fotos da formação de espuma, como foco acima da interface líquido-vapor

A formação de espuma como a induzida pelos experimentos tem dois estágios: um de *crescimento* dominante e outro de *decaimento* dominante. A espuma ganha massa através das bolhas vindas da camada inferior e perde massa pelo colapso de bolhas e pela drenagem do líquido de volta para a camada inferior. Esses dois processos variam ao longo do tempo, sendo a interação entre eles o que dá origem ao comportamento dinâmico da espuma.

Nos testes sem formação de espuma (como indicado nas Tabelas 2 e 3), o padrão observado corresponderia a uma sequência das Figuras 9a, 9b e 9i, aproximadamente. Ou seja, as bolhas se formam, vão até a superfície e estouram, num processo contínuo, sem ultrapassar a interface e formar um agregado de bolhas.

A Figura 10 foi produzida em um teste diferente, e está focada logo acima da interface. Nessas fotos é possível ver que após o rompimento da interface líquido-vapor, a espuma é bastante desorganizada, mas com o passar do tempo as bolhas forma um padrão bastante regular. É interessante notar também que existe um leve gradiente de raio da bolha ao longo da altura, com os canais de Plateau mais finos e o raio da bolha maior na parte superior da espuma.

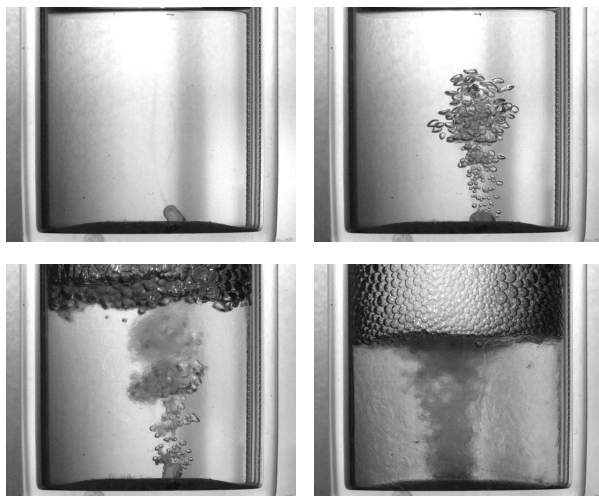


Figura 11 – Fotos da formação de espuma, como foco abaixo da interface líquido-vapor

Foram feitas também algumas imagens do que acontece na camada inferior (camada de líquido), mostradas na Figura 11. Observa-se que o processo de formação de bolhas é bastante intenso e ocorre praticamente apenas na barra magnética, que além de forçar energia adicional age como um conjunto de sítios de nucleação. Também é possível notar que devido provavelmente à agitação e à quebra do equilíbrio a mistura não fica mais transparente, apresentando uma certa turbidez, que é característica de sistemas em que há refrigerante líquido em excesso na solução (ou seja, quando duas fases se formam no líquido). Um fenômeno semelhante a este turvamento foi observado por Barbosa Jr., Thoma e Marcelino Neto (2008) durante a absorção de R-134a em óleo POE ISO 10. Um outro aspecto a ser destacado na Figura 11 é o abaixamento da interface entre as camadas de líquido e de espuma devido à transformação de fase líquido-vapor do refrigerante dissolvido e do transporte do líquido (mistura óleo-refrigerante) da camada inferior para a de espuma.

3.5.3 Análise geral dos testes experimentais

A Figura 12, referente ao teste 29 (conferir Tabelas 2 e 3), mostra um resultado típico de pressão em função do tempo. O instante $t = 0$ em todos os testes é equivalente ao momento de abertura da válvula para liberação do refrigerante.

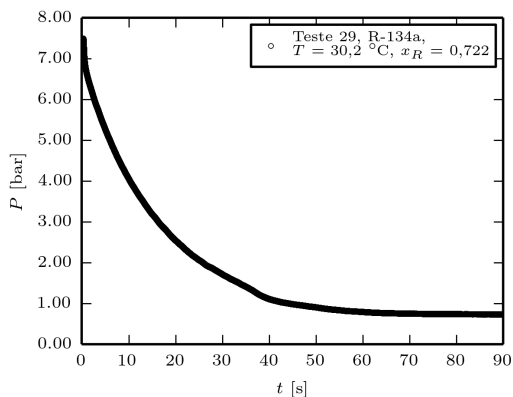


Figura 12 – Curva típica de pressão para um teste de R-134a com formação de espuma

Como esperado, a pressão cai monotonicamente, com a taxa de depressurização caindo ao final dos testes (a razão será explicada mais adiante). Cada teste durava até o momento em que a pressão atingia a pressão atmosférica e a vazão mássica atingia o valor mínimo captado pelo transdutor de vazão.

Na Figura 13, verifica-se o comportamento de vazão mássica para o mesmo teste. Observa-se a existência de dois regimes de vazão: esse comportamento ficará mais claro quando se apresentar as curvas de altura de espuma, na subseção 3.5.4.

Por restrições de montagem, o medidor de vazão está posicionado a jusante da válvula e da tomada de pressão, o que torna difícil correlacionar a pressão e a vazão, já que existe um atraso entre as medições e o efeito de compressibilidade do vapor que fica entre o ponto de medição de pressão e o ponto de medição de vazão. Por isso, é difícil identificar no gráfico de pressão (Figura 12) o ponto de inflexão da vazão mássica. Entretanto, os efeitos mencionados nos parágrafos anteriores são correlatos. A diminuição da vazão mássica de saída está ligada a uma menor taxa de depressurização. Dito de outra forma, a vazão de entrada de vapor na camada livre de vapor diminui com o

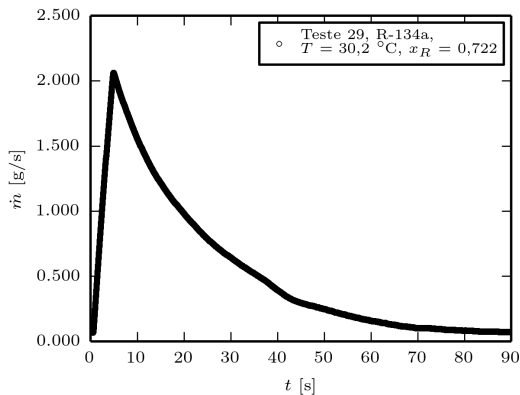


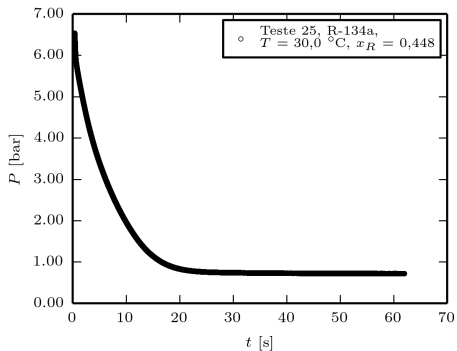
Figura 13 – Curva típico de vazão mássica para um teste de R-134a com formação de espuma

tempo (devido à barreira imposta pela espuma e à diminuição da quantidade de refrigerante disponível). Associado ao crescimento do volume da camada de vapor, a pressão diminui com o tempo e, como a vazão depende da diferença de pressão entre o sistema e o ambiente, ela também cai. Quando a liberação de vapor desacelera, também o faz a despressurização.

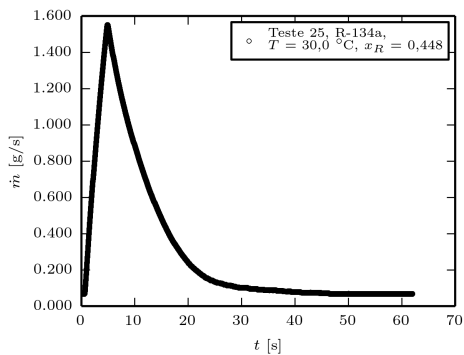
No teste das Figuras 12 e 13 foi observada a formação de uma camada de espuma. De maneira geral, nos testes com menor concentração em cada temperatura não houve formação de espuma (é importante lembrar que em cada temperatura foram testados três níveis de concentração). Para efeito de comparação, a Figura 14 mostra os resultados de um teste de mesma temperatura mas concentração inicial menor, sem formação de espuma.

Não há diferença qualitativa nos testes em decorrência da falta de espuma. Naturalmente, os valores são diferentes, mas isso é decorrência também dos diferentes valores iniciais de concentração e pressão. Visualmente, no que diz respeito à vaporização na camada de líquido, foi observado que não há diferença entre um teste com e sem espuma. Em todos os testes, assim que a válvula abre, ocorre intensa formação de bolhas na barra magnética; em outras palavras, a presença de espuma não afeta a mecânica da formação de bolhas e vaporização na camada de líquido.

Um efeito que pode ser notado é que a vazão mássica retorna mais rapidamente ao seu valor mínimo, uma vez que não existe a ca-

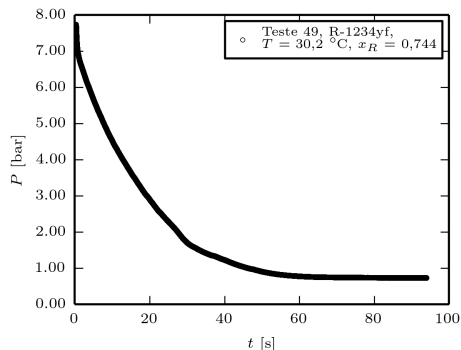


(a) Pressão

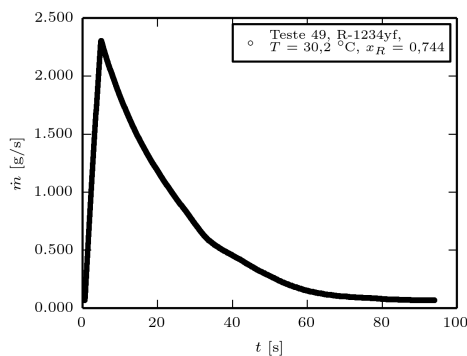


(b) Vazão mássica

Figura 14 – Curvas de pressão e vazão mássica para um teste de R-134a sem formação de espuma.



(a) Pressão



(b) Vazão mássica

Figura 15 – Curvas de pressão e vazão mássica para um teste de R-1234yf com formação de espuma.

mada de espuma para “amortecer” a queda da vazão. A curva de pressão acompanha esse comportamento, que não parece depender da mistura, como pode ser observado na Figura 15, referentes a um teste com condições semelhantes às das Figuras 12 e 13, mas com a mistura de R-1234yf/POE ISO 10.

Essas constatações, embora não ajudem na solução do problema prático de previsão da altura da camada de espuma, ajudam a entender o fenômeno, ainda mais com a análise paramétrica a ser discutida nas próximas seções. A vazão mássica que sai do sistema é o termo de transporte que pode ser mais facilmente medido. A pressão, conjunta-

mente com a temperatura (mesmo estimada apenas com base no valor inicial), pode ser usada para estimar propriedades termofísicas.

3.5.4 Análise dos experimentos com medição de altura

Alguns testes foram filmados para medição de altura das camadas de líquido e de espuma, com auxílio de uma régua milimetrada posicionada por fora do reservatório de água. Foram realizados 3 testes para cada mistura, com a mesma concentração inicial para cada ponto. A Tabela 4 detalha os testes de medição de altura numa forma mais simples. Por exemplo, o teste 70 é o teste da mistura de R-134a e POE ISO 10 à temperatura nominal de 20 °C.

Tabela 4 – Testes realizados para medição de altura, em função da temperatura nominal e do tipo de refrigerante

$T[^\circ\text{C}]$	R-134a	R-1234yf
20	70	57
25	69	53
30	71	59

A Figura 16 mostra um resultado para a camada de líquido para um teste típico com R-1234yf. Existem oscilações naturais, decorrentes da dificuldade de ler a altura da camada de líquido e das transferências de massa entre o líquido e a espuma. Mesmo assim, é possível notar um decaimento exponencial da altura da camada de líquido, devido à perda contínua de massa — por mais que um pouco de líquido retorne por drenagem, a saída de massa pelas bolhas é ainda maior.

Para o mesmo teste, a Figura 17 ilustra o comportamento da camada de espuma. O índice F indica a espuma (do inglês *foam*). Existem dois regimes no crescimento da espuma: um *crescimento linear* e um *decaimento exponencial*. À medida que refrigerante é perdido, o grau de supersaturação da mistura líquida, que é a força motriz para a nucleação de bolhas, é reduzido, o que leva ao decaimento da espuma.

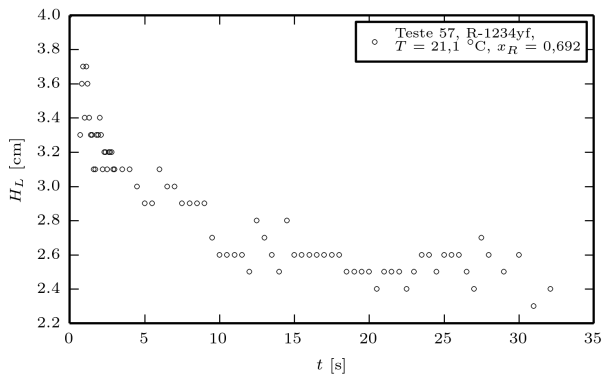


Figura 16 – Curva de altura de líquido para um teste com R-1234yf.

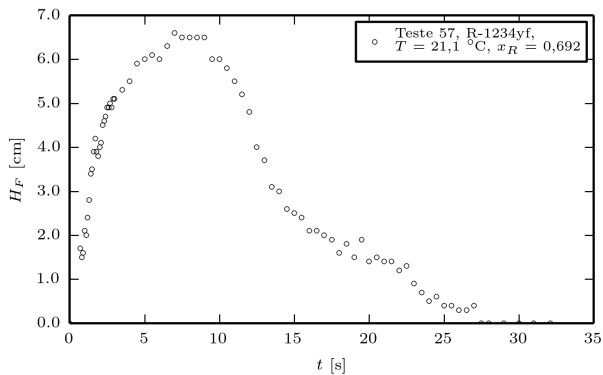
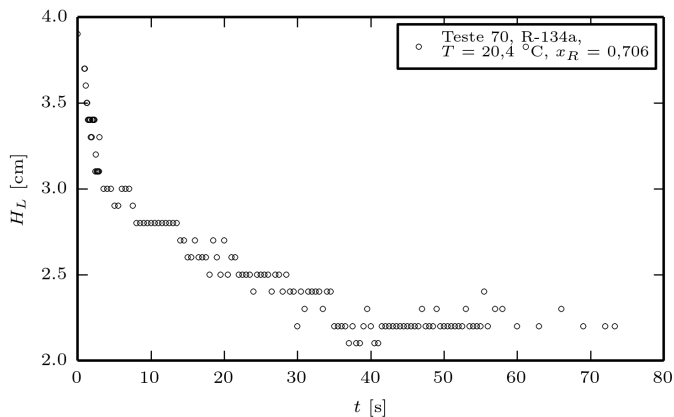
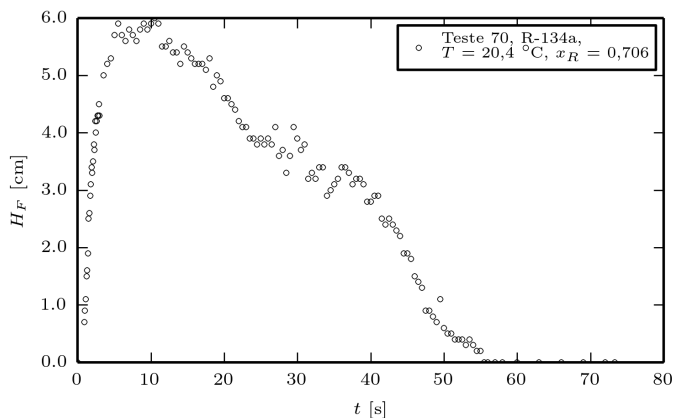


Figura 17 – Curva de altura de espuma para um teste com R-1234yf.

Como uma comparação, a Figura 18 exibe curvas do teste 70 de condições similares às do teste 57 (Figuras 17 e 16) mas com a mistura R-134a/POE ISO 10. Qualitativamente, os testes são bastante similares.



(a) Líquido

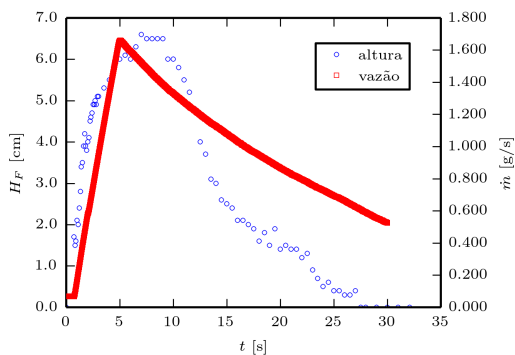


(b) Espuma

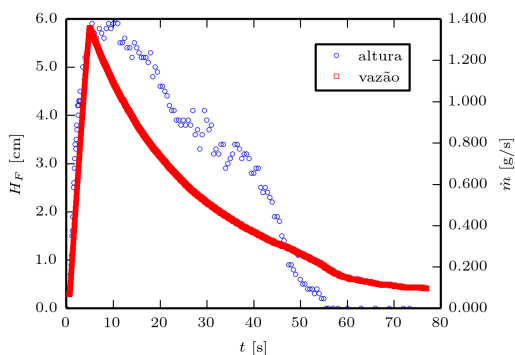
Figura 18 – Curvas de altura de líquido e espuma para um teste com R-134a com condições semelhantes às das Figuras 16 e 17

Como foi observado na subseção 3.5.3, as curvas de vazão mássica também apresentam dois estágios. Pode ser visto na Figura 19 que

esses efeitos estão correlacionados; o crescimento da camada de espuma acelera o escoamento do vapor para fora do sistema, até um momento de máxima vazão. Após esse período, a nucleação de bolhas não é suficiente para sustentar a camada de espuma, que começa a decair, tendo como consequência a diminuição da vazão. Deve-se levar em conta o atraso na medição de vazão e o efeito de compressão do vapor entre a válvula e o medidor de vazão, mas é possível perceber essa concordância.



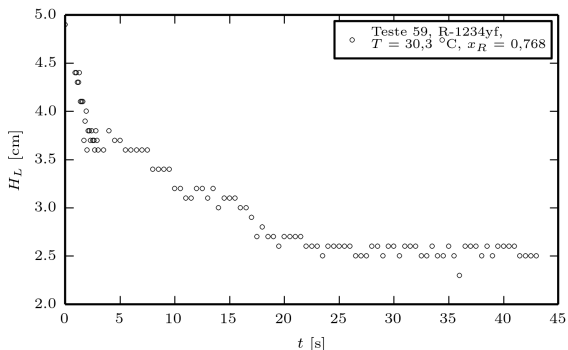
(a) Teste 57



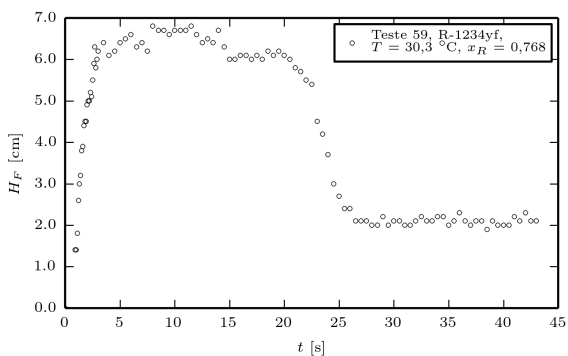
(b) Teste 70

Figura 19 – Comparação de curvas de altura de espuma e vazão mássica

Um dos testes, teste 59, exibiu um comportamento curioso. Embora a sua curva de líquido, Figura 20a, tenha apresentado o comportamento esperado, a curva de espuma da Figura 20b apresentou um segundo momento de equilíbrio nos instantes finais de teste (em ra-



(a) Líquido



(b) Espuma

Figura 20 – Curvas de altura de líquido e espuma para um teste com R-1234yf com um segundo patamar de equilíbrio da altura de espuma ao final dos testes

ção de um problema técnico, o ensaio foi interrompido antes do fim completo da camada de espuma). Visualmente, nos ensaios, não pode ser identificado nenhum motivo aparente para a formação do segundo patamar na altura da espuma entre 25 e 45 s.

É interessante observar na Figura 21 que esse comportamento anômalo se repetiu para os testes com a outra mistura à mesma temperatura, o que indica a possibilidade de influência das propriedades físicas (provavelmente a viscosidade e a tensão interfacial) nesse fenômeno. Um trabalho futuro pode investigar temperaturas mais altas

para verificar se isso é uma tendência que continua com o aumento de temperatura ou se existe um “ponto de inflexão” em relação a isso. Como observado em alguns trabalhos analisados no Capítulo 2, existe um ponto de ótimo da altura em relação à temperatura, e esse comportamento observado pode estar ligado a essa “transição”.

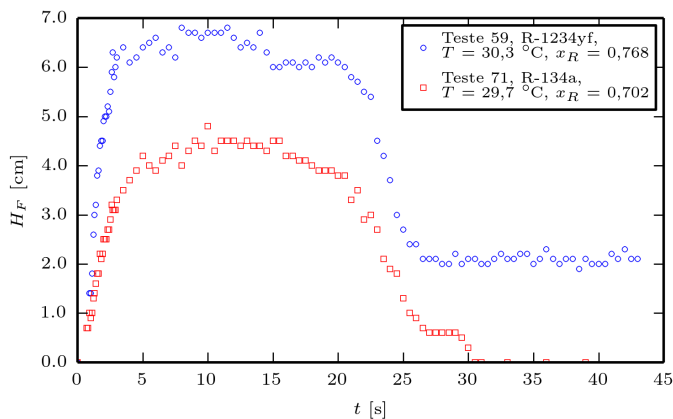


Figura 21 – Curvas de altura de espuma para testes a $T \approx 30$ °C, com comportamento anômalo.

3.5.5 Análise de Repetibilidade

Nesta seção e nas subsequentes são realizadas análises comparativas sobre os experimentos, a fim de obter algumas respostas sobre as principais influências dos fenômenos envolvidos.

A primeira pergunta a ser respondida é se é possível haver repetibilidade nas avaliações experimentais, ou seja, se diferentes testes nas mesmas condições produzem o mesmo resultado final. Assim, a Figura 22 mostra as curvas de pressão ao longo do tempo para dois testes com condições parecidas. A Figura 23 mostra a comparação entre as vazões mássicas para os mesmos casos.

A Figura 24 mostra gráficos similares, para outro conjunto de testes com condições equivalentes. Estas figuras mostram condições bastante diversas: temperaturas diferentes, refrigerantes diferentes, concentrações diversas. No segundo grupo de figuras, a concentração é baixa e nem há formação de espuma. Mesmo assim, o padrão se repete nesses dois conjuntos; ou seja, para um teste nas mesmas condições iniciais, o processo de desprendimento e formação de espuma é deter-

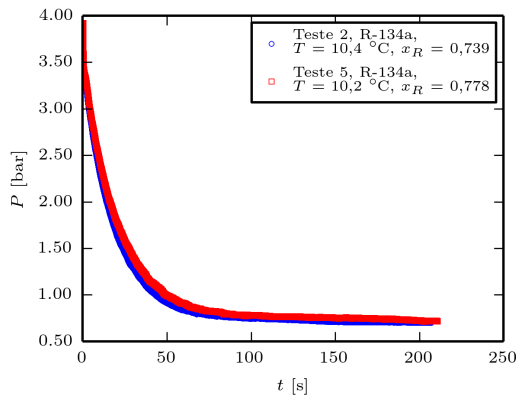


Figura 22 – Comparação das curvas de pressão entre dois testes com condições parecidas: R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$, $x_R \approx 0,75$

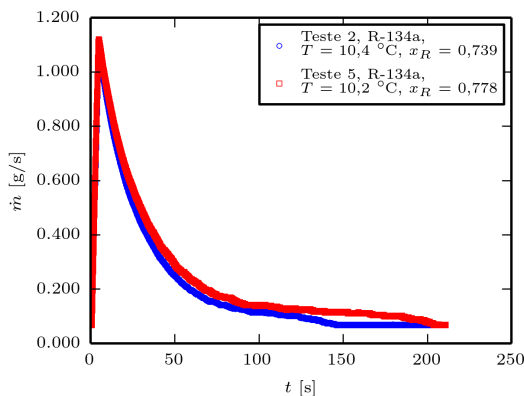
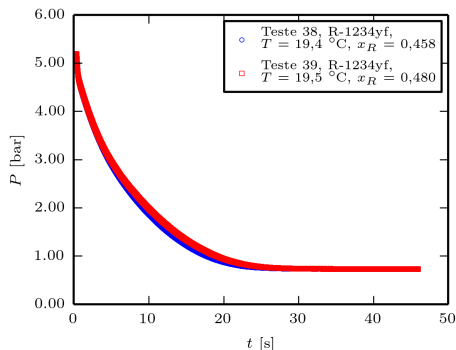


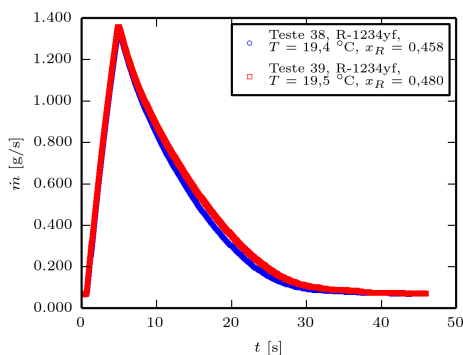
Figura 23 – Comparação das curvas de vazão mássica para testes com condições parecidas: R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$, $x_R \approx 0,75$

minístico. As escalas de tempo são as mesmas, as vazões máximas são iguais, a taxa de depressurização é a mesma. Naturalmente, existem pequenas oscilações, decorrentes da dificuldade de se obter condições controladas e das incertezas de medição. Desta forma, é possível concluir que tais resultados de repetibilidade são uma evidência de o projeto e construção da bancada corretos.

Apesar da quantidade reduzida de testes equivalentes para a de-



(a) Pressão



(b) Vazão mássica

Figura 24 – Comparação das curvas para dois testes com condições parecidas: R-1234yf, $T \approx 20$ °C, $x_R \approx 0,45$

terminação da altura da camada de espuma, é possível prever que a repetibilidade para esta variável não seria observada dessa maneira. A altura da camada de espuma é fortemente influenciada pela nucleação das bolhas induzida pela barra magnética, que é um processo bastante complexo. A velocidade do agitador é a mesma para todos os testes, mas o deslocamento da barra na base do cilindro não é exatamente o mesmo, e isso é um fator que influencia o processo de nucleação. Nos resultados mais globais como a pressão e vazão, contudo, esses fatores acabam desaparecendo.

3.5.6 Comparações para mesma temperatura e concentrações diferentes

A Figura 25 mostra uma comparação da pressão para testes de mesma temperatura e diferentes concentrações iniciais. A diferença entre as frações mássicas iniciais não é muito grande, mas ainda assim é possível perceber alguns padrões. Uma maior concentração, à temperatura constante, gera uma pressão inicial maior. Além disso, provavelmente por causa da maior quantidade de espuma formada (que desacelera o processo de esvaziamento da célula) e da restrição da válvula de saída, a pressão do teste com maior concentração inicial leva um tempo maior para atingir seu valor final.

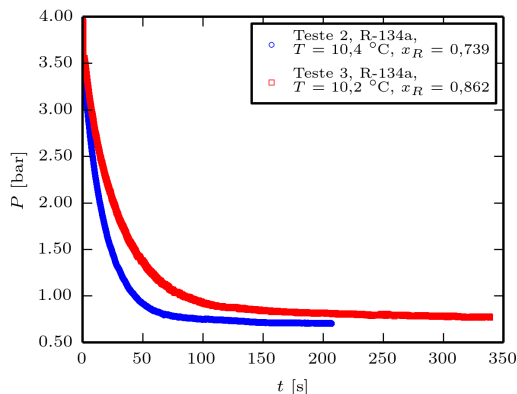


Figura 25 – Comparação de curvas de pressão de testes com R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$ e diferentes concentrações

A Figura 26 mostra a curva de vazão mássica para os mesmos testes. Observa-se que a vazão mássica é maior para o caso com maior concentração inicial ao longo de todo o teste. Nos instantes iniciais, devido à maior pressão na camada de vapor, o valor máximo atingido pela vazão mássica durante o esvaziamento do gás refrigerante livre é maior para o caso com maior massa de gás.

Faz-se agora a mesma análise, utilizando testes com R-1234yf. A Figura 27a mostra uma comparação extrema entre um teste com pouco refrigerante, sem formação de espuma, e um teste com alta concentração de refrigerante. Assim, as conclusões da análise anterior são reforçadas: a mais alta quantidade de refrigerante provoca uma pressão inicial maior, e a pressão demora mais para atingir seu valor final. A respectiva curva de vazão mássica, Figura 27b, reforça esse mesmo

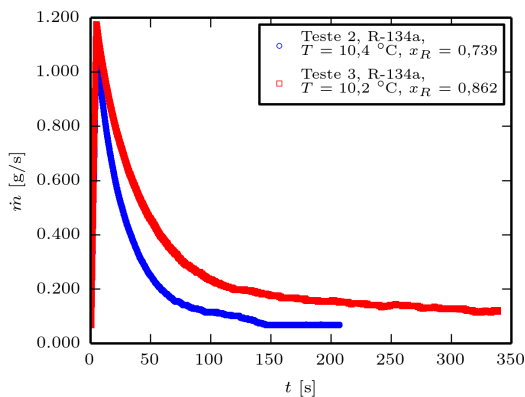


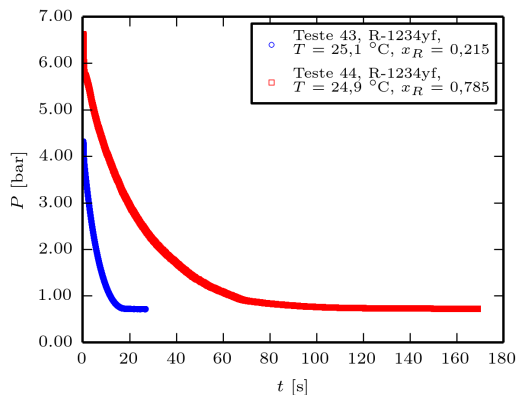
Figura 26 – Comparação de curvas de vazão mássica de testes com R-134a, $T \approx 10^\circ\text{C}$ e diferentes concentrações

ponto. Observa-se que, com uma maior pressão inicial e mais quantidade de refrigerante, a vazão mássica atinge níveis muito maiores, já que existe uma maior massa de refrigerante livre na forma de vapor.

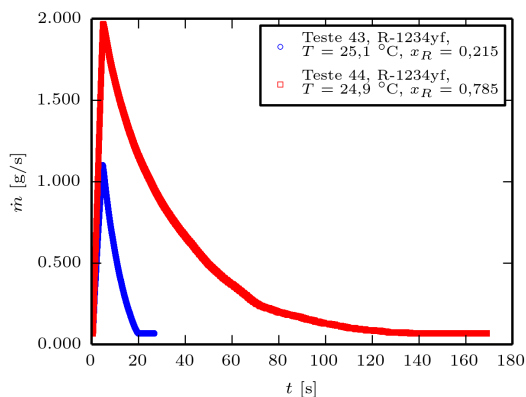
3.5.7 Comparações para mesma concentração e temperaturas diferentes

A Figura 28 mostra uma análise oposta, ou seja, mantém-se a concentração inicial, mas varia-se a temperatura. Esse comportamento é similar ao da Figura 25, onde a pressão de saturação de uma mistura de óleo e refrigerante aumenta com a temperatura e com a concentração de refrigerante. Assim, a maior temperatura inicial desloca as curvas para cima. Novamente, nos instantes iniciais as curvas são aproximadamente paralelas. Entretanto, acontece neste caso uma situação interessante: o teste com menor temperatura dura mais. Para melhor entender este fenômeno, é necessário observar a Figura 29, que mostra o comportamento da altura da camada de espuma em função do tempo.

Na Figura 29, observa-se que a altura máxima é inversamente proporcional à temperatura, provavelmente por causa da grande influência da temperatura sobre a viscosidade da mistura líquida, como já haviam apontado muitos trabalhos discutidos no Capítulo 2. O aumento da viscosidade (em temperatura menor) resulta em uma maior resistência viscosa, o que dificulta a drenagem do líquido pelos canais de Plateau, mantendo-os mais espessos e mais estáveis. A Figura 30



(a) Pressão



(b) Vazão mássica

Figura 27 – Comparação de curvas para um teste de R-1234yf, $T \approx 25^\circ\text{C}$ e concentrações diferentes

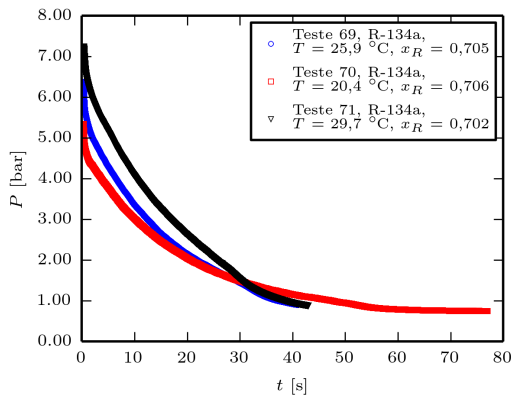


Figura 28 – Comparação de curvas de pressão para testes com R-134a, $x_R \approx 0,70$ e diferentes temperaturas

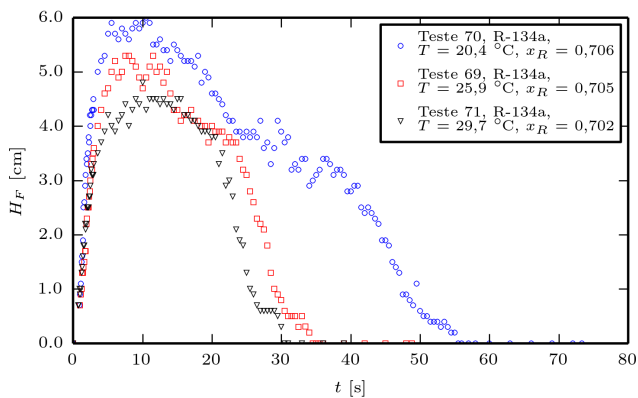


Figura 29 – Comparação de curvas de altura de espuma para testes com R-134a, $x_R \approx 0,70$ e diferentes temperaturas

ajuda a reforçar esta conclusão a respeito da influência da temperatura sobre a altura e estabilidade da camada de espuma, desta vez com dados para a mistura R-1234yf/POE ISO 10.

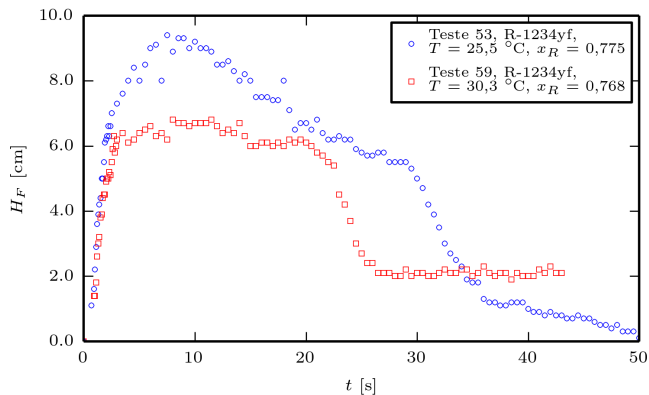


Figura 30 – Comparação de curvas de altura de espuma de misturas com R-1234yf, $x_R \approx 0,77$ e diferentes temperaturas

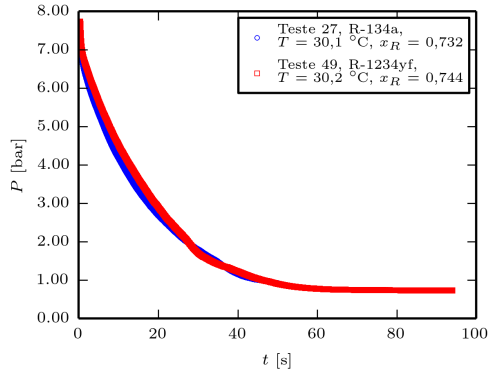
3.5.8 Comparações para mesmas condições e refrigerantes diferentes

A Figura 31 mostra uma comparação entre os resultados para as duas misturas em condições semelhantes. Existe uma variação mais perceptível principalmente no pico de vazão, mas é difícil dizer o quanto isso se deve a pequenas variações nas condições e o quanto se deve ao diferente refrigerante. De um modo geral, para as condições avaliadas, os comportamentos são bem semelhantes no tocante à queda de pressão e à vazão.

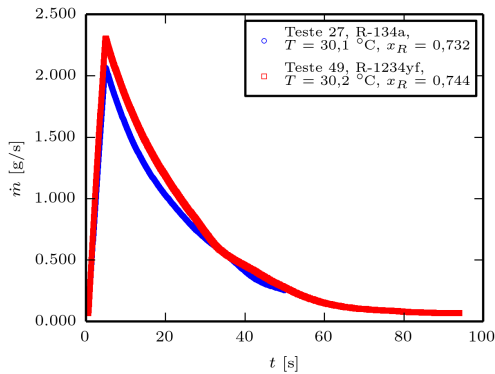
A influência dos diferentes refrigerantes na altura de espuma é analisada na Figura 32. Neste teste, foi observado que a espuma formada pelo desprendimento de R-134a é mais estável que a de R-1234yf. Como já foi dito, o comportamento de pressão das duas misturas é parecido (veja Figura 33), mas algumas propriedades apresentam variação tal que influenciam a espuma dessa forma. Estudos posteriores sobre as propriedades dessas misturas (em especial a viscosidade e a tensão interfacial, que são sempre citadas como parâmetros importantes), podem elucidar esse fenômeno.

3.5.9 Estimativa do grau de supersaturação

O desprendimento, ou dessorção, do refrigerante mediante a descompressão da mistura é um fenômeno de não-equilíbrio, regido por efeitos cinéticos (nucleação) e por processos de transferência de calor e de massa. Os conceitos de fração mássica de refrigerante no líquido e



(a) Pressão



(b) Vazão mássica

Figura 31 – Comparação de curvas de pressão para testes de diferentes misturas a $T \approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_R \approx 0,75$

solubilidade podem ser explorados neste contexto a fim de explicar os fenômenos observados com base na propriedade denominada *supersaturação*:

$$\Delta x_R(t) = x_R(t) - \omega_R(T, P) \quad (3.5)$$

onde P e T são também funções do tempo.

A supersaturação é um parâmetro chave para entender o presente trabalho. O refrigerante se desprende porque, a determinadas temperatura e pressão (impostas por fatores externos), a sua fração mássica

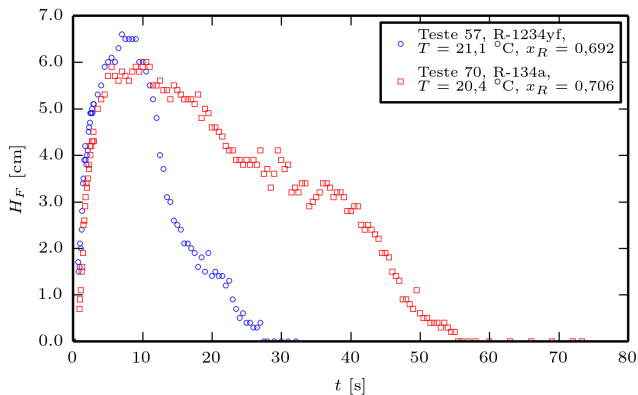


Figura 32 – Comparação de curvas de altura de espuma para teste com diferentes misturas a $T \approx 20^\circ\text{C}$ e $x_R \approx 0,70$

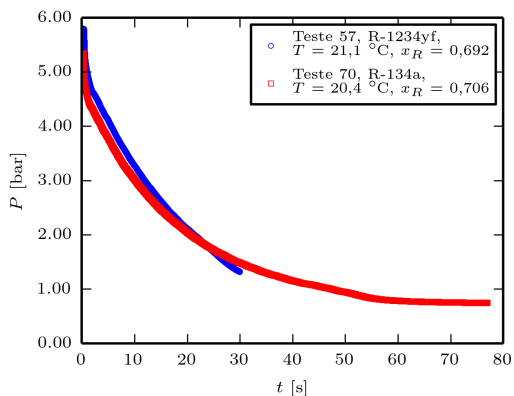


Figura 33 – Comparação de curvas de pressão para teste com diferentes misturas a $T \approx 20^\circ\text{C}$ e $x_R \approx 0,70$

na mistura torna-se maior que a solubilidade, ou seja, existe mais refrigerante presente na mistura (isto é, em excesso) do que a quantidade que ela suportaria em equilíbrio.

Como a temperatura e a pressão são inferidas experimentalmente, é possível calcular a solubilidade. Porém, não é possível medir a fração mássica de refrigerante no líquido porque, apesar da quantidade total de refrigerante poder ser determinada, não se sabe a quantidade

de refrigerante na camada de espuma. Mesmo assim, é possível fazer uma estimativa com base na Equação 3.1, que define a fração mássica global de refrigerante.

Comparando a Equação 3.1 com a Equação 3.2, observa-se que a fração z_R só se aproxima de x_R quando $m_R \approx m_{R,L}$, ou seja, quando a massa de vapor é pequena. Porém, z_R é uma estimativa e pode ser facilmente calculada porque:

$$m_R(t) = m_R(0) - \int_0^t \dot{m}_P(\tau) d\tau \quad (3.6)$$

onde \dot{m}_P é a vazão mássica de saída, que é medida pelo transdutor de vazão, bem como a massa no início.

Define-se, portanto, a *supersaturação global* na forma:

$$\Delta z_R = z_R - \omega_R \quad (3.7)$$

Essa variável pode ser obtida diretamente a partir de valores medidos. Sua incerteza também pode ser calculada a partir das incertezas das outras variáveis, usando os valores apresentados na subseção 3.1.1 e na subseção 3.5.1.

É importante ressaltar que apenas a pressão é medida continuamente ao longo do teste. Para determinar a supersaturação global, utiliza-se a temperatura estabelecida no início do teste. Desta forma, todos os valores de solubilidade e supersaturação assumem que a temperatura é constante, o que não é verdadeiro. Entretanto, a análise busca extrair o máximo de informações qualitativas dos testes, sendo as incertezas reais maiores do que as apresentadas aqui. O único ponto em que a incerteza da solubilidade tem um real significado físico é no início do teste, onde a temperatura é de fato medida (os valores são os apresentados nas Tabelas 2 e 3).

A Figura 34 apresenta uma comparação das curvas de z_R , ω_R e Δz_R para o teste 53.

A solubilidade decai com o tempo, como esperado, já que a capacidade teórica de a mistura reter refrigerante é diretamente proporcional à pressão. Observe que a incerteza é bem alta no começo, devido aos problemas já abordados, mas cai no final. Isso se deve principalmente à hipótese de processo isotérmico, e às baixas derivadas da solubilidade com a pressão em pressões baixas (ver Figura 8). Nessas condições, como a solubilidade varia pouco com a pressão, a incerteza desta não se propaga. Com a variação de temperatura que não é captada, essa incerteza deveria ser bem maior. Adicionalmente, espera-se que a solubilidade real seja maior que a estimada pelas curvas mostradas nas

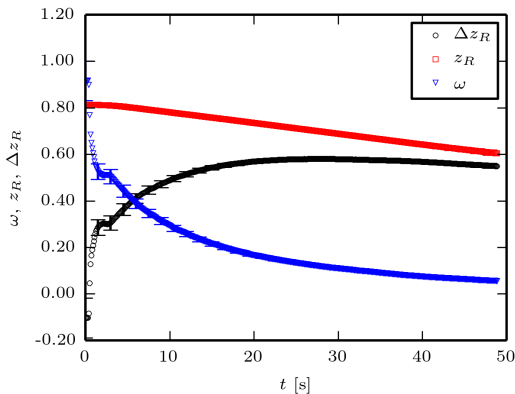


Figura 34 – Curvas de fração global, solubilidade e supersaturação global para o teste 53

figuras, já que, com a evaporação do refrigerante dissolvido no líquido, ocorrerá uma redução da temperatura do sistema. Como a solubilidade é inversamente proporcional à temperatura, esta fração mássica de equilíbrio não será tão baixa quanto a estimada com a hipótese de processo isotérmico.

A curva de fração global segue um comportamento esperado, com decaimento quase linear. Observando a curva de vazão mássica para esse teste, Figura 35, e comparando-a ao valor de massa no início, 76,09 g (Tabela 3), percebe-se que a ordem de grandeza da vazão é muito menor, o que justifica o lento decaimento da fração global. Além disso, a incerteza desta variável é bem baixa, devido à baixa incerteza dos parâmetros usados para calculá-la. Contudo, esta incerteza cresce com o tempo em virtude da integração da Equação 3.6.

Da diferença entre as curvas acima descritas resulta a supersaturação global. É possível destacar que ela não começa em zero por causa dos erros discutidos na subseção 3.5.1. A supersaturação tem uma elevação súbita no início, devido à queda repentina da solubilidade e ao decaimento lento da fração mássica. Isso está relacionado ao crescimento intenso inicial da camada de espuma. Nos instantes finais, a supersaturação começa a cair, o que se relaciona ao decaimento da espuma. É importante notar que, como a altura de líquido cai (por exemplo, ver Figura 20a), a massa de vapor é alta no fim (mesmo levando em conta a baixa densidade), o que faz com a fração mássica no líquido seja menor ainda e a supersaturação caia mais rapidamente.

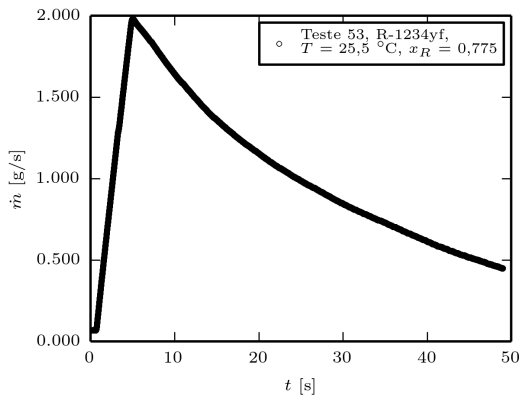
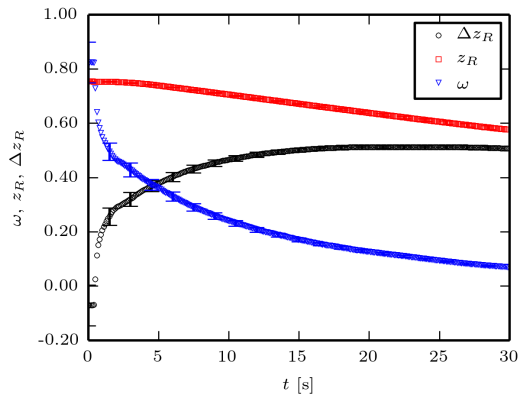


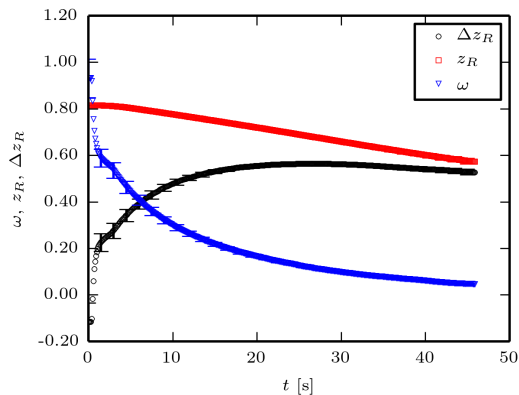
Figura 35 – Curva de vazão mássica para o teste 53

É importante notar que os pontos experimentais foram plotados com marcadores pequenos. Logo, uma curva mais “grossa” indica uma maior incerteza. Além disso, devido à influência da temperatura, que é menor que a temperatura inicial usada para calcular a solubilidade, espera-se que a curva de supersaturação real esteja mais próxima da curva de solubilidade do que a plotada nos gráficos para a solubilidade calculada com a hipótese de processo isotérmico.

A Figura 36 mostra as curvas para os outros testes com R-1234yf. De forma geral, as conclusões anteriores se mantêm. O teste 70, por durar mais, apresenta um detalhe interessante, mostrando que a incerteza da integração de fato cresce com o tempo, na Figura 37. A Figura 38 exibe as curvas para os testes 69 e 71, mostrando o comportamento semelhante da supersaturação global para estes casos.



(a) Teste 57



(b) Teste 59

Figura 36 – Curvas de supersaturação para os testes 57 e 59

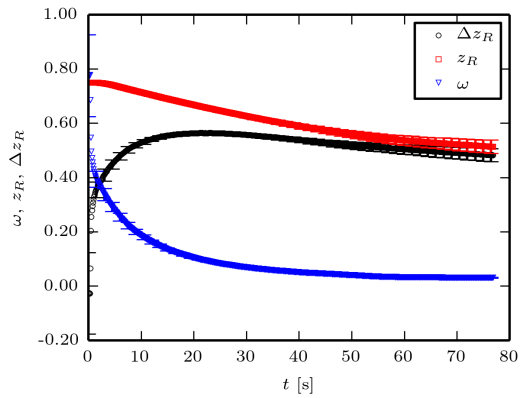
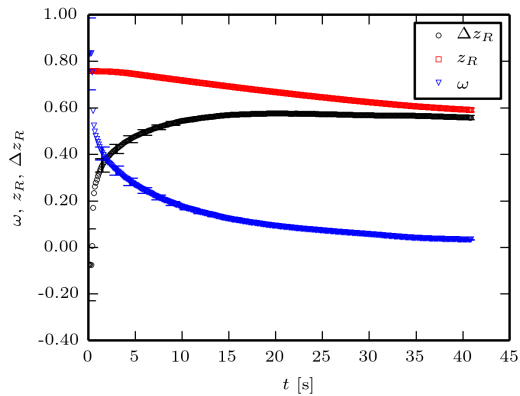
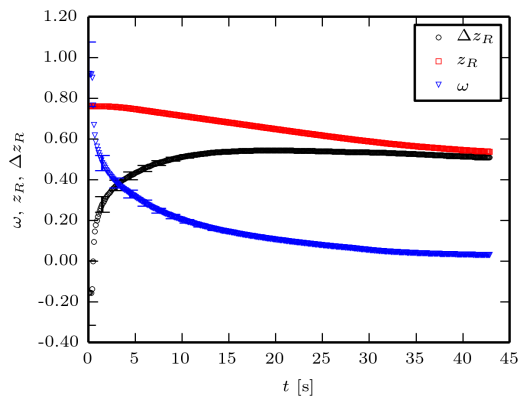


Figura 37 – Curvas de fração global, solubilidade e supersaturação global para o teste 70



(a) Teste 69



(b) Teste 71

Figura 38 – Curvas de supersaturação para os testes 69 e 71

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Conforme abordado no Capítulo 2, os dados experimentais de desprendimento de refrigerante e formação de espuma em misturas de óleo e refrigerante disponíveis na literatura cobrem poucas condições diferentes. Poucas misturas foram testadas e, para cada par, o intervalo de temperatura e concentrações não foi abrangente. Devido justamente a essa falta de dados empíricos, foi dada ênfase ao trabalho experimental, descrito no Capítulo 3. O modelo matemático apresentado neste Capítulo é simplificado, sendo formulado a partir das *escalas* do fenômeno. Desta forma, o objetivo do modelo se torna, principalmente, a determinação dos tempos de crescimento e decaimento da camada de espuma, da altura da camada de espuma e da relação entre o comportamento da pressão e da altura da camada de espuma.

Acredita-se que um modelo matemático simplificado, mas bem construído e coerente, pode fornecer informações valiosas sobre os principais parâmetros do problema e pode posteriormente ajudar a construção de métodos mais refinados, além da melhoria do próprio procedimento experimental.

4.1 Visão geral do problema de desprendimento e espuma-mento

Conforme registrado no Capítulo 1, grande parte dos sistemas de refrigeração emprega compressores em que óleo lubrificante é necessário para manter esses componentes em correto funcionamento. Em compressores herméticos, fluido refrigerante entra em contato direto com o óleo e parte dele é absorvido, formando uma mistura. A dinâmica dos processos de *absorção* e *dessorção* de refrigerante é importante para a compreensão do funcionamento de compressores herméticos que controlam a capacidade de refrigeração pela ciclagem liga-desliga do compressor.

O processo de absorção do refrigerante pelo óleo é um tema bastante estudado (MARCELINO NETO, 2011), sendo importante no momento da parada do motor elétrico, quando o sistema tende a uma condição caracterizada por uma pressão de equalização entre os componentes do sistema de refrigeração. A pressão de equalização é função do volume interno do sistema, da temperatura ambiente, das massas de óleo e refrigerante no sistema e do tempo em que o compressor fica

desligado. A pressão de equalização é intermediária entre as pressões de condensação e de evaporação e, quando o compressor dá a partida, a pressão da carcaça é reduzida do valor da pressão de equalização até a pressão de evaporação. É esta redução de pressão que dá origem à dessorção de refrigerante da mistura líquida, foco do presente estudo.

A geometria básica do sistema é apresentada na Figura 39. O cilindro que representa a seção de testes tem seção transversal A e altura total H . As alturas das camadas de líquido, espuma e vapor são respectivamente $H_L(t)$, $H_F(t)$ e $H_V(t)$. A pressão do sistema é $P(t)$, e o líquido tem uma certa composição caracterizada pela fração mássica de refrigerante $x_R(t)$. A camada de espuma é caracterizada principalmente por uma fração volumétrica de vapor $\bar{\epsilon}_V$ a ser explicada mais adiante.

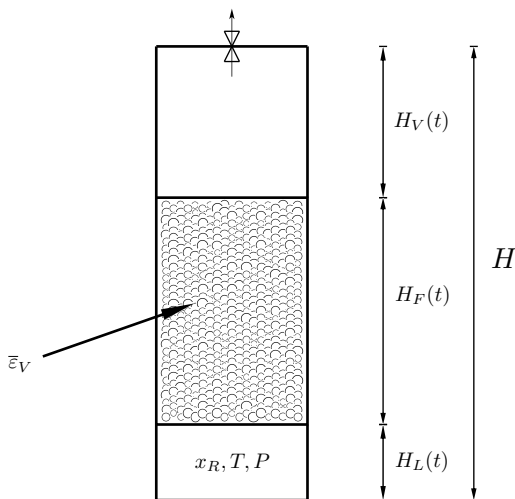


Figura 39 – Esquema detalhado de base para o modelo matemático

Por simplicidade, adota-se talvez a hipótese mais forte do problema: a temperatura é considerada uniforme e constante. Na realidade, a hipótese de sistema adiabático seria mais verdadeira, devido à rapidez do processo de expansão e da resistência imposta à transferência de calor pela espessura da célula de vidro e pela água escoando em baixa velocidade no reservatório. Porém, adotar a hipótese de sistema isotérmico elimina a necessidade de resolver balanços de energia, o que simplifica as equações e evita a necessidade de se resolver um sistema

de equações a cada passo de tempo (as equações diferenciais serão apresentadas posteriormente).

Além disso, é comum em estudos envolvendo lubrificantes e refrigerantes admitir que o óleo não se vaporiza, devido aos baixos valores de pressão de vapor dos óleos lubrificantes na faixa de temperatura de trabalho. Isso simplifica o trabalho por não ser necessário calcular a composição da fase vapor.

Como abordado na subseção 3.5.1, existem dois parâmetros relacionados que caracterizam a quantidade de refrigerante na mistura líquida: a fração mássica x_R e a solubilidade ω_R . No instante inicial, assume-se que a mistura está em equilíbrio:

$$x_R(0) = \omega_R(T, P(0)) \quad (4.1)$$

No modelo simplificado, o sistema de tubulação entre o cilindro principal e a atmosfera é representado por uma válvula. Assim, no instante $t = 0$, a válvula é aberta, fazendo com que o refrigerante escoe segundo uma taxa $\dot{m}_P(t)$. Com isso, a pressão imediatamente começa a cair. Pela Figura 8, mantendo a temperatura constante, a solubilidade cai com a pressão. Além disso, como a vaporização de refrigerante é em geral mais lenta que a vazão de vapor pela válvula (por exigir mais energia), a *solubilidade cai mais rapidamente que a fração de refrigerante na mistura*, fazendo com que a *supersaturação* (conferir subseção 3.5.9) cresça.

O excesso de energia associado à supersaturação fornece energia de ativação para nucleação de bolhas. Uma vez nucleadas, as bolhas crescem (já que a interface das bolhas geram gradientes de concentração que induzem a difusão) e, devido ao empuxo, sobem em direção à interface. Desde que haja disponibilidade de sítios de nucleação, a formação de bolhas é o principal mecanismo de vaporização porque é a maneira mais rápida do sistema voltar ao equilíbrio.

Em algumas situações, as bolhas, em número pequeno, sobem até a superfície e se rompem, liberando o vapor contido nelas. Em outros casos, a formação de bolhas é tão intensa que um grande número delas, com alta velocidade, rompe a interface e carrega líquido entre elas, gerando a camada de espuma. A camada é alimentada pelas bolhas que continuam se formando, mas é também diminuída pelo colapso de bolhas no topo da camada.

Em ambos os casos (com e sem espuma), a vaporização reduz o conteúdo de refrigerante no líquido. A condição final de equilíbrio é dependente das condições (pressão e temperatura) da vizinhança; a pressão do sistema entrará em equilíbrio com a pressão externa, e a mis-

tura assumirá uma nova concentração, determinada pela solubilidade do refrigerante nessas novas condições.

Nas próximas seções deste Capítulo, serão descritos os detalhes do modelo matemático proposto. A modelagem do problema é efetuada em duas partes: a modelagem das propriedades físicas da mistura e a modelagem dos processos dinâmicos. O cálculo das propriedades é importante no cálculo das condições iniciais e também no cômputo das propriedades ao longo de todo o processo, de maneira auxiliar. O modelo para os processos dinâmicos segue equações de conservação básicas, e descrevem os fenômenos transientes.

4.2 Modelagem das Propriedades Físicas

4.2.1 Equação de Estado

A equação de estado usada neste trabalho é a proposta por Peng e Robinson (1976), uma equação de estado cúbica que vem sendo usada na modelagem de misturas de óleo e refrigerante com sucesso, especialmente nas misturas utilizadas nesse trabalho (MARCELINO NETO; FRANÇA; BARBOSA JR., 2014).

A forma funcional da Equação de Peng-Robinson, explicitamente para o fator de compressibilidade Z é:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4.2)$$

onde A é um parâmetro de atração molecular e B é um parâmetro de repulsão. Ambos são adimensionais e são função da temperatura, da pressão, das propriedades dos fluidos e de um único parâmetro empírico de interação binária, k_{ij} , cujos valores para as misturas empregadas neste trabalho foram calculados por Marcelino Neto, França e Barbosa Jr. (2014).

Uma descrição detalhada da Equação de Peng-Robinson é apresentada no Apêndice B. É importante ressaltar que, em um estado caracterizado por P e T , a Equação 4.2 permite calcular três raízes para o fator de compressibilidade; a menor representa o líquido e a maior o vapor. A terceira raiz não tem significado físico. O fator de compressibilidade é usado diretamente para calcular as fugacidades dos componentes e, a partir delas, a solubilidade.

4.2.2 Densidade do líquido

A densidade (ou o volume específico, alternativamente) é uma propriedade termodinâmica e pode ser calculada por meio de equações

de estado. Entretanto, equações cúbicas, como a de Peng-Robinson, podem apresentar erros significativos no cálculo do volume específico da fase líquida. Esses erros não afetam os cálculos de equilíbrio de fases.

A deficiência das equações de estado cúbicas no cálculo da densidade do líquido é amplamente documentada na literatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2007), e pode ser corrigida utilizando-se o método empírico de translação de volume de Peneloux, Rauzy e Fréze (1982). Apesar da translação de volume ter sido aplicada com sucesso em misturas óleo-refrigerante (MARCELINO NETO; BARBOSA, 2008; MARCELINO NETO; BARBOSA, 2010), esta técnica não pode ser estendida às misturas usadas neste trabalho devido à falta de dados experimentais da densidade da fase líquida necessários para regredir os coeficientes empíricos do método.

Por outro lado, observou-se que as misturas de R-134a e R-1234yf e óleo POE ISO 10 apresentaram um pequeno desvio com relação ao comportamento de solução ideal dado pela Lei de Raoult (MARCELINO NETO; FRANÇA; BARBOSA JR., 2014). Desta forma, ao invés de aplicar a equação de estado de Peng-Robinson (sem correções) para o cálculo da densidade da mistura líquida, esta propriedade foi calculada a partir da regra dos volume aditivos (solução ideal), na seguinte forma:

$$\rho_L(T) = \left[\frac{x_R}{\rho_{R,\text{sat}}(T)} + \frac{1-x_R}{\rho_O(T)} \right]^{-1} \quad (4.3)$$

É importante observar que a densidade de uma solução ideal é função apenas da temperatura. A densidade do óleo foi calculada com base em curva fornecida pela Embraco (patrocinadora deste trabalho):

$$\rho_O = -0.0071T^2 - 0.1715T + 960.39 \quad (4.4)$$

onde a temperatura é em °C e a densidade em kg/m³.

Para calcular a densidade do refrigerante, foi usado um procedimento de interpolação com valores obtidos do software Refprop 8.0 (LEMMON; HUBER; MCLINDEN, 2013). A plataforma computacional usada para a implementação do modelo (Matlab R2012b), possui uma função de interpolação embutida, que foi configurada nesse trabalho para fazer uma interpolação cúbica com base em pontos vizinhos ao ponto sendo calculado.

De uma forma geral, as propriedades do refrigerante puro foram calculadas com base no Refprop 8.0, de maneira que nas seções a seguir serão descritas apenas as relações para o óleo puro e para as misturas.

4.2.3 Tensão interfacial

Para a tensão interfacial do óleo, foi utilizado o dado experimental obtido por Pizarro-Recabarren (2014) para o óleo POE ISO 10 à temperatura de 25 °C, que é de $\sigma_O = 35,02$ mN/m. Pizarro-Recabarren (2014) recomenda que a tensão interfacial da mistura R-134a/POE ISO 10 pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$\sigma^{1/7} = \tilde{x}_O \sigma_O^{1/7} + \tilde{x}_R \sigma_R^{1/7} \quad (4.5)$$

4.2.4 Viscosidade

Assim como a tensão interfacial, a viscosidade é uma propriedade de grande importância o cálculo de processos envolvendo espumas. A viscosidade do óleo puro foi calculada com uma correlação exponencial em função da temperatura, baseada em dados experimentais fornecidos pela Embraco:

$$\mu_O = 43.152 \exp(-0.035T) \quad (4.6)$$

em que a temperatura é expressa em °C e viscosidade em cP.

Para a viscosidade de misturas, foi usado o método de Grunberg e Nissan (1949), também descrito em Poling, Prausnitz e O'Connell (2007). Para a mistura óleo-refrigerante, usou-se:

$$\ln \mu = \tilde{x}_O \ln \mu_O + \tilde{x}_R \ln \mu_R \quad (4.7)$$

O parâmetro de não-idealidade referente à energia de ativação do escoamento viscoso usado no método de Grunberg e Nissan (1949) foi considerado nulo devido à falta de dados experimentais de viscosidade específicos para as misturas usadas no presente trabalho. Desvios com relação ao comportamento viscoso ideal apresentado pela Equação 4.7 podem ser importantes (MARCELINO NETO; BARBOSA, 2008). No entanto, acredita-se que neste estudo preliminar os efeitos de variação de propriedades possam ser acomodados em coeficientes de ajuste empíricos.

4.3 Modelagem dos Processos Dinâmicos

A estratégia básica da modelagem é aplicar as equações de conservação da massa para as fases líquidas das camadas inferior e de espuma, juntamente com modelos específicos para os fluxos entre estes domínios. Admite-se que os volumes e a massa das bolhas presentes são

muito menores que os valores totais, de maneira que as propriedades do volume AH_L possam ser tomadas como as do líquido.

4.3.1 Equações de conservação

Considere o domínio composto pela camada de líquido, conforme mostra a Figura 40.

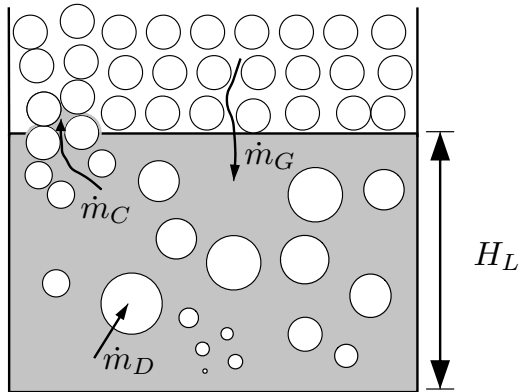


Figura 40 – Análise dos fluxos de massa da camada líquida

Traçando um volume de controle no líquido, existem três fluxos de massa por fronteiras:

1. \dot{m}_D , a taxa de desprendimento do refrigerante (que deixa a fase líquida);
2. \dot{m}_C , a vazão mássica de mistura líquida que é carregada pelas bolhas e entra na camada de espuma;
3. \dot{m}_G , a vazão mássica de drenagem da espuma para a camada de líquido.

A equação de conservação da massa para a camada inferior fica:

$$\frac{d}{dt}m_L = \dot{m}_G - (\dot{m}_D + \dot{m}_C) \quad (4.8)$$

A massa do líquido pode ser expressa como:

$$m_L(t) = \rho_L(t)AH_L(t) \quad (4.9)$$

Substituindo a expressão acima na Equação 4.8, tem-se uma expressão para a altura da camada de líquido:

$$\frac{d}{dt}H_L = \frac{1}{\rho_L} \left[\frac{\dot{m}_G - (\dot{m}_C + \dot{m}_D)}{A} - H_L \frac{d\rho_L}{dt} \right] \quad (4.10)$$

Como a mistura líquida tem dois componentes, pode-se analisar a conservação da massa de refrigerante líquido apenas, no mesmo volume de controle. Para isto, toma-se cada termo da Equação 4.8, multiplicando-o pela fração de refrigerante equivalente. Neste processo, é feita a hipótese de que a vaporização de refrigerante na espuma é muito menos intensa que no líquido, ou seja, o líquido presente na espuma possui a mesma concentração que a camada inferior.

As vazões de drenagem e de carregamento de bolhas transportam uma mistura com fração de refrigerante x_R . Por outro lado, a vazão de desprendimento é composta apenas por refrigerante (já que o óleo não se vaporiza). Logo, escreve-se equação de conservação da massa total de refrigerante na forma:

$$\frac{d}{dt}(x_R m_L) = x_R \dot{m}_G - (\dot{m}_D + x_R \dot{m}_C) \quad (4.11)$$

Usando a regra do produto e combinando a equação acima com a Equação 4.8, tem-se uma expressão para a variação da fração mássica de refrigerante na mistura líquida:

$$\frac{dx_R}{dt} = - \frac{(1 - x_R)\dot{m}_D}{\rho_L A H_L} \quad (4.12)$$

Para analisar a camada de espuma, calcula-se o volume de cada fase a partir da definição de uma fração de vapor média (conferir Figura 39) como:

$$\bar{\varepsilon}_V = \frac{V_{F,V}}{V_F} \quad (4.13)$$

onde $V_{F,V}$ é o volume de vapor da espuma e $V_F = AH_F$. Segue que o volume de líquido é $V_{F,L} = (1 - \bar{\varepsilon}_V)AH_F$.

Apesar das evidências experimentais da existência de um gradiente de fração volumétrica de gás na camada de espuma, esta será tratada neste trabalho como um parâmetro constante, cujo valor será discutido na subseção 4.3.3.

Admite-se que o líquido na espuma não muda de fase. Logo, os únicos termos de transferência são os fluxos de carregamento e drena-

gem, já analisados na camada de líquido. A equação de conservação da massa de mistura na fase líquida da camada de espuma é dada por:

$$\frac{d}{dt} m_{F,L} = \dot{m}_C - \dot{m}_G \quad (4.14)$$

Como a massa de líquido na camada de espuma é definida por:

$$m_{F,L} = \rho_L A(1 - \bar{\epsilon}_V) H_F \quad (4.15)$$

pode-se chegar à seguinte expressão para altura da camada de líquido:

$$\frac{dH_F}{dt} = \frac{1}{\rho_L} \left[\frac{\dot{m}_C - \dot{m}_G}{A(1 - \bar{\epsilon}_V)} - H_F \frac{d\rho_L}{dt} \right] \quad (4.16)$$

As Equações 4.10, 4.12 e 4.16 são as equações básicas do modelo, formando um sistema de equações que pode ser resolvido a partir de valores iniciais para as alturas e para a fração mássica de refrigerante. Nas próximas subseções, serão discutidas algumas relações de fechamento necessárias.

Convém observar que a camada de vapor não precisa ser modelada porque já se dispõe de uma equação para altura da camada de vapor. Como a altura da célula é constante, tem-se $H_V(t) = H - (H_F(t) + H_L(t))$.

4.3.2 Variação das propriedades

De forma geral, uma propriedade qualquer da mistura líquida, ϕ_L , é função da fração mássica de refrigerante, da temperatura e da pressão:

$$\phi = f(x_R, T, P) \quad (4.17)$$

Como temperatura é suposta constante, a variação de uma propriedade qualquer do líquido (por exemplo, a densidade) é dada por:

$$\frac{d\phi_L}{dt} = \frac{\partial\phi_L}{\partial x_R} \frac{dx_R}{dt} + \frac{\partial\phi_L}{\partial P} \frac{dP}{dt} \quad (4.18)$$

Para o vapor, a uma temperatura fixa, as propriedades dependem só da pressão:

$$\frac{d\phi_V}{dt} = \frac{\partial\phi_V}{\partial P} \frac{dP}{dt} \quad (4.19)$$

No presente modelo, a pressão poderia ser tratada como uma variável dependente, modelando-se a camada de vapor e o escoamento

através da válvula. No entanto, nesse estágio inicial do modelo, a pressão foi tomada como um dado de entrada, obtida do experimento. A simulação do modelo é aplicada a um teste, e prevê a altura da camada de espuma e a compara com o valor experimental. Assim, $P(t)$ é uma função conhecida para cada condição avaliada, obtida por interpolação da tabela de valores de tempo e pressão proveniente do experimento. A derivada temporal é calculada numericamente.

4.3.3 Relações para a fração volumétrica de gás

Na subseção 4.3.1, discutiu-se a hipótese de uma fração volumétrica média constante, restando, contudo, o problema de como calcular esse valor. De fato, a fração volumétrica local não é uniforme na espuma. Devido à drenagem, a base da camada de espuma tende a acumular mais líquido que o topo. Assim, é possível adotar um perfil para a fração de vapor ao longo da espuma, com algumas condições de contorno, conforme sugerido por Pilon, Fedorov e Viskanta (2002).

Na base, assume-se que as bolhas estão no seu empacotamento máximo, devido à alta quantidade de líquido. Isso equivale a considerar a base da espuma uma estrutura de arranjo de esferas do tipo cúbica de face centrada, que garante a maior concentração de esferas (CALLISTER JR., 2002). A fração volumétrica de gás na base da espuma é equivalente à fração de volume que esferas ocupam num cubo unitário seguindo esse arranjo, ou seja, $\varepsilon_{V,B} = 0,74$.

No topo da camada, quase não há líquido, já que ele está sendo continuamente drenado. Adota-se um valor de $\varepsilon_{V,T} = 0,99$ que representa esse limite.

O perfil adotado por Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) é parabólico, com as condições de contorno mencionadas acima. Também assume-se que a variação da fração ao longo da altura tende a zero no topo da camada (condição de derivada nula). Com isso, é possível achar uma relação entre o valor médio e os valores extremos de fração volumétrica na seguinte forma:

$$\bar{\varepsilon}_V = \frac{2\varepsilon_{V,T} + \varepsilon_{V,B}}{3} \quad (4.20)$$

Assim, com os valores mencionados, a Equação 4.20 fornece o valor $\bar{\varepsilon}_V = 0,91$ para a fração volumétrica média na espuma.

4.3.4 Modelo de nucleação

É necessário formular um modelo que permita calcular as taxas \dot{m}_D e \dot{m}_C , que são termos ligados à nucleação de bolhas. Para este fim,

busca-se uma fundamentação na Teoria Clássica de Nucleação, visto que a cavitação é o mecanismo principal de mudança de fase neste problema.

Segundo Brennen (1995), a taxa volumétrica de nucleação (número de eventos por unidade de volume e por unidade de tempo), J , pode ser expressa por uma relação na seguinte forma:

$$J = J_o \exp(-Gb) \quad (4.21)$$

onde J_o é um fator de proporcionalidade, definido por Blander e Katz (1975 apud BRENNEN, 1995)

$$J_o = N \left(\frac{2\sigma}{\pi m_M} \right)^{1/2} \quad (4.22)$$

onde m_M é a massa de uma molécula ($m_M = M/N_A$, sendo M a massa molecular e N_A o número de Avogadro) e N é a densidade de moléculas.

O número de Gibbs, Gb , é definido por:

$$Gb = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2 k_B T} \quad (4.23)$$

Na Equação 4.23, k_B é a constante de Boltzmann e ΔG_v é uma energia livre por unidade de volume (com unidades de pressão, portanto).

Em seu estudo sobre cavitação, Brennen (1995) definiu a energia livre por unidade de volume como a diferença entre a pressão de equilíbrio (saturação) e a pressão local, que é menor que a de equilíbrio. Em problemas envolvendo a mudança de fase por aquecimento ou resfriamento a pressão constante (fusão, solidificação, condensação ou vaporização), a energia livre por unidade de volume é escrita em função do produto entre a entalpia de mudança de fase e um grau de superaquecimento ou de sub-resfriamento, dependendo da situação. De qualquer forma, o número de Gibbs representa uma razão entre a energia necessária para sustentar o crescimento de núcleos de uma nova fase — representada pelo termo de tensão interfacial — e a energia disponível no meio, que é a própria energia livre.

O presente trabalho apóia-se na Teoria Clássica para definir um número de Gibbs modificado em função do grau de supersaturação da mistura, Δx_R , que representa a energia disponível (isto é, a força motriz) para a formação de núcleos de vapor de refrigerante:

$$Gb^* = \frac{\sigma^3}{(\Delta x_R \rho_L h_{lv})^2 k_B T} \quad (4.24)$$

onde σ é a tensão interfacial da mistura e h_{lv} é a entalpia de vaporização da mistura.

Da mesma forma, a taxa volumétrica de nucleação na teoria modificada pode ser escrita como:

$$J^* = J_o^* \exp(-C_2 G b^*) \quad (4.25)$$

onde a constante C_2 é um parâmetro de ajuste empírico responsável, dentre outros efeitos, pelo caráter heterogêneo do processo de nucleação junto à superfície do agitador magnético. Convém notar também que as constantes numéricas presentes na Equação 4.23 são absorvidas pela constante de ajuste.

O fator de proporcionalidade na teoria modificada é modelado como:

$$J_o^* = N^* \left(\frac{2\sigma N_A}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (4.26)$$

onde M é a massa molecular equivalente da mistura.

A densidade de moléculas por unidade de volume (modificada), N^* , é modelada de forma explícita como o produto entre a densidade do líquido e o grau de supersaturação da mistura a fim de quantificar a dependência da taxa de nucleação com relação ao excesso de refrigerante em solução:

$$N^* = C_1 \rho_L \Delta x_R \quad (4.27)$$

onde C_1 é uma constante de ajuste.

A taxa volumétrica J é convertida em vazão mássica através do seu produto com o volume da camada de líquido, ou seja:

$$\dot{m}_D = J^* A H_L \quad (4.28)$$

A vazão de líquido carregada pode ser estimada considerando que, na interface, a vazão de vapor (na forma de bolhas) carrega uma quantidade de líquido na proporção da fração volumétrica de vapor na base da camada. Sendo $\varepsilon_{V,B}$ essa fração, os volumes de vapor e líquido na interface se relacionam por:

$$V_{F,L} = \frac{1 - \varepsilon_{V,B}}{\varepsilon_{V,B}} V_{F,V} \quad (4.29)$$

Essa relação volumétrica é suposta invariante no tempo, ou seja, a cada instante, as taxas (volumétricas) com que o vapor e líquido

se relacionam podem ser calculadas pela mesma expressão. Usando as vazões volumétricas, tem-se que:

$$\dot{V}_{F,L} = \frac{1 - \varepsilon_{V,B}}{\varepsilon_{V,B}} \dot{V}_{F,V} \quad (4.30)$$

e assim:

$$\frac{\dot{m}_C}{\rho_L \dot{A}} = \frac{1 - \varepsilon_{V,B}}{\varepsilon_{V,B}} \frac{\dot{m}_D}{\rho_V \dot{A}} \quad (4.31)$$

Portanto, o vazão de líquido carregada pode ser diretamente estimada como:

$$\dot{m}_C = \frac{\rho_L}{\rho_V} \frac{1 - \varepsilon_{V,B}}{\varepsilon_{V,B}} \dot{m}_D \quad (4.32)$$

É importante observar que a expressão dada pela Equação 4.32 é uma estimativa, já que, num instante t , a vazão que está sendo nucleada não está carregando vapor para cima, pois existe um atraso entre a nucleação e o carregamento de líquido.

4.3.5 Modelo de drenagem

Os modelos de drenagem geralmente usados na literatura (em particular o de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002)) não dispunham da generalidade requerida para serem aplicados a esse trabalho, uma vez que modelavam espumas com injeção de gás, com foco puramente na fase de decaimento da espuma, partindo de uma altura maior que zero. É importante comentar que foram feitas diversas simulações com o modelo de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) para as condições deste trabalho, que mostraram instabilidade numérica e dificuldade de prever o comportamento experimental.

O trabalho de Ambulgekar, Dedhia e Pandit (2004) usou uma analogia com meios porosos, e embora os condições do problema fossem bem diferentes (principalmente a altura constante), foi instrutiva a ideia de equacionar o balanço de forças viscosas e gravitacionais, numa tentativa de obter um modelo mais geral, como será apresentado a seguir.

Para entender o raciocínio por trás da formulação do modelo para a vazão de drenagem, é utilizada uma figura típica de uma curva de altura de espuma, Figura 41.

No começo, a altura da espuma sobe de maneira quase linear, o que mostra que a nucleação é mais dominante que a drenagem. Em

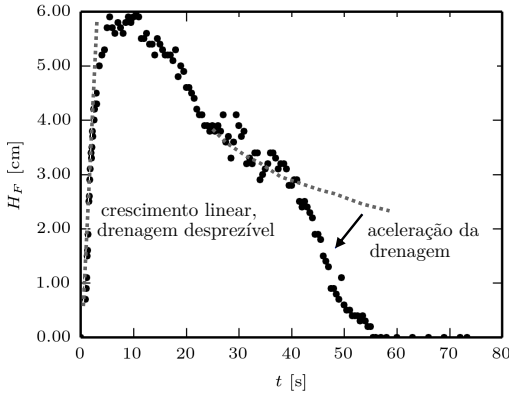


Figura 41 – Curva de altura de espuma, mostrando os padrões de drenagem ao longo do tempo

outras palavras, o contínuo fluxo de bolhas na base da espuma acaba por impedir a drenagem do líquido.

Por outro lado, perto do fim, o processo de drenagem sofre uma aceleração. Visualmente, nesta etapa final do teste, são observadas bolhas maiores e filmes mais finos, que intensificam o colapso de bolhas e, conseqüentemente a drenagem.

A ideia central do modelo de drenagem é que este é regido majoritariamente pelo escoamento pelos canais de Plateau, tendo a ação gravitacional como força motriz. Entretanto, esta influência da gravidade interage com outros fatores, que não são uniformes no tempo; a magnitude desse efeito começa pequena e se intensifica no fim. Baseado nessa análise, a vazão de drenagem é modelada na forma:

$$\dot{m}_G = m_o'' A \left[\exp \left(C_4 \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (4.33)$$

onde C_4 é uma constante empírica e o termo de proporcionalidade m_o'' leva em conta o efeito da altura da camada de espuma, ou seja:

$$m_o'' = C_3 \bar{\rho} \sqrt{g H_F} \quad (4.34)$$

onde C_3 é uma constante empírica (equivalente a um coeficiente de descarga, ou de vazão) e a densidade média, $\bar{\rho}$, será definida mais adiante.

A constante de tempo usada na adimensionalização do argumento da função exponencial da Equação 4.33 é definida com base na escala de tempo da drenagem. Logo:

$$\tau = \frac{H_c}{U_D} \quad (4.35)$$

onde H_c e U_D são altura e velocidades características.

Através de uma analogia com escoamentos em meios porosos, admite-se que U_D é a velocidade superficial nos canais de Plateau, a qual pode ser determinada pela Lei de Darcy para escoamentos em baixas velocidades em meios porosos. Segundo Kaviany (1995),

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{\mu_L}{K} U_D \quad (4.36)$$

onde z é o eixo segundo a altura da espuma e K é a permeabilidade do meio.

Nessa analogia, supondo que a espuma esteja em equilíbrio mecânico, o gradiente de pressão é hidrostático:

$$\frac{dP}{dz} = -\bar{\rho}g \quad (4.37)$$

onde a densidade média é dada por:

$$\bar{\rho} = (1 - \bar{\varepsilon}_V)\rho_L + \varepsilon_V\rho_V \quad (4.38)$$

a qual também é usada na Equação 4.34.

Substituindo a Equação 4.37 em 4.36, tem-se uma expressão para a velocidade superficial:

$$U_D = \bar{\rho}g \frac{K}{\mu_L} \quad (4.39)$$

Por simplicidade, o modelo de Carman-Kozeny (KAVIANY, 1995) foi usado para calcular a permeabilidade do meio poroso, admitindo que este seja composto por partículas esféricas monodispersas. Dessa forma:

$$K = \frac{(1 - \bar{\varepsilon}_V)^3 4R_B^2}{180\bar{\varepsilon}_V^2} \quad (4.40)$$

onde o raio da bolha, R_B , foi estimado a partir de análises visuais da drenagem, sendo 1 mm um valor típico, usado nas simulações.

A altura inicial do líquido, $H_L(0)$, foi usada como altura característica neste modelo. Apesar da altura da camada de espuma ser o parâmetro mais fisicamente consistente, pelo fato desta variável poder

atingir valores nulos, problemas numéricos foram observados durante a resolução do modelo. É importante considerar, entretanto, que a altura da camada de líquido é da mesma ordem de grandeza que a altura atingida pela espuma, de forma que os tempos característicos são semelhantes.

4.4 Resultados numéricos

Foram feitas simulações para os 6 testes com medição de altura mostrados no Tabela 4. As condições iniciais desses testes foram as obtidas experimentalmente, mostradas nas Tabelas 2 e 3.

Para a altura de espuma, foi utilizada uma condição inicial de 1 mm, visto que uma altura inicial nula gerava instabilidades numéricas. Tal efeito pode ser investigado em trabalhos futuros, mas acredita-se que seja de importância secundária.

Não há critérios de parada; as simulações são executadas pelo tempo especificado. Tentou-se rodar o modelo ao longo de todo o intervalo de tempo observado nos ensaios para a duração da camada de espuma, tirando-se alguns segundos ao final para evitar problemas quando a altura é nula.

4.4.1 Ajuste de coeficientes

Conforme apresentado anteriormente, existem quatro coeficientes empíricos no modelo, dois para o modelo de nucleação e dois para o modelo de drenagem. O procedimento de determinação dos valores dos coeficientes é descrito a seguir.

Primeiramente, um modelo simplificado, considerando as propriedades físicas constantes, foi resolvido com auxílio do software Mathematica 9, para cada teste, com o objetivo de encontrar faixas de valores representativos para os coeficientes. O Mathematica permite criar gráficos interativos, nos quais os coeficientes podem ser variados e o resultado muda dinamicamente. Esse exercício foi muito importante para se ter uma ideia do impacto de cada coeficiente.

Esses valores de primeira aproximação foram inseridos no modelo completo, implementado em Matlab R2012b, mais apropriado para trabalhos numéricos. Através de uma abordagem heurística, foi encontrada uma segunda “geração” de coeficientes, ou seja, um conjunto para cada teste. O método de comparação neste estágio foi visual, comparando com os resultados experimentais para a altura da espuma.

Em seguida, foi definido um intervalo de $\pm 50\%$ em torno das segundas estimativas de cada um dos quatro coeficientes, discretizado

em 6 subintervalos. Logo, para cada teste, foram feitas $(6 + 1)^4 = 2401$ simulações. A cada simulação, era calculado o erro médio quadrático RMS normalizado e_{H_F} :

$$e_{H_F} = \frac{\sqrt{\sum \frac{(H_{F,exp} - H_{F,num})^2}{N}}}{\max(H_{F,exp}) - \min(H_{F,exp})} \quad (4.41)$$

onde N é o número de pontos experimentais. Os índices *exp* e *num* indicam resultados experimentais e numéricos, respectivamente.

Com isso, é possível definir um conjunto ótimo de coeficientes *para cada teste*, com o mínimo valor do erro RMS.

Em seguida, foram repetidas as simulações, mas tentando minimizar o erro *médio* de todos os testes para cada conjunto de coeficientes, tentando achar valores globais. Idealmente, as constantes empíricas são universais, já que a princípio o efeito das propriedades já foi considerado nos modelos de nucleação e drenagem.

Ao considerar os resultados numéricos, é importante levar em conta as hipóteses simplificativas e as restrições do modelo. Em particular, a hipótese de problema isotérmico é a mais forte e deve ser a causa da maior parte dos desvios.

4.4.2 Simulações individuais

São mostrados nesta seção os resultados que apresentaram o menor erro, e_{H_F} , para cada condição experimental. Primeiramente, são apresentadas as curvas de altura da camada de espuma.

A Figura 42 mostra o resultado das simulações para o teste 57. Como dito no início desse capítulo, o objetivo principal é prever as escalas dos fenômenos. É possível observar que o modelo capta as principais fases: o crescimento linear, o momento de pico, o decaimento acelerado. O modelo prevê uma altura máxima 15% maior, e o tempo para atingir esse máximo é aproximadamente o mesmo.

Como foi dito na subseção 3.5.4, o teste 59 apresentou um comportamento anômalo, com um segundo momento de equilíbrio. O modelo não consegue captar isso, como mostra a Figura 43. Entretanto, o período de crescimento e altura máxima são reproduzidos.

A Figura 44 mostra o resultado para o teste 53. Novamente, a tendência geral é muito bem prevista pelo modelo, sem que as constantes empíricas sejam muito distintas dos casos anteriores.

Com as Figuras 42 a 44, pode-se perceber uma característica fundamental: o modelo de nucleação consegue reproduzir as partes iniciais do processo com sucesso. A forma funcional é consistente com

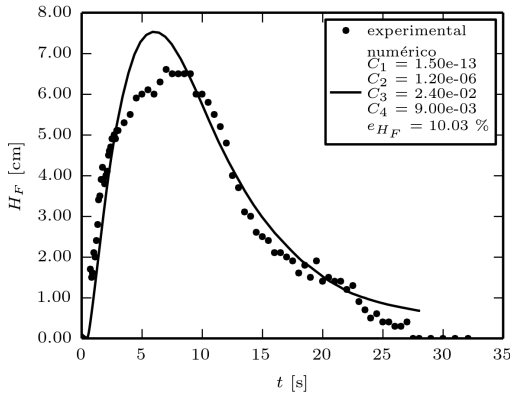


Figura 42 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 57 (R-1234yf/POE ISO 10)

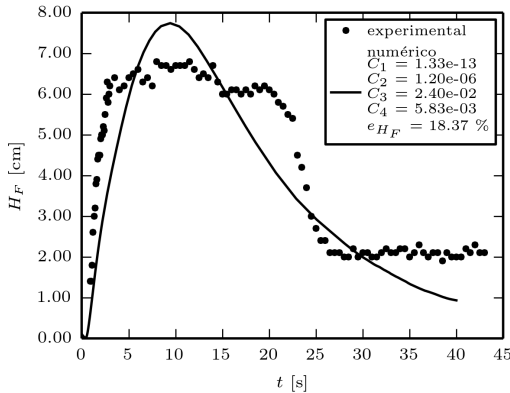


Figura 43 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 59 (R-1234yf/POE ISO 10)

as teorias apresentadas na literatura, sendo fisicamente realista. Na subseção 3.5.9, mostrou-se que a supersaturação global, que age como estimativa da supersaturação na mistura líquida, atinge um pico no início e cai com o passar do tempo. É este comportamento que guia a nucleação.

O modelo de drenagem, embora consiga modelar a ordem de grandeza do fenômeno, tem mais problemas. A aceleração da drenagem

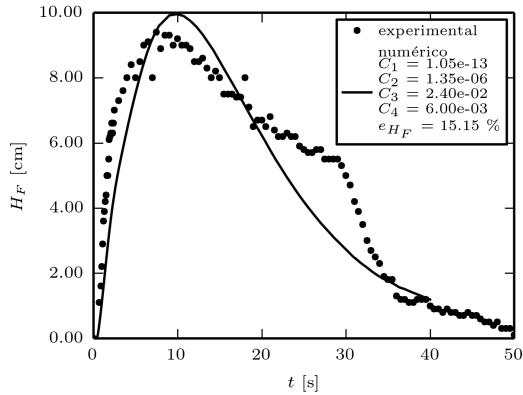


Figura 44 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 53 (R-1234yf/POE ISO 10)

precisa ser melhor modelada. As hipóteses de raio da bolha constante e uniforme e de fração de vapor média constante são provavelmente as que têm maior impacto.

A Figura 45 mostra uma comparação dos resultados para os três testes já abordados, com R-1234yf e POE ISO 10. O efeito negativo da temperatura sobre a altura da camada de espuma é percebido pelo modelo. Da mesma forma, o efeito de minimizar o erro RMS ao longo de toda a simulação leva a curva de crescimento do teste 59 mais para a direita, em virtude de seu comportamento imprevisível.

Os testes com a mistura R-134a/POE ISO 10 são analisados a seguir. A Figura 46 mostra os resultados para o teste 69. É interessante notar que, perto do final, embora a magnitude das alturas não seja a mesma, a altura experimental cresce um pouco no final e o modelo percebe essa perturbação, possivelmente fruto de alguma oscilação na pressão, que é dado de entrada no modelo.

O teste 71, mostrado na Figura 47, apresenta o pior resultado para a mistura envolvendo o R-134a, possivelmente em função do seu período de estabilidade. Apesar desse fenômeno não ser reproduzido pelo modelo, o erro RMS não foi o pior entre todas as simulações.

A Figura 48 mostra o teste 70, cuja simulação numérica exibiu resultados de qualidade bastante boa em relação aos dados experimentais. De uma forma geral, a etapa inicial de crescimento linear da camada de espuma foi melhor representada nos testes com a mistura R-134a/POE ISO 10 do que para a mistura R-1234yf/POE ISO 10.

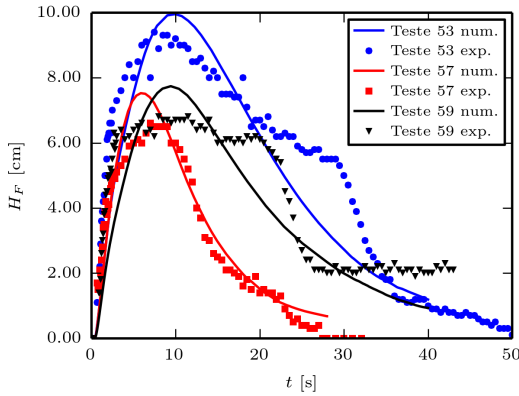


Figura 45 – Comparação dos resultados numéricos para altura da camada de espuma para os testes com R-1234yf e POE ISO 10. Os coeficientes são os da Tabela 5

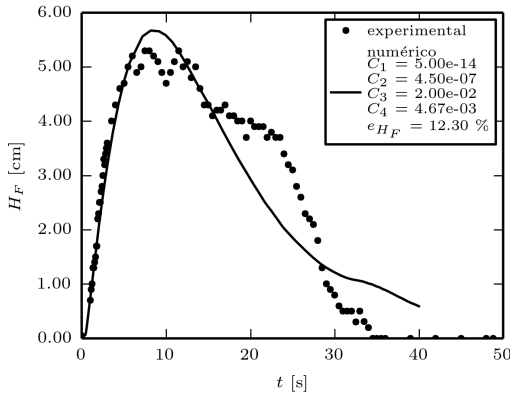


Figura 46 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 69 (R-134a/POE ISO 10)

Por fim, a Figura 49 mostra a comparação para os testes da mistura R-134a/POE ISO 10, que reforça todos os pontos já abordados nesta seção.

A altura de líquido também é um resultado do modelo (através da Equação 4.10) — embora a otimização dos coeficientes seja feita com base na altura de espuma — e a Figura 50 mostra a curva desta

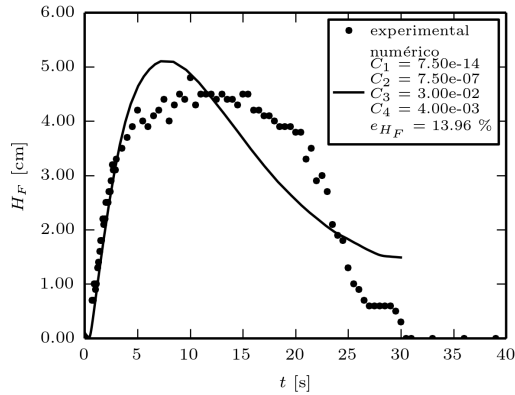


Figura 47 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 71 (R-134a/POE ISO 10)

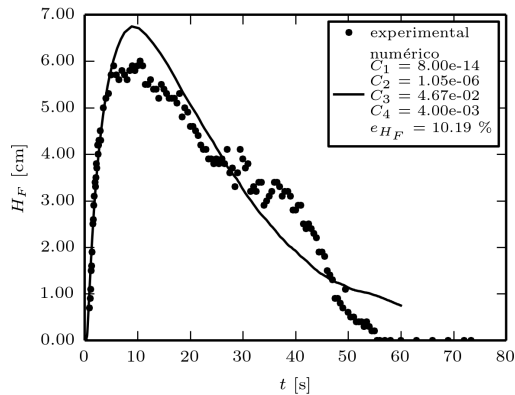


Figura 48 – Simulação numérica de altura da camada de espuma para o teste 70 (R-134a/POE ISO 10)

variável para o teste 57 (conferir com a Figura 42).

Nos instantes iniciais, a curva numérica segue a tendência do resultado experimental, mas depois os resultados sofrem um desvio maior. Os erros na etapa de drenagem apresentados nesta seção podem contribuir para isto, bem como a hipótese isotérmica; a camada de líquido deve ter sua temperatura reduzida para ceder calor de vaporização para as bolhas, aumentando sua densidade, e essa contração não é prevista

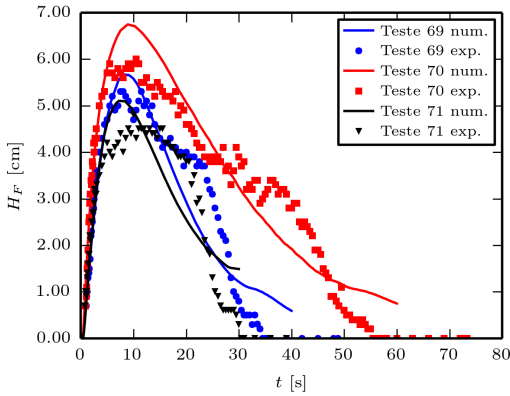


Figura 49 – Comparação dos resultados numéricos de altura da camada de espuma para os testes com R-134a e POE ISO 10. Os coeficientes são os da Tabela 5

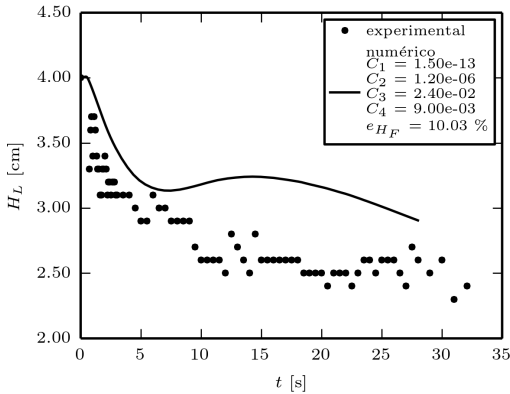


Figura 50 – Simulação numérica da altura da camada de líquida para o teste 57 (R-1234yf/POE ISO 10)

pelo modelo. Todos os resultados numéricos para H_L superestimaram essa variável, em relação aos valores empíricos.

Para comparação, a Figura 51 mostra outra curva de altura de líquido, como ilustração do descrito acima.

A Tabela 5 mostra os coeficientes calculados para os resultados mostrados nesta seção. Ressalta-se que a ordem de grandeza de um

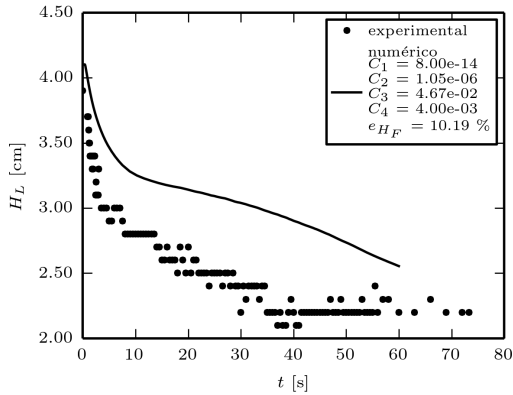


Figura 51 – Simulação numérica da altura da camada de líquida para o teste 70 (R-134a/POE ISO 10)

mesmo coeficiente é a mesma para todos os testes.

Tabela 5 – Coeficientes para as simulações numéricas otimizadas individualmente

Teste	C_1	C_2	C_3	C_4	e_{HF} (%)
53	$1,05 \times 10^{-13}$	$1,35 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-3}$	15,17
57	$1,50 \times 10^{-13}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-3}$	10,02
59	$1,33 \times 10^{-13}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-3}$	18,38
69	$5,00 \times 10^{-14}$	$4,50 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-3}$	12,26
70	$8,00 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$4,67 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-3}$	10,19
71	$7,50 \times 10^{-14}$	$7,50 \times 10^{-7}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-3}$	13,94

4.4.3 Simulações globais

Idealmente, os coeficientes da Tabela 5 deveriam ser iguais, já que, teoricamente, a influência de diferentes misturas, temperaturas e concentrações é levada em conta nas propriedades físicas das equações do modelo. O fato de os coeficientes de ajuste serem diferentes indica que existem melhorias possíveis no modelo.

Observa-se na Tabela 5 que os coeficientes variam pouco; os expoentes variam em até uma ordem de grandeza, mas as bases compensam essa diferença. Por exemplo, na coluna C_1 , a maior diferença seria entre $0,5 \times 10^{-13}$ e $1,5 \times 10^{-13}$. Ou seja, em tese, deve ser possível achar um conjunto de coeficientes que representem, *em média*, todos os testes. Este exercício foi realizado por meio de simulações ao

longo de todo o intervalo para os coeficientes (conforme explicado na subseção 4.4.1) e tentando achar o conjunto que *minimizasse a média aritmética do desvio RMS*. Obviamente, individualmente, os resultados não são tão bons quanto os da subseção 4.4.2, mas demonstram ser um começo em busca de um modelo mais universal. Os coeficientes da simulação global são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Coeficientes para as simulações numéricas otimizadas globalmente

Coeficiente	Valor
C_1	$7,75 \times 10^{-14}$
C_2	$9,00 \times 10^{-7}$
C_3	$2,65 \times 10^{-2}$
C_4	$5,00 \times 10^{-3}$
e_{H_F} (médio)	29,44 %

A simulação que apresentou o melhor resultado foi o teste 69, mostrado na Figura 52. A curva numérica possui maior altura máxima, mas capta o processo inicial de nucleação e tem um comportamento similar à Figura 46 na drenagem.

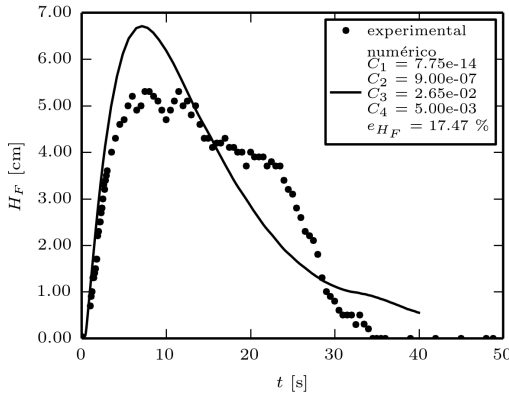


Figura 52 – Resultados da simulação numérica global para o teste 69 (R-134a/POE ISO 10)

O teste 53, Figura 53, apresenta um comportamento bom também, seguindo a mesma “forma” da curva experimental e com algumas diferenças na magnitude. É interessante observar que as Figuras 52 e

53 representam misturas diferentes, o que é indicativo da existência de coeficientes globais capazes de representar qualitativamente o comportamento da altura da camada de espuma.

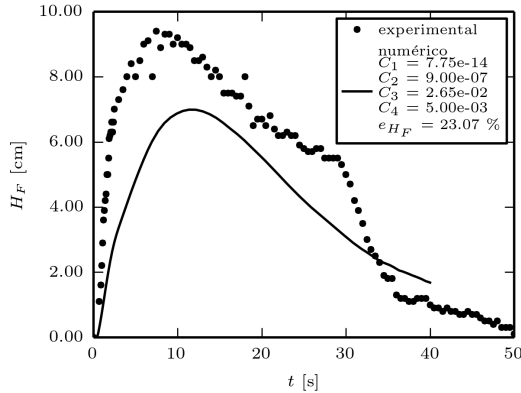


Figura 53 – Resultados da simulação numérica global para o teste 53 (R-1234yf/POE ISO 10)

A Figura 54 mostra o teste 71, cujo resultado numérico consegue reproduzir com certa fidelidade o momento inicial e o nível da altura nos instantes finais. A região intermediária, contudo, fica comprometida devido à existência do patamar que se sustenta entre, aproximadamente, 10 e 20 s do teste.

Como foi otimizada a média dos desvios, alguns testes apresentaram problemas. A Figura 55 mostra dois testes que apresentaram resultados não satisfatórios, com desvios altos, onde quase não é possível notar nenhuma concordância entre resultados numéricos e experimentais. O fato dos piores resultados ocorrerem para a mistura de R-1234yf/POE ISO 10 indica a necessidade de uma melhor modelagem das propriedades termofísicas dessa mistura e deste fluido refrigerante (como indicado na seção 4.2, ainda faltam dados empíricos).

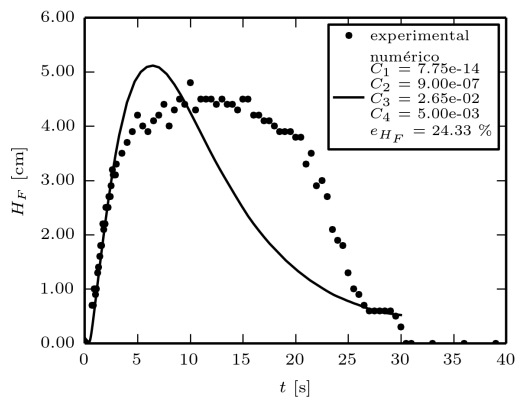
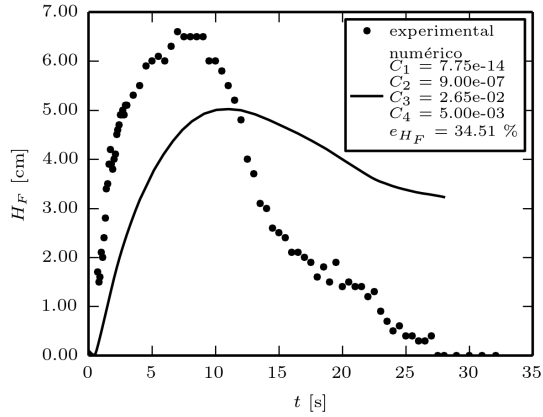
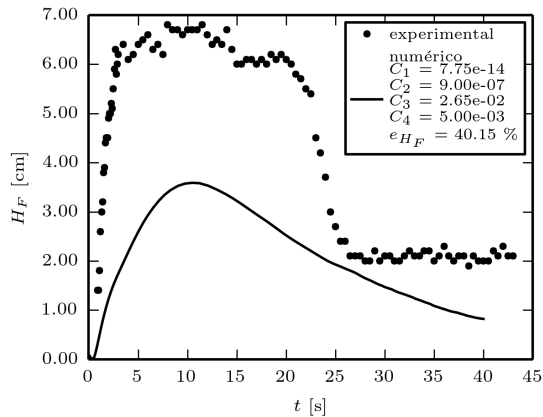


Figura 54 – Resultados da simulação numérica global para o teste 71 (R-134a/POE ISO 10)



(a) Teste 57 (R-1234yf/POE ISO 10)



(b) Teste 59 (R-1234yf/POE ISO 10)

Figura 55 – Resultados numéricos da simulação global com erros altos

A Figura 56 mostra os resultados do teste 70, onde as tendências iniciais e finais são bem captadas, mas a simulação numérica mostra uma altura da camada de espuma muito maior que a atingida.

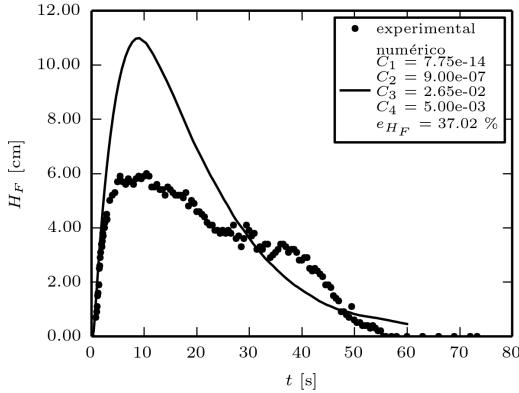


Figura 56 – Resultados da simulação numérica global para o teste 70 (R-134a/POE ISO 10)

A Tabela 7 mostra os erros individuais resultantes da otimização global.

Tabela 7 – Erros das simulações numéricas otimizadas globalmente

Teste	e_{H_F} (%)
53	23,07
57	34,51
59	40,15
69	17,47
70	37,02
71	24,33

O modelo apresentado neste capítulo consiste de uma abordagem inicial para a predição do comportamento da camada de espuma formada pela despressurização de uma mistura óleo-refrigerante. Apesar da simplicidade, trata-se de um modelo original, inédito na literatura.

O modelo matemático possui algumas hipóteses simplificativas que devem ser responsáveis por grande parte dos erros, em particular as considerações de que são constantes a temperatura, o raio das bolhas e a fração volumétrica média de gás. O processo de mudança de fase no

desprendimento deve alterar a temperatura de líquido, e as filmagens realizadas mostram que a estrutura da espuma muda com o tempo, invalidando de certa forma estas hipóteses.

Além disso, grande parte dos problemas nas curvas numéricas ocorre na fase de drenagem da espuma, o que indica que é necessário buscar um melhor modelo para esse fenômeno. A analogia com meios porosos é um caminho, mas a abordagem semi-empírica usando o efeito da altura e um fator multiplicativo exponencial (como mostrado na subseção 4.3.5) pode ser refinada.

Também é preciso desenvolver novos e melhores modelos para as propriedades físicas, como já foi dito.

Avanços futuros poderão partir dos resultados mostrados aqui para incorporar todas essas melhorias, que certamente reduzirão os desvios observados com relação aos resultados experimentais.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Esta dissertação apresentou um estudo sobre a formação de espuma em misturas de fluido refrigerante e óleo lubrificante. Foram testadas as misturas R-134a/POE ISO 10 e R-1234yf/POE ISO 10, sendo a primeira amplamente usada em sistemas de refrigeração doméstica com compressores herméticos e a segunda caracterizada por um novo refrigerante de menor impacto ambiental, substituto em potencial do primeiro. As condições experimentais variaram de 10 a 35 °C, em diferentes níveis de concentração. Foram levantadas curvas de pressão e vazão mássica dessorvida para 71 testes, formando um mapa de condições experimentais mais abrangente do que o disponível atualmente na literatura. Alguns testes foram selecionados para análise visual por meio de filmagem a alta velocidade, tendo sido possível obter curvas de altura da camada de líquido e de espuma para três diferentes temperaturas.

Os dados experimentais indicam que o problema do desprendimento de refrigerante e formação de espuma possui dois estágios típicos: no primeiro, a nucleação de bolhas é intensa, a espuma cresce, e a vazão mássica é sempre crescente; no segundo, a vazão mássica apresenta uma queda, relacionando-se (ainda que os tempos não sejam exatos) à redução da nucleação e aumento da drenagem.

O comportamento de pressão e vazão mássica de saída do sistema aumenta em magnitude com a temperatura e fração mássica inicial de refrigerante. A altura máxima atingida e o tempo de vida da espuma diminuem com o aumento da temperatura, conclusão que muitos trabalhos na literatura corroboram e que se deve possivelmente à redução da viscosidade. Para temperaturas em torno de 30 °C, a espuma exibe um período de estabilidade, mantendo-se em uma altura constante por um certo período. Não foi possível saber se esse comportamento continua com o aumento de temperatura. Também não foi avaliado o efeito isolado da concentração na altura.

Um modelo matemático simplificado, baseado na Teoria Clássica de Nucleação, foi concebido a fim de facilitar a interpretação dos dados experimentais e a identificação dos parâmetros mais relevantes. Apesar de algumas hipóteses restritivas, visto que ainda é necessário o ajuste de coeficientes empíricos, o modelo consegue capturar as principais ten-

dências experimentais, ou seja, a ordem de grandeza da altura e tempo de vida da espuma, crescimento linear e decaimento exponencial. Simulações de otimização por força bruta foram realizadas para encontrar valores ótimos dos coeficientes para cada teste. Foram também feitas simulações de otimização global, já que esses coeficientes deveriam ser independentes da condição. Os resultados para esse segundo caso não foram tão bons, o que indica que é preciso achar melhores formas funcionais para os modelos de fechamento, em especial para o modelo de drenagem.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Por seu caráter pioneiro, o desenvolvimento deste trabalho apresentou algumas dificuldades a serem superadas. Espera-se que a documentação desta seção auxilie e direcione as futuras atividades desta linha de pesquisa. A seguir, são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros:

1. Construir um aparato experimental que suporte pressões mais altas, possivelmente um vaso metálico com janelas para visualização, para que uma gama maior de misturas e condições de operação possam ser avaliadas;
2. Medir a temperatura (se possível em vários pontos: líquido, espuma, vapor) durante os ensaios;
3. Usar sensores com maiores níveis de exatidão a fim de reduzir a incerteza no cálculo de solubilidade;
4. Melhorar o procedimento de carga de fluidos, para permitir controlar melhor a quantidade de refrigerante que entra na célula e facilitar uma possível automatização dos testes;
5. Desenvolver um esquema de recolhimento dos fluidos refrigerantes após cada ensaio;
6. Estudar a transferência de calor na bancada, para permitir projetar um isolamento térmico mais efetivo, que melhore o controle de temperatura;
7. Desenvolver um mecanismo de medição automatizada de altura, através de algum sensor de altura ou de um processamento dos vídeos;

8. Buscar métodos numéricos alternativos para auxiliar no cálculo de solubilidade, em razão da forma problemática da curva de pressão de equilíbrio;
9. Realizar filmagens em mais condições, em particular em temperaturas mais altas;
10. Conceber um modelo matemático mais adequado para a drenagem;
11. Modificar o modelo matemático, incorporando a equação da energia, para permitir o cálculo da variação de temperatura;
12. Melhorar o procedimento numérico de ajuste de coeficientes, evitando a necessidade de otimização por força bruta.

REFERÊNCIAS

AMBULGEKAR, P. V.; DEDHIA, A. C.; PANDIT, A. B. Liquid drainage in static foam: Analogy with liquid drainage through packed bed. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 11, p. 392–400, 2004.

ASSAEL, M. J.; TRUSLER, J. P. M.; TSOLAKIS, T. F. *Thermophysical Properties of Fluids: An Introduction to Their Prediction*. [S.l.]: Imperial College Press, 1996.

BARBOSA JR., J. R.; THOMA, S. M.; MARCELINO NETO, M. A. Prediction of refrigerant absorption and onset of natural convection in lubricant oil. *Int. J. Refrig.*, v. 31, n. 7, p. 1231–1240, 2008.

BECERRA, E. del C. V. *Simulação de um Compressor Hermético Alternativo operando em Regime Transiente*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BHAKTA, A.; RUCKENSTEIN, E. Decay of standing foams: drainage, coalescence and collapse. *Advances in Colloid and Interface Science*, n. 70, p. 1–124, 1997.

BHAKTA, A.; RUCKENSTEIN, E. Drainage and coalescence in standing foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 191, p. 184–201, 1997.

BLANDER, M.; KATZ, J. L. Bubble nucleation in liquids. *AIChE Journal*, v. 21, n. 5, p. 833–848, 1975.

BRENNEN, C. E. *Cavitation and Bubble Dynamics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1985.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

DELIGIANNIS, P.; CLEAVER, J. W. The role of nucleation in the initial phases of a rapid depressurization of a subcooled liquid. *Int. J. Multiphase Flow*, v. 16, n. 6, p. 975–984, 1990.

- DELIGIANNIS, P.; CLEAVER, J. W. Determination of the heterogeneous nucleation factor during a transient liquid expansion. *Int. J. Multiphase Flow*, v. 18, n. 2, p. 273–278, 1992.
- DELIGIANNIS, P.; CLEAVER, J. W. Influence of surrounding bubbles on the rate of nucleation. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 36, n. 15, p. 3697–3701, 1993.
- DESAI, D.; KUMAR, R. Flow through a plateau border of cellular foam. *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 9, p. 1361–1370, 1982.
- EDMISTER, W. C.; LEE, B. I. *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*. 2. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1984.
- ELLIOT, J. R.; LIRA, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 1. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1999.
- FORTKAMP, F. P. *Análise Experimental da Formação de Espuma em Misturas de Óleo POE ISO 10 e Refrigerante R-134a Submetidas a Despressurização*. Trabalho de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- FUKUTA, M.; YANAGISAWA, T.; OMURA, M.; OGI, Y. Mixing and separation characteristics of isobutane with refrigeration oil. *International Journal of Refrigeration*, n. 28, p. 997–1005, 2005.
- GOSNEY, W. B. *Principles of Refrigeration*. Cambridge: Cambridge University Press, 1982.
- GOSWAMI, D. Y.; SHAH, D. O.; JOTSHI, C. K.; BHAGWAT, S. S.; LEUNG, M.; GREGORY, A. S.; LO, S. *Foaming characteristics of refrigerant/lubricant mixtures*. [S.l.], 1998.
- GREBNER, J. J.; CRAWFORD, R. R. *The Effects of Oil on the Thermodynamic Properties of Dichlorodifluoromethane (R-12) and Tetrafluoroethane (R-134a)*. Urbana, 1992.
- GRUNBERG, L.; NISSAN, A. H. Mixture law for viscosity. *Nature*, v. 164, p. 799–800, 1949.
- JEELANI, S.; FIDI, N.; HARTLAND, S. Foam formation during co2 desorption from agitated supersaturated aqueous surfactant solutions. *Chemical Engineering Science*, n. 45, p. 1043–1048, 1990.

- KATZ, J. L.; BLANDER, M. Condensation and boiling: Corrections to homogeneous nucleation theory for nonideal gases. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 42, n. 3, p. 496–502, 1973.
- KAVIANY, M. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. 2. ed. New York: Springer, 1995.
- KIM KISUN NAM, J. K. Y.; PARK, S. Solubility study in hermetic reciprocating compressor to remove an alien noise at starting household refrigerator. In: INTERNATIONAL COMPRESSOR ENGINEERING CONFERENCE. West Lafayette, 2012.
- KOCAMUSTAFAOGULLARI, G.; ISHII, M. Interfacial area and nucleation site density in boiling systems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 26, n. 9, p. 1377–1387, 1983.
- LEMMON, E. W.; HUBER, M. L.; MCLINDEN, M. O. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, 2013.
- MARCELINO NETO, M. A. *Termodinâmica e Fenômenos de Absorção em Misturas de Óleos Lubrificantes e Fluidos Refrigerantes de Baixo Impacto Ambiental*. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- MARCELINO NETO, M. A.; BARBOSA, J. R. Solubility, density and viscosity of a mixture of r-600a and polyol ester oil. *International Journal of Refrigeration*, v. 31, p. 34–44, 2008.
- MARCELINO NETO, M. A.; BARBOSA, J. R. Solubility, density and viscosity of mixtures of r-600a and a linear alkylbenzene lubricant oil. *Fluid Phase Equilibria*, v. 292, p. 7–12, 2010.
- MARCELINO NETO, M. A.; BARBOSA JR., J. R. A departure-function approach to calculate thermodynamic properties of refrigerant-oil mixtures. *International Journal of Refrigeration*, v. 36, n. 3, p. 972–979, 2013.
- MARCELINO NETO, M. A.; FRANÇA, R. M.; BARBOSA JR., J. R. Convection-driven absorption of R-1234yf in lubricant oil. *International Journal of Refrigeration*, 2014. Doi: 10.1016/j.ijrefrig.2014.05.008.

- NARSIMHAM, G.; RUCKENSTEIN, E. Effect of bubble size distribution on the enrichment and collapse in foams. *Langmuir*, v. 2, p. 494–508, 1986.
- PENELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for redlich-kwong-soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, p. 7–23, 1982.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PETERSON, R. J.; GREWAL, S. S.; EL-WAKIL, M. M. Investigations of liquid flashing and evaporation due to sudden depressurization. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 27, n. 2, p. 301–310, 1984.
- PILON, L.; FEDOROV, A. G.; VISKANTA, R. Steady-state thickness of liquid-gas foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 242, p. 425–436, 2001.
- PILON, L.; FEDOROV, A. G.; VISKANTA, R. Analysis of transient thickness of pneumatic foams. *Chemical Engineering Science*, n. 6, p. 977–990, 2002.
- PIZARRO-RECARRE, R. A. *Modelação da força de adesão em válvulas de compressores considerando fenômenos interfaciais na película de óleo lubrificante*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. 5. ed. Boston: McGraw-Hill, 2007.
- PRATA, A. T.; BARBOSA JR., J. R. Role of the thermodynamics, heat transfer, and fluid mechanics of lubricant oil in hermetic reciprocating compressors. *Heat Transfer Engineering*, v. 30, p. 533–548, 2009.
- RIZNIC, J. R. Bubble number density and vapor generation in flashing flow. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 32, n. 10, p. 1821–1833, 1989.
- SAURY, D.; HARMAND, S.; SIROUX, M. Experimental study of flash evaporation of a water film. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, p. 3447–3457, 2002.

- SAURY, D.; HARMAND, S.; SIROUX, M. Flash evaporation from a water pool: Influence of the liquid height and of the depressurization rate. *International Journal of Thermal Sciences*, p. 953–965, 2005.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- STOECKER, W. F.; JONES, J. W. *Refrigeração e Ar Condicionado*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1985.
- YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T. Foaming of refrigerating oil in a rolling piston type rotary compressor. *Rev. Int. Froid*, v. 9, 1986.
- YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; FUKUTA, M. Foaming characteristics of an oil-refrigerant mixture. *International Journal of Refrigeration*, v. 14, 1991.
- YOUBI-IDRISSI, M.; BONJOUR, J. The effect of oil in refrigeration: Current research issues and critical review of thermodynamic aspects. *International Journal of Refrigeration*, n. 31, p. 165–179, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A – SENSORES UTILIZADOS NESTE TRABALHO

No Capítulo 3, foram descritos os sensores utilizados na bancada. O presente Apêndice reúne tabelas com as especificações de cada equipamento.

Todas as incertezas são assumidas com 95 % de confiança.

Tabela 8 – Características metrológicas da balança digital Shimadzu UX4200

Característica	Valor
Incremento digital	0,01 g
Incerteza do instrumento	$\leq 0,01$ g
Incerteza combinada estimada	0,10 g
Intervalo de medição	0,5 – 4200 g

Tabela 9 – Características metrológicas da transdutor P3 Top Class HBM 50 bar

Característica	Valor
Intervalo de medição	0 – 50 bar
Incerteza de medição	$\pm 0,17$ bar

Tabela 10 – Características metrológicas do medidor de vazão Metroval RHM 015

Característica	Valor
Intervalo de medição	0,004 – 0,6 kg/min
Repetitividade	$\pm 0,05$ % do fundo de escala
Exatidão	$\leq \pm 0,2$ % do fundo de escala
Incerteza máxima combinada	0,025 g/s
Pressão máxima	30 MPa

Tabela 11 – Características metrológicas do módulo de aquisição de dados National Instruments SCXI-1102

Característica	Valor
Intervalo de medição	± 100 mV (ganho 100) ± 10 V (ganho 1)
Erro do ganho	0,015 % (ganho 100) 0,020 % (ganho 1)
Valor eficaz do ruído	5 μ V (ganho 100) 50 μ V (ganho 1)
Mínimo intervalo de medições (por canal, qualquer ganho)	3 μ s (precisão $\pm 0,012$ %) 10 μ s (precisão $\pm 0,0061$ %)

Tabela 12 – Características metrológicas do escala milimetrada usada

Característica	Valor
Incerteza de medição	2 mm
Valor máximo de escala	50 mm

Tabela 13 – Características da Câmera Phantom V12

Característica	Valor
Taxa de aquisição máxima	10×10^6 qps
Resolução máxima	1280 pixels \times 800 pixels
Taxa de aquisição na resolução máxima	6242 qps

Tabela 14 – Características da lente Zeiss Makro-Planar T* 2/100

Característica	Valor
Distância focal	100 mm
Faixa de abertura	f/2.0 a f/22
Alcance focal	0,44 m a ∞
Campo angular (diagonal/horizontal/vertical)	25°/21°/14°
Cobertura em alcance curto	72 × 48 mm

APÊNDICE B – EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

A Equação de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) pode ser expressa explicitamente para o fator de compressibilidade, como abordado na subseção 4.2.1.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{B.1})$$

onde, novamente, A é um parâmetro adimensional de atração molecular e B é parâmetro adimensional de repulsão molecular:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (\text{B.2})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{B.3})$$

Nessas equações, R é a constante universal dos gases. Os parâmetros dimensionais a e b (de atração e repulsão, respectivamente), podem ser calculados da seguinte forma:

$$a = 0.45723553\alpha \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{B.4})$$

$$b = 0.07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.5})$$

A temperatura e a pressão críticas são denotadas por T_c e P_c , respectivamente. Na Equação B.4, o parâmetro α pode ser calculado da seguinte forma:

$$\alpha = [1 + \kappa (1 - T_r^{0,5})]^{0,5} \quad (\text{B.6})$$

onde T_r é a temperatura reduzida e:

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26993\omega^2 \quad (\text{B.7})$$

onde ω é o fator acêntrico.

A Equação de Peng-Robinson, portanto, caracteriza um fluido por meio de três propriedades:

1. temperatura crítica
2. pressão crítica
3. fator acêntrico

Com isso, os valores de a e b são conhecidos. Quando a temperatura e a pressão são especificadas, caracterizando um estado, conhece-se também A e B . A Equação B.1, então, ao ser resolvida, produz três raízes. A menor raiz representa o estado líquido (àquela temperatura e pressão) e a maior representa o vapor. A outra raiz não é fisicamente possível e deve ser descartada.

O fator de compressibilidade pode ser usado para calcular outras propriedades termodinâmicas. Por exemplo, o volume molar é calculado por.

$$\tilde{v} = Z \frac{RT}{P} \quad (\text{B.8})$$

Conhecendo-se a massa molecular M , a densidade pode ser calculada com a Equação B.9.

$$\rho = \frac{M}{\tilde{v}} \quad (\text{B.9})$$

A Equação de Peng-Robinson pode ser estendida a misturas desde que as propriedades do ponto crítico e o fator acêntrico dos componentes sejam conhecidos. Além disso, regras de mistura devem ser aplicadas a fim de definir os parâmetros de atração e repulsão molecular da mistura.

Os coeficientes a e b das Equações B.4 e B.5 são calculados individualmente para cada componente. Assim, são definidos a_i , b_i , α_i etc. para um componente i . Define-se então um parâmetro combinado na forma:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.10})$$

onde k_{ij} é o parâmetro de interação binária, ajustado com dados experimentais. Com isso, definem-se valores *de mistura* para os coeficientes de atração e repulsão molecular:

$$a = \sum_i \sum_j \tilde{x}_i \tilde{x}_j a_{ij} \quad (\text{B.11})$$

$$b = \sum_i \tilde{x}_i b_i \quad (\text{B.12})$$

Os parâmetros A e B continuam sendo calculados pelas Equações B.2 e B.3, com esses valores de mistura. Convém observar também que, para um sistema de um componente, definindo $k_{ii} = 0$, as equações B.10 a B.12 podem ser combinados e resultar nas Equações B.4 e B.5.

B.1 Equilíbrio termodinâmico

O processo de desprendimento de refrigerante é um processo de quebra de equilíbrio. A modelagem do equilíbrio termodinâmico, assim, é especialmente importante na previsão das condições iniciais. Porém, para isso, é preciso definir o que é equilíbrio termodinâmico.

Segundo Smith, van Ness e Abbott (2000), o equilíbrio é “uma condição estática na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas de um sistema com tempo”. Considere o sistema inicial, composto de uma mistura binária, com uma fase líquida e uma fase gasosa. Se as duas fases estão em equilíbrio, portanto, não há nenhum tipo de transporte — nem de massa, nem de energia. Não existem gradientes de potenciais termodinâmicos. Para cada quantidade a ser transportada, existe uma condição de equilíbrio.

A ausência de transferência de energia sob a forma de calor entre as duas fases implica em *igualdade de temperaturas*. Assim, no equilíbrio, vale:

$$T_L = T_V \quad (\text{B.13})$$

Da mesma forma, a ausência de transferência de energia sob a forma de trabalho entre os dois meios implica em *igualdade de pressões*. Assim, no equilíbrio, desconsiderando os efeitos de curvatura da fronteira entre os meios, tem-se que:

$$P_L = P_V \quad (\text{B.14})$$

No equilíbrio mecânico, portanto, não há nenhum desequilíbrio entre forças, e também nenhuma forma de escoamento macroscópico.

Existe um terceiro critério de equilíbrio, associado à ausência de transferência de massa pela mudança de fase (ou seja, na ausência de evaporação e condensação), na forma da *igualdade de energia livre de Gibbs*:

$$g_L = g_V \quad (\text{B.15})$$

Considere agora a regra de fases de Gibbs:

$$GL = 2 - F + C \quad (\text{B.16})$$

onde F é o número de fases em equilíbrio, C o de componentes e GL o número de graus de liberdade.

Num sistema monocomponente, com duas fases (líquido e vapor) em equilíbrio, a aplicação da regra de fases vai dar um grau de liberdade. Ou seja, o conhecimento de apenas uma variável implica no conhecimento de outros. Quando se fixa a temperatura (que é igual para as duas fases), sabe-se a pressão (a pressão de saturação daquele componente naquela temperatura) e pode-se calcular a energia livre de Gibbs, que também é igual para as duas fases.

Em sistemas com mais de um componente (misturas), as Equações B.13 e B.14 continuam valendo, e a Equação B.15 pode ser desmembrada na *igualdade de potenciais químicos para cada componente*:

$$\mu_{i,L} = \mu_{i,V} \quad (\text{B.17})$$

onde $\mu_{i,\alpha}$ é o potencial químico do componente i na fase α , que pode ser definido como (para cada fase):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(n\tilde{g})}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{B.18})$$

onde n é o número de moles total, $n = \sum_i n_i$.

Na prática de engenharia, o potencial químico não é usado como critério de equilíbrio devido a alguns inconvenientes, os principais sendo que μ é uma medida de energia, e assim precisa de um referencial para ter sentido, e que pode assumir valores infinitamente negativos (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000). Utiliza-se então outra grandeza, chamada de *fugacidade*, f , que tem unidades de pressão e pode ser definida com relação ao potencial químico (denotado aqui apenas por μ):

$$\mu(T, P) = \mu(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) + RT \ln \frac{f(T, P)}{f(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}})} \quad (\text{B.19})$$

É importante destacar que a medida de interesse é a fugacidade de um componente em uma mistura, \hat{f}_i , que é diferente da fugacidade de um componente se ele estivesse puro (à mesma pressão e temperatura), f_i .

Assim, pode-se expressar o equilíbrio químico entre as fases como:

$$\hat{f}_{i,L} = \hat{f}_{i,V} \quad (\text{B.20})$$

Para uma mistura bifásica com dois componentes, a Equação B.16 vai resultar em $GL = 2$. Existem quatro variáveis que caracterizam o sistema: a temperatura, a pressão, a fração molar (ou mássica) de um componente na fase líquida e a fração molar (ou mássica) de um componente na fase vapor. Conhecendo-se duas dessas grandezas (os dois graus de liberdade), as duas formas da Equação B.20 (uma para cada componente) permitem calcular as outras duas. As frações molares do outro componente em cada fase podem ser calculadas considerando que a soma de frações molares é unitária (e o mesmo vale para base mássica).

Isso leva a uma conclusão importante: a igualdade de fugacidades não implica em igualdade de concentrações em nenhuma medida (fração mássica ou molar, concentração volumétrica etc). De fato, como os valores de fugacidade para cada fase são bem diferentes, as concentrações têm de ser diferentes para satisfazer a Equação B.20.

Um modelo de equilíbrio termodinâmico, portanto, consiste em determinar formas de calcular as fugacidades para resolver a Equação B.20, a partir de outras variáveis já calculadas ou de variáveis medidas. Existem basicamente duas maneiras de se resolver essa equação: a baseada em coeficientes de atividade, que determina o quanto uma mistura se desvia do comportamento de solução ideal, e a baseada em equações de estado (MARCELINO NETO; BARBOSA, 2008), onde é possível determinar os coeficientes de fugacidade, que mensuram o desvio com relação ao comportamento de gás ideal. Para a Equação de Peng-Robinson é possível obter formas analíticas das expressões para os coeficientes de fugacidade em ambas as fases, o que favorece a segunda abordagem em relação àquela baseada em coeficientes de atividade.

O coeficiente de fugacidade do componente i é definido por:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{\tilde{x}_i P} \quad (\text{B.21})$$

Baseado na definição de potencial químico e de fugacidade, para a Equação de Peng-Robinson, pode ser mostrado que (EDMISTER; LEE, 1984):

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \\ & - \log(Z - B) - \\ & - \frac{A}{2^{1,5} B} \left(\frac{2}{a} \sum_j a_{ij} \tilde{x}_j - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} - 1)B} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Como mencionado anteriormente, existem quatro variáveis em um sistema bifásico de dois componentes, das quais duas devem ser conhecidas, caracterizando diferentes problemas em equilíbrio de misturas. Nesta dissertação, as equações de equilíbrio são usadas para calcular a pressão do ponto de bolha. Assim, o problema se coloca da seguinte forma: dada uma mistura líquida, em uma dada composição e a uma dada temperatura, deseja-se calcular a fração molar de vapor de refrigerante \tilde{y}_R e a pressão de equilíbrio P_{bp} :

$$(\tilde{y}_R, P_{bp}) = f(\tilde{x}_R, T) \quad (\text{B.23})$$

Resolver a equação de equilíbrio é um problema implícito para a pressão, já que ela é necessária para calcular os coeficientes da Equação B.22. Assim, é necessário um algoritmo de estimativa e correção da pressão e da fração molar de vapor no refrigerante que convirja as duas formas da Equação B.20. O algoritmo utilizado neste trabalho é descrito com detalhes em Elliot e Lira (1999).

Para misturas de óleo e refrigerante, o algoritmo sempre vai produzir $\tilde{y}_R = 1$, porque ele precisa das curvas de pressão de saturação para os componentes puros, e o óleo tem pressão de vapor nula ao longo de toda a faixa de temperatura.

O problema inverso ao do cálculo da pressão de ponto de bolha é o cálculo da solubilidade, ω_R , que é a fração mássica de refrigerante que garante o equilíbrio a temperatura e pressão conhecidas. Para ser coerente com o resto deste Apêndice, na discussão a seguir usa-se a solubilidade molar, $\tilde{\omega}_R$, que é a solubilidade expressa na base molar.

Usando a Equação B.23 como referência, a solubilidade a T e P é o valor de \tilde{x}_R que resolve a seguinte equação:

$$P_{bp}(\tilde{x}_R, T) = P \quad (\text{B.24})$$

Essa equação já assume uma fração molar de vapor unitária para o refrigerante. Para resolver a Equação B.24, é preciso dar uma estimativa inicial para a fração molar. Usando, por exemplo, a Lei de Raoult:

$$(\tilde{\omega}_R)_{\text{raoult}} = \frac{P}{P_{\text{sat},R}(T)} \quad (\text{B.25})$$

é possível calcular a pressão de ponto de bolha e então usar algum procedimento de solução de equações para calcular um novo valor para a solubilidade, baseado no resíduo entre os dois lados da Equação B.24. A Figura 57 mostra um diagrama que ilustra esse processo.

Como mencionado na subseção 3.5.1, esse procedimento nem sempre funciona porque a curva de pressão de saturação é quase ho-

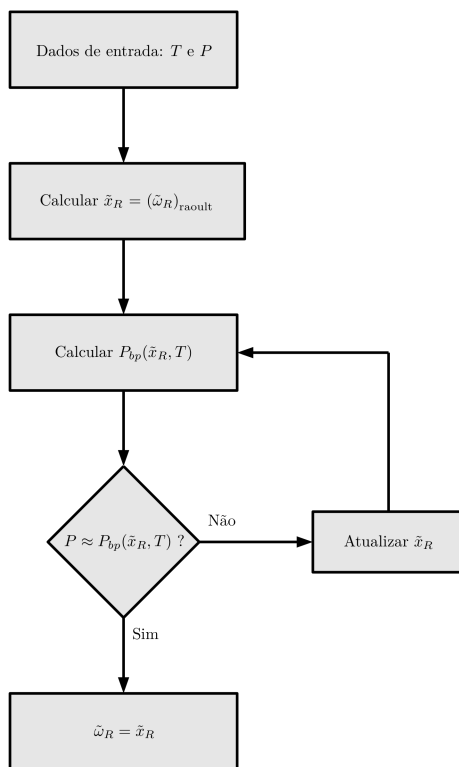


Figura 57 – Diagrama de cálculo da solubilidade

horizontal para solubilidades altas, o que significa que grandes desvios de solubilidade podem equivaler a pequenas diferenças de pressão; o teste da Figura 57 vai dar positivo após um certo número de iterações, mesmo que o resultado não seja o correto do ponto de vista físico, e apenas reduzir a tolerância não é garantido de funcionar para todos os casos. Trabalhos futuros podem desenvolver ou procurar um método de solução mais adequado.

B.2 Funções residuais

Uma equação de estado, como na forma da Equação B.1, não é suficiente para caracterizar o estado termodinâmico de uma substância.

Segundo Callen (1985), a completa representação termodinâmica de um fluido só é possível com uma *relação termodinâmica fundamental* expressando a entropia como função da energia interna, do volume e da composição, ou, de maneira inversa, a energia interna como função da entropia, volume e número de moles dos componentes.

É preciso portanto, uma segunda equação, que possa ser combinada à Equação B.1 para integrar a relação de Gibbs-Duhem e obter a relação fundamental (CALLEN, 1985). Na prática de engenharia, a segunda equação normalmente é uma relação explícita para a entalpia ou energia interna. Por exemplo, para gases ideais, vale a seguinte relação para a entalpia molar \tilde{h} :

$$d\tilde{h}^{gi} = \tilde{c}_p^{gi}(T)dT \quad (\text{B.26})$$

No caso mais geral, com a definição de entalpia e com as relações de Maxwell, é possível obter uma expressão para a variação de entalpia de um fluido real:

$$d\tilde{h} = \tilde{c}_p dT + \left(\tilde{v} - T \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (\text{B.27})$$

onde $\tilde{c}_p = \tilde{c}_p(T, P)$. Obter uma relação empírica em função de duas variáveis é uma tarefa complicada. Integrar a relação a duas variáveis também é algo difícil em muitas situações. Existe um problema, assim, no cálculo da variação de entalpia de fluidos reais, sem precisar recorrer a essa relação.

Se calcular o calor específico de um fluido é uma tarefa árdua, um modelo matemático para o calor específico de um gás ideal é possível, já que o modelo de gás ideal segue algumas hipóteses determinadas, como por exemplo a hipótese de que as moléculas do gás não se chocam. É possível então, conhecendo as moléculas de um fluido e com princípios de Termodinâmica Estatística (como apresentado por Assael, Trusler e Tsolakis (1996) e Poling, Prausnitz e O'Connell (2007)) modelar o comportamento de um gás se ele se comportasse como um gás ideal e achar uma relação para $\tilde{c}_p^{gi}(T)$ para diversos fluidos.

Já que o cálculo da variação de entalpia de um fluido entre dois estados — com a hipótese de que ele se comporta como gás ideal — é possível, o problema então passa a ser como relacionar isso com a variação de entalpia do fluido real entre os mesmos estados.

Como a entalpia é uma propriedade de estado, variações não dependem do caminho. Pode-se, inclusive, traçar um caminho que parte de um fluido ideal para um fluido real, como mostra a Figura 58.

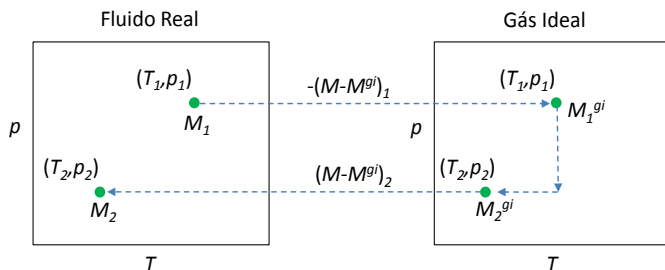


Figura 58 – Caminhos para se calcular uma propriedades termodinâmica (ELLIOT; LIRA, 1999 apud MARCELINO NETO, 2011). M representa uma propriedade qualquer.

Portanto, vale a seguinte relação para a transformação de estado:

$$\tilde{h}_2 - \tilde{h}_1 = (\tilde{h}_2 - \tilde{h}_2^{gi}) + (\tilde{h}_2^{gi} - \tilde{h}_1^{gi}) - (\tilde{h}_1 - \tilde{h}_1^{gi}) \quad (\text{B.28})$$

O segundo termo do lado direito, como foi visto, pode ser calculado sabendo-se uma relação para o calor específico de gás ideal:

$$\tilde{h}_2^{gi} - \tilde{h}_1^{gi} = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{c}_p^{gi}(T) dT \quad (\text{B.29})$$

O primeiro e o terceiro termo são chamados de *funções residuais* da entalpia. Para entender como elas são calculadas, escrevem-se variações de entalpia em uma isoterma para os dois casos, partindo de uma pressão muito baixa (virtualmente nula) para a pressão desejada P :

$$\tilde{h}(T, P) - \tilde{h}(T, 0) = \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial P'} \right)_T dP' \quad (\text{B.30})$$

$$\tilde{h}^{gi}(T, P) - \tilde{h}^{gi}(T, 0) = \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{h}^{gi}}{\partial P'} \right)_T dP' \quad (\text{B.31})$$

Observa-se agora que o segundo termo do lado esquerdo de ambas as equações é o mesmo, já que, a pressões tendendo a zero (volume

tendendo ao infinito), todo fluido se comporta como um gás ideal (ELLIOT; LIRA, 1999). Assim, pode-se subtrair as equações.

$$\tilde{h}(T, P) - \tilde{h}^{gi}(T, P) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial P'} \right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{h}^{gi}}{\partial P'} \right)_T \right] dP' \quad (\text{B.32})$$

O segundo termo do integrando é a variação de entalpia em relação à pressão numa isoterma para um gás ideal, que é nula.

Usando a Equação B.27, a forma final para a função residual para a entalpia de um fluido simples é:

$$\tilde{h}(T, P) - \tilde{h}^{gi}(T, P) = \int_0^P \left[\tilde{v} - T \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial T} \right)_{P'} \right] dP' \quad (\text{B.33})$$

As relações acima valem para um fluido simples ou para uma mistura de composição fixa. Contudo, elas podem ser generalizadas para uma mistura qualquer.

Uma das contribuições do presente trabalho é estender a relação para misturas binárias. Por simplicidade, denota-se os componentes pelos índices R e O , simbolizando os componentes usados.

No caso geral, a variação de entalpia pode ser desmembrada em mais partes:

$$\begin{aligned} \tilde{h}(\tilde{x}_{R,2}, T_2, P_2) - \tilde{h}(\tilde{x}_{R,1}, T_1, P_1) &= (\tilde{h}(\tilde{x}_{R,2}, T_2, P_2) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_{R,2}, T_2, P_2)) \\ &+ (\tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_{R,2}, T_2, P_2) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_{R,1}, T_1, P_1)) \\ &- (\tilde{h}(\tilde{x}_{R,1}, T_1, P_1) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_{R,1}, T_1, P_1)) \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

O primeiro e o terceiro termos entre parênteses são funções residuais de misturas com composição fixa e podem ser calculadas pelo mesmo método descrito anteriormente.

O segundo termo é a variação de entalpia de uma mistura de gases ideais. Pode-se novamente dividir o caminho. Por exemplo, o termo central da Equação B.34 pode ser dividido em algumas partes:

$$\begin{aligned} \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_2, T_2, P_2) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_1, T_1, P_1) &= (\tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_2, T_2, P_2) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_1, T_2, P_2)) \\ &- (\tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_1, T_2, P_2) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_1, T_1, P_1)) \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

O segundo termo entre parênteses é a variação de entalpia de gás ideal de uma mistura com composição fixa — já tratado, portanto.

Para calcular o primeiro termo, observa-se que para uma mistura de gases ideais vale (usando os índices R e O para ilustração):

$$\begin{aligned}\tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_R, T, P) &= \tilde{x}_R \tilde{h}_R^{gi}(T, P) + (1 - \tilde{x}_R) \tilde{h}_O^{gi}(T, P) \\ &= \tilde{h}_O^{gi}(T, P) + \tilde{x}_R \left[\tilde{h}_R^{gi}(T, P) - \tilde{h}_O^{gi}(T, P) \right]\end{aligned}\quad (\text{B.36})$$

Logo, obtém-se a relação necessária para usar na Equação B.34:

$$\tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_{R,2}, T, P) - \tilde{h}^{gi}(\tilde{x}_{R,1}, T, P) = (\tilde{x}_{R,2} - \tilde{x}_{R,1}) (\tilde{h}_R^{gi}(T, P) - \tilde{h}_O^{gi}(T, P)) \quad (\text{B.37})$$

As entalpias de gás ideal podem ser calculadas integrando o calor específico de gás ideal mencionado dos componentes.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado à energia interna e à entropia, mas por brevidade não será reproduzido aqui. Os detalhes podem ser encontrados em Edmister e Lee (1984).

O que foi descrito neste apêndice é apenas uma metodologia. Para efetivamente calcular as variações energéticas, é preciso substituir as relações termodinâmicas com base na equação de estado. Marcelino Neto e Barbosa Jr. (2013) fizeram isso para a Equação de Peng-Robinson e analisaram os resultados com algumas misturas de óleo e refrigerante. Assim, a Equação B.27, integrada com a Equação de Peng-Robinson, fica na seguinte forma:

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{h}(T, P) - \tilde{h}^{gi}(T, P)}{RT} &= Z - 1 - \\ &- \frac{A}{2^{1,5}B} \left(1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right) \ln \left(\frac{Z + (2^{0,5} + 1) B}{Z - (2^{0,5} - 1) B} \right)\end{aligned}\quad (\text{B.38})$$

Observa-se que o estado 1 do exemplo deduzido aqui pode ser o estado de referência. Seguindo o exemplo de Marcelino Neto e Barbosa Jr. (2013), foi usado o estado do IIR (modificado para misturas); a entalpia do líquido saturado de uma mistura a $T_{\text{ref}} = 273,15 \text{ K}$ e $x_{R,\text{ref}} = 1$ é $h_{\text{ref}} = 200 \text{ kJ/kg}$.

No presente trabalho, calcular a entalpia é importante para calcular a entalpia de vaporização, como foi abordado na subseção 4.3.4. Convém também notar que todas as propriedades neste apêndice foram tratadas usando a base molar, sendo necessária a conversão entre a base molar e a base mássica quando necessário ou conveniente, incluindo o

estado de referência mencionado no parágrafo anterior, dado em base mássica.

B.2.1 Calor específico de gás ideal

Para calcular as funções residuais, descritas na seção B.2, é preciso calcular o calor específico de gás ideal. Além disso, na seção 4.3, foi visto que é preciso conhecer mais algumas propriedades de transporte de uma mistura. Essa seção se dedica a mostrar os modelos usados.

Como visto, é possível modelar o calor específico de um gás ideal. Para o caso do refrigerante, foi usado um polinômio retirado de Assael, Trusler e Tsolakis (1996). Para os óleos, foi usada a Teoria de Contribuição de Grupos descrita em Poling, Prausnitz e O'Connell (2007), com dados das moléculas retirados de cromatografia realizada na Embraco.

Para uma mistura ideal, vale a Equação B.39:

$$\tilde{c}_p^{g_i} = \sum_i \tilde{x}_i \tilde{c}_{p_i}^{g_i} \quad (\text{B.39})$$

onde \tilde{x}_i é a fração molar do componente i .