

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Genivaldo Pimenta  
dos Santos E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 20/12/96.  
Judith Halász  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

# **USO DE HIDROCARBONETOS EM SISTEMA FRIGORÍFICO DE PEQUENO PORTE**

Autor : Genivaldo Pimenta dos Santos

Orientador: Dra. Judith Zoltan Halász

12/96

Sa59u

30640/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUÍDOS**

# **USO DE HIDROCARBONETOS EM SISTEMA FRIGORÍFICO DE PEQUENO PORTE**

Autor : Genivaldo Pimenta dos Santos

Orientador: Dra. Judith Zoltan Halász

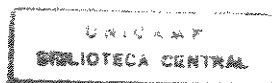
Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica e Fluídos

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1996

S.P. - Brasil



7106082

BAE	BC
UNICAMP	
Sa59u	
Ex.	
BO BC/30640	
C.281/97	
<input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>	
CO 2811,00	
A.28105,97	
CPD	

CM-00098429-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59u Santos, Genivaldo Pimenta dos  
Uso de hidrocarbonetos em sistema frigorífico de  
pequeno porte / Genivaldo Pimenta dos Santos.--  
Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadora: Judith Zoltan Halász.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Refrigeração 2. Hidrocarbonetos. 3. Propano. 4.  
Clorofluorcarbonos. I. Halász, Judith Zoltan. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

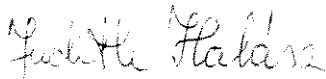
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUÍDOS**

**Dissertação de Mestrado**

**USO DE HIDROCARBONETOS EM**  
**SISTEMA FRIGORÍFICO DE PEQUENO**

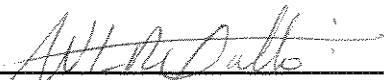
Autor : Genivaldo Pimenta dos Santos

Orientador: Dra. Judith Zoltan Halász



---

Prof. Dr. Dra. Judith Zoltan Halász, Presidente  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUÍDOS



---

Prof. Dr. Prof. Dr. Waldir Luiz Ribeiro Gallo  
DETF/FEM/UNICAMP



---

Prof. Dr. Prof. Dr. Carlos A. Gasparetto  
DE/FEM/UNICAMP

Campinas, 20 de dezembro de 1996

**Dedicatória:**

*Este trabalho é dedicado a*

*Daniele Cristina,*

*Marina Erê e*

*Elena Iraê.*

## **Agradecimentos**

Dentre as várias pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho agradeço de maneira especial à:

Profa. Dra. Judith Z. Halász pela orientação, sugestões, acompanhamento e dedicação.

Prof. Dr. Kamal A. R. Ismail do DETF/FEM/UNICAMP pelo uso do seu laboratório na calibração dos termopares e dos sensores de pressão, pelas sugestões apresentadas, pelo acompanhamento na fase experimental.

Prof. Dr. Waldyr Luiz Ribeiro Gallo do DE/FEM/UNICAMP pelas sugestões e por aceitar participar da banca examinadora.

Prof. Dr. Carlos A. Gasparetto FEA/UNICAMP por aceitar participar da banca examinadora.

Prof. Dr. Marcos Eberlin, Profa. Dra. Konne e Zelinda do IQ/UNICAMP pelas análises de composição.

Brastemp pelo fornecimento dos equipamentos; White Martins pelo fornecimento dos gases; DuPont, Hoeschst e Embraco pelas informações.

Aos amigos Alvaro, Pedro Luis, José Luiz, Guilherme, Jörgen, Júlio e Willy, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos - FEM/UNICAMP Jorge, Setembrino, Zanaga, Claudio, Santana, Maurício, Joel, Lirton, Sônia e Eliane.

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

Agradeço aos meus familiares, em especial aos meus pais Célia, Emílio e Mary Lourdes.

*Porque aquêle que pede , recebe; e, o que busca, encontra; e ao que bate, se abre*

MATEUS 7,8

## Sumário

	pag.
1. Introdução	01
2. O Desenvolvimento de Fluido Refrigerante	04
3. Modelagem Teórica	13
4. Montagem Experimental	36
5. Resultados e Discussões	41
6. Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	78
• Referências Bibliográficas	



## Lista de Figuras

- Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema frigorífico de compressão a vapor.....13
- Figura 2. Diagrama temperatura-entropia (T-s) representando os processos que ocorrem num ciclo frigorífico de compressão a vapor.....14
- Figura 3. Diagrama pressão-entalpia (P-h) mostrando mudança de estado passando pelo estado de gás ideal, processo 1-A-B-2.....22
- Figura 4. Diagrama esquemático de uma substância pura no plano P-T (pressão - temperatura).....27
- Figura 5. Diagrama no plano T-xy (temperatura - concentração) para mistura de propano e isobutano na pressão de 5 bar usando a equação de estado de Peng-Robinson.....28

Figura 6. Diagrama no plano P-xy (pressão - concentração) para mistura de propano e isobutano na temperatura ambiente usando a equação de estado de Peng-Robinson.....	28
Figura 7. Algoritmo para o cálculo da mudança de fase usando a equação de estado de Peng-Robinson.....	34
Figura 8. Critério de determinação da carga adequada de fluido refrigerante. a) Diferença entre temperatura de entrada e saída no evaporador. b) Temperatura média do gabinete.....	43
Figura 9. Representação dos ciclos dos congeladores conforme norma NBR 12869. a) R12 no congelador de referência, b) R12 no congelador de testes, c) Detalhes da ciclagem do congelador de referência, e do congelador de teste operando com misturas M1 e M2, d) Mistura M1, e) Mistura M2, f) Mistura M3.....	46
Figura 10. Diagrama P-h ( pressão-entalpia) mostrando as posições das tomadas de temperatura no ciclo frigorífico de compressão a vapor estudado.....	47
Figura 11a. Distribuição de temperaturas nos congeladores de referência e de testes com desvios padrões para temperatura da câmara de testes sem controle térmico.....	48

Figura 11b. Distribuição de temperaturas nos congeladores de referência e de testes com desvios padrões para temperatura da câmara de testes controlada a 30 °C .....	49
Figura 11c. Distribuição de temperaturas nos congeladores de referência e de testes com desvios padrões para temperatura da câmara de testes com controle a 40 °C.....	50
Figura 12. Temperatura de descarga do compressor e temperatura de entrada no evaporador em função da temperatura ambiente.....	53
Figura 13. a) Temperatura média do gabinete e temperatura de entrada no evaporador em função da temperatura ambiente, b) Diferença de temperatura entre gabinete e entrada do evaporador.....	55
Figura 14: Diferença de temperatura dentro do gabinete tendo como base as temperaturas do gabinete do congelador de referência.....	57
Figura 15: Diferença de temperatura durante os processos de mudança de fase à pressão constante para as misturas de propano/isobutano nas condições térmicas estudadas.....	59
Figura 16: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (60/40) com a câmara de testes sem controle térmico.....	61

- Figura 17: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (60/40) no teste com controle a 30 °C...62
- Figura 18: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (60/40) no teste com controle a 40 °C...63
- Figura 19: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (46/54) no teste sem controle térmico...64
- Figura 20: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (46/54) no teste com controle a 30 °C...64
- Figura 21: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (46/54) no teste com controle a 40 °C...65
- Figura 22: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (20/80) com a câmara sem controle de temperatura.....66
- Figura 23: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (20/80) na temperatura de 30 °C.....68
- Figura 24: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (20/80) na temperatura de 40 °C.....68

Figura 25: Comparação entre os ciclos frigoríficos de compressão a vapor para as misturas de propano/isobutano(60/40), (46/54) e (20/80) num diagrama temperatura vs concentração.....69

Figura 26: Diferença em percentagem das razões de compressão entre o congelador de referência e o congelador de testes. Tomando-se como base a razão de compressão do congelador de referência.....70

Figura 27: Determinação da temperatura na linha de sucção.

a) Distribuição de temperatura na linha de sucção do compressor.

b) Esquema das tomadas de temperatura para realização de ensaios.....72

Figura 28. Consumo de energia em função da temperatura ambiente para o R12 nos congeladores de referência e de testes e para as misturas de propano/isobutano.....75

Figura 29: Determinação da carga adequada de freon.....77

Figura 30: Ciclagem do equipamento de teste operando com a carga adequada de freon.....77

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Constantes da equação de calibração dos termopares obtidas através de regressão linear .....	39
Tabela 2: Temperatura da câmara de testes com os respectivos desvios padrões.....	41
Tabela 3: Tempo de duração dos testes em cada condição térmica (em horas).....	42
Tabela 4: Corrente elétrica medida com sensor de corrente de efeito Hall instalado na fiação dos compressores.....	74
Tabela 5: Coeficientes de performance teórico de um ciclo frigorífico de Carnot.....	76

## Nomenclatura

### **Letras Latinas**

- a... constante da equação de estado de Peng Robinson
- a(T)... constante da equação de estado de Peng Robinson dependente da temperatura
- A ... área
- A... constante da equação de estado de Peng Robinson
- b... constante da equação de estado de Peng Robinson
- B... constante da equação de estado de Peng Robinson
- c<sub>p</sub>... calor específico a pressão constante
- $d\vec{A}$ ... vetor representativo de área
- f... fugacidade
- g... energia livre de Gibbs específica
- h... entalpia específica
- k<sub>ij</sub>... parâmetro de interação binária
- $\dot{m}$ ... fluxo de massa
- M... massa molecular
- n / N.. número de moles
- N... propriedade geral do sistema
- P... pressão
- P<sub>c</sub>... pressão crítica
- q... fluxo de calor por unidade de massa
- q<sub>c</sub>... efeito frigorífico
- Q... calor
- $\dot{Q}$ ... taxa de transferência de calor
- Q<sub>0</sub>... capacidade frigorífica
- R ... constante do gas
- s ... entropia específica
- t ... tempo
- T ... temperatura
- T<sub>c</sub>... temperatura crítica

- $\bar{v}$  ... velocidade
- $v$  ... volume específico
- $V$  ... volume
- $V_c$  ... volume do ponto crítico
- $w$  ... trabalho por unidade de massa
- $\dot{W}$  ... potência
- $x$  ... concentração de líquido
- $y$  ... concentração de vapor
- $Z$  ... fator de compressibilidade

### **Letras Gregas**

- $\alpha$  ... constante da equação de estado de Peng Robinson
- $\alpha(T)$ .. constante da equação de estado de Peng Robinson dependente da temperatura
- $\beta$ ... constante da equação de estado de Peng Robinson
- $\phi$  ... coeficiente de fugacidade
- $\gamma$  ... constante da equação de estado de Peng Robinson
- $\eta$  ... propriedade geral do sistema por unidade de massa
- $\kappa$  ... constante da equação de Peng Robinson que corrige temperatura
- $\rho$  ... densidade
- $\omega$  ... fator acêntrico
- $\omega_c$  ... fator acêntrico do ponto crítico

### **Superescritos**

- 0 ... propriedades avaliadas em condições de referência, temperatura e pressão ambientes
- ' ... processo intermediário
- MGI... mistura de gas ideal
- ^ ... componente em solução
- ... propriedade parcial molar

### **Subescritos**

- a ... propriedade avaliada em condição ambiente
- c ... propriedade avaliada no condensador
- o ... propriedade avaliada no evaporador
- SIS ... sistema
- VC ... volume de controle
- SC ... superfície de controle
- 1 ... secção de entrada/inicial
- 2 ... secção de saída/final
- H ... processo ocorrendo em temperatura alta



L ... processo ocorrendo em temperatura baixa  
i,j ... componentes do sistema  
(P,T).. processo ocorrendo a pressão e temperatura constantes  
(P,T,x<sub>i</sub>) processo ocorrendo a pressão, temperatura e concentração constantes  
m ... mistura  
∞ ... infinito  
rev ... processo reversível  
T ... temperatura  
P ... pressão  
v ... volume específico

### **Siglas**

ABINEE.. Associação Brasileira da Industria Eletro Eletrônica  
CECOMAF... condições padrões para testes de equipamentos frigoríficos  
CETESB... Agência Ambiental do Estado de São Paulo  
CFC... clorofluorcarbonos  
CO<sub>2</sub> ... dióxido de carbono  
COP ... Coeficiente de Performance  
CSD ... Equação de Estado de Carnahan-Starling-De Santis  
F ... fluor  
GTO ... Grupo de Trabalho do Ozônio  
GWP ... "*Global Warming Potencial*" (Potencial de Efeito Estufa)  
H ... hidrogênio  
HC ... hidrocarbonetos  
HCFC .. hidroclorofluorcarbonos (clorofluorcarbonos parcialmente halogenados)  
HFC ... hidrofluorcarbonos (clorofluorcarbonos completamente halogenados)  
LKP ... Equação de Estado de CSD com coeficiente de temperatura modificado por Morrison  
NIST ... pacote computacional  
ODP ... "*Ozon Depletion Potencial*" (Potencial de Destruição da Camada de Ozônio)  
PR ... Equação de Estado de Peng Robinson  
PR1.BAS ... programa em linguagem basic da equação de Peng Robinson para substâncias puras  
REFPROP... pacote computacional  
R12 ... refrigerante diclorofluorometano  
R134a ... tetrafluoroetano  
R21 ... dicloromonofluorocarbono  
R22 ... clorodifluorometano  
SP-CFC ... projeto de reciclagem do CFC na cidade de São Paulo

UNEP ... Agência Mundial de Proteção Ambiental

VLMU.BAS ...programa em linguagem basic da equação de Peng Robinson para misturas

## Resumo

**SANTOS**, Genivaldo Pimenta, *Uso de hidrocarbonetos em sistema frigorífico de pequeno porte*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 100 p. Tese (Mestrado)

Desde que foi constatada a destruição do ozônio estratosférico, devido às reações com moléculas cloradas, muitos estudos têm sido desenvolvidos para se identificar substâncias alternativas aos CFCs. Misturas de hidrocarbonetos (propano/isobutano) são apontadas como substâncias alternativas por serem refrigerantes naturais. Este trabalho trata da avaliação experimental do comportamento de um equipamento frigorífico de pequeno porte projetado para trabalhar com R12, operando com misturas de propano/isobutano (R260/R600a) nas concentrações molares de 60/40, 46/54 e 20/80 sem nenhuma modificação no sistema ou no óleo lubrificante. A temperatura de condensação esteve entre 33 °C e 47 °C para simular as condições climáticas de uma região tropical. Os parâmetros avaliados para cada fluido refrigerante foram: Coeficiente de Performance (COP), pressões, relação de pressão, temperaturas de descarga, condensação, evaporação e temperatura interna do gabinete bem como a influência do superaquecimento na sucção do compressor. O comportamento volumétrico das misturas de propano/isobutano é avaliado através da Equação de Estado de Peng-Robinson. Os resultados comparados com os da literatura demonstram, que apesar da inflamabilidade, a mistura de propano/isobutano com 60% de propano (R290) e 40% de isobutano (R600a) é adequada para substituir o R12 em ciclos frigoríficos de pequeno porte.

*Palavras Chave:* Refrigeração, hidrocarbonetos, propano/isobutano, CFC.

## **Abstract**

**SANTOS**, Genivaldo Pimenta, *Uso de hidrocarbonetos em sistema frigorífico de pequeno porte*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 100 p. Tese (Mestrado)

Since the stratosphere ozone depletion has been observed many studies have been developed to find substances to replace chlorine compounds of chlorofluorocarbons. Hydrocarbon mixtures (propane/isobutane) were indicated because they are natural refrigerants. This work presents the experimental avaluation of a small freezer's behaviour working with R12 and with propane/isobutane mixtures (R260/R600a) in molar concentration of 60/40, 46/54 and 20/80, without any change in the system or in the lubrication oil. The condensation temperatures were between 33 °C and 47 °C to simulate tropical ambiental conditions. The parameters tested with each refrigerant fluid were: evaporation and condensation pressures, evaporation condensation, discharge, suction and cabinet temperatures and the influence of superheating of suction line. The volumetric behaviour of the mixtures of propane/isobutane was calculated by the Peng-Robinson equation of state. In spite of high inflamability, comparision between these results and literature data shows that the propane/isobutane mixture with 60% of propane (R290) and 40% of isobutane (R600a) is adequate to substitute the R12 in freezers.

*Key words:* Refrigeration, hydrocarbons, propane/isobutane, CFC.

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

A necessidade de conservação de alimentos e medicamentos aliada ao desenvolvimento industrial promoveram estudos para se identificar fluidos de trabalho com características e propriedades termo-físicas adequadas à geração de frio.

Desde 1930 acreditava-se que os CFCs eram os refrigerantes ideais por apresentarem vantagens termodinâmicas em relação aos outros refrigerantes em uso. Não tinham cheiro, não eram tóxicos nem inflamáveis e por isso foram introduzidos em todos os seguimentos, NAGENGAST (1989). Entretanto com a constatação da destruição da camada de ozônio, a partir de 1974, provocada pela ação sucessiva de elementos reativos como o cloro livre proveniente da decomposição de compostos halogenados na estratosfera, continuar usando CFC passou a ser um risco para o meio ambiente com consequências graves ao ecossistema, ANDERSSEN e LUPINACCI (1988).

A grande dependência destes compostos clorados retardou a eliminação da produção e do consumo de CFCs. Para promover e administrar um processo gradual da eliminação e substituição dos CFCs, 21 países e a Comunidade Européia se reuniram em 1985 na Convenção de Viena e deram início a um acordo

que foi firmado em 1987 no Canadá, conhecido como Protocolo de Montreal. Esse protocolo determina a eliminação dos CFCs, substâncias completamente halogenadas, até 01/01/96 e dos HCFCs, substâncias parcialmente halogenadas, até 2030, nos países desenvolvidos com uma carência de 10 anos para os países em desenvolvimento, GTO-Interministerial Ozone Working Group (1994), CETESB (1994). Apesar de ter carência de 10 anos para eliminar os CFCs, o Brasil exporta e importa equipamentos frigoríficos para os países desenvolvidos, portanto há necessidade de se encontrar um fluido refrigerante que possa substituir de imediato os CFCs, principalmente aqueles que apresentam elevado potencial de destruição da camada de ozônio como o R12, que é completamente halogenado.

Existem duas maneiras de se introduzir um fluido refrigerante em sistemas frigoríficos, HALOZAN, EBNER e LAWATSCH (1994):

- a primeira consiste na modificação dos componentes do sistema frigorífico para poder operar com o substituto. Por fazer parte do grupo de países em desenvolvimento o Brasil pode usar da transferência de tecnologia e introduzir no mercado substâncias alternativas como o R134a no lugar do R12. Entretanto a utilização de R134a nos sistemas frigoríficos de compressão a vapor exige a troca do óleo lubrificante e a modificação de alguns componentes do sistema agregando custos consideráveis nesta etapa de transição. O R134a apresenta outro fator ambiental não menos importante do que a destruição da camada de ozônio, é um potencial de aquecimento global elevado, conhecido como "greenhouse effect", RICHARDSON e BUTTERWORTH (1995).
- o outro caminho é a utilização de substâncias, como hidrocarbonetos, que podem ser introduzidas nos sistemas frigoríficos de compressão a vapor sem necessidade da troca de óleo lubrificante e sem modificação nos componentes

do sistema. Os hidrocarbonetos são substâncias naturais de baixo custo, DEVOTTA e AGARWAL (1994), comparados com o R134a. São refrigerantes que não agredem o meio ambiente, já foram utilizadas no passado e promovem o efeito desejado, frio. Entretanto, não existe um hidrocarboneto puro com propriedades termodinâmicas adequadas que possa substituir o R12 em todas as faixas de aplicações, BANSAL e RICE(1993). Misturas de propano e isobutano já foram testadas em diversas concentrações em equipamentos frigoríficos de pequeno porte e os resultados foram satisfatórios, GORENFLO, HESSE e HEILMANN (1994), CAMPORESE, BIGOLARO, SCATTOLIN e ROZZA (1994).

A inflamabilidade é o único fator que inviabiliza a utilização de hidrocarbonetos em grandes sistemas frigoríficos, GERWEN e JANSEN (1994), o que não é válido para pequenas instalações onde a quantidade de gás envolvida é muito pequena e facilmente diluída no ambiente, JAMES e MISSENDEN (1992).

O objetivo deste trabalho é avaliar teórica e experimentalmente o comportamento de um congelador doméstico vertical de degelo manual operando com três diferentes misturas de propano e isobutano em três condições ambientais distintas simulando as condições climáticas do país. Com isso buscamos otimizar o uso de hidrocarbonetos em sistemas frigoríficos de pequeno porte e identificar a melhor faixa de concentração e aplicação dessas substâncias.

## Capítulo 2

### O Desenvolvimento de Fluido Refrigerante

Desde a antiguidade pratica-se a utilização do frio para conservação de alimentos. Também é aplicado em diversos segmentos como medicina, metalurgia, indústria química entre outros. Um ciclo frigorífico fechado usando um fluido volátil como refrigerante foi descrito pela primeira vez por Oliver Evans em 1805 e mais tarde desenhado e patenteado por Jacob Perkins em 1835, NAGENGAST (1989). Não foi além do experimento, mas serviu de base para o desenvolvimento comercial nos anos seguintes. Utilizava éter como fluido de trabalho. Karl von Linde em 1874, ANDERSON (1953), também utilizou éter em equipamentos frigoríficos de compressão a vapor.

O desenvolvimento da refrigeração de compressão a vapor se deu efetivamente na década de 1860 devido ao desenvolvimento dos compressores. Desde então muitos compostos foram testados como fluido de trabalho. Entre estes fluidos temos o álcool e a amônia que foram introduzidos por James Harrison em 1856, CHARLES TELLIER (1913). Eugene Nicolle em 1864, SELF (1899) e John Beath em 1873 abandonaram o desenvolvimento frigorífico de compressão a vapor com amônia e optaram por utilizar amônia em ciclos frigoríficos por absorção, BEATH (1912). A amônia foi um refrigerante muito



utilizado de 1890 até 1940 por apresentar boas propriedades termodinâmicas e baixo custo, JABARDO (1994), LORENTZEN1 (1988) e LORENTZEN2 (1988), ainda é utilizada em instalações frigoríficas. O dióxido de carbono também foi utilizado como fluido refrigerante. Em 1875 Roul Pictet introduziu o dióxido de enxofre como refrigerante, NAGENGAST (1989).

Isobutano, que era conhecido como FREEZOL, foi utilizado em sistemas frigoríficos de pequeno porte na década de 1920. Como a quantidade de refrigerante que se utilizava em refrigeradores domésticos era muito pequena o risco de incêndio era mínimo.

A família dos clorofluorcarbonos, CFCs, surgiu como resultado do trabalho de Thomas Midgley Jr., Albert Henne e Robert McNary. O objetivo era desenvolver um refrigerante com temperatura de evaporação entre  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ , com boa estabilidade, baixa toxicidade e nenhuma inflamabilidade. O primeiro a ser desenvolvido foi o dicloromonofluorometano R21 e mais tarde o diclorofluorometano R12. Os trabalhos tiveram início em 1928. São compostos que contém Cloro, Fluor e Carbono. A produção comercial dos primeiros clorofluorcarbonos teve início em 1931 pela Kinetic Chemicals Company.

O primeiro uso de R12 foi em pequenas cabines de sorvetes em 1931 e pouco tempo depois sua aplicação foi estendida. Para utilizar R12 em sistemas frigoríficos de compressão a vapor havia necessidade da modificação de alguns componentes dos sistemas existentes, que operavam na sua maioria com dióxido de enxofre. O R12 apresentava menor deslocamento volumétrico na compressão do que o dióxido de enxofre, as linhas de líquido e de sucção podiam ser as mesmas mas os dispositivos de expansão deviam ser modificados ou trocados, NAGENGAST (1989).

Outros compostos halogenados também foram desenvolvidos como o R22 que foi introduzido em 1936 e foi testado em freezers pequenos, mas foi um desastre devido à alta temperatura de descarga operando com alta relação de compressão e elevado superaquecimento na sucção e desde então foi indicado somente para pequenos sistemas de ar condicionado.

Os CFCs viabilizaram uma série de aprimoramentos nos sistemas frigoríficos e na formulação de espumas entre outras aplicações, BOOT (1990). Em 1974 Molina e Rowland, ABINEE (1989), sugeriram pela primeira vez que compostos clorados poderiam migrar para a estratosfera e destruir a camada de ozônio devido à alta estabilidade (longevidade) apresentada por estes compostos, FISCHER (1993). A vida dos compostos completamente halogenados é muito alta, varia de 75 a 110 anos, enquanto que as substâncias naturais duram meses.

A redução da concentração de ozônio na camada estratosférica se dá principalmente pela combinação do átomo de cloro livre com a molécula de ozônio. Os compostos completamente halogenados atingem a camada estratosférica. Devido ao elevado nível de radiação ultravioleta nesta região se dissociam, liberando o átomo de cloro que reage com um átomo de oxigênio da molécula de ozônio formando monóxido de cloro e molécula de oxigênio. Ao se chocar com outras moléculas de ozônio a molécula de monóxido de cloro libera o átomo de oxigênio resultando em duas moléculas de oxigênio e um átomo livre de cloro que pode reagir novamente destruindo outras moléculas de ozônio. Um átomo de cloro pode reagir teoricamente com 100 mil moléculas de ozônio formando moléculas de óxido de cloro e de oxigênio num ciclo ao longo dos anos. Estas reações prevalecem devido à baixa estabilidade das moléculas de ozônio e à alta reatividade do átomo de cloro. O processo pode ser interrompido quando as moléculas cloradas encontram moléculas nitrogenadas que reagem formando compostos de alta estabilidade. Entretanto as nuvens estratosféricas ácidas

podem liberar as moléculas de cloro que estarão livre para novas reações com o ozônio ABINEE (1989), UNEP-United Nations Environment Programme (1992).

A camada de ozônio, que se encontra na estratosfera a cerca de 12 km de altura da crosta terrestre, possui 90% de todo o ozônio terrestre. Não é uma camada uniforme e está sempre em movimento. Reduz o nível de radiação ultravioleta que incide sobre a superfície da Terra através da formação e destruição natural de ozônio, conhecido como Ciclo de Chapman, PITTS e PITTS (1986). É composta basicamente por átomos de oxigênio, moléculas de ozônio e moléculas de oxigênio. Devido ao elevado nível de radiação ultravioleta, ocorrem reações químicas que naturalmente formam e destroem o ozônio, mantendo sempre um equilíbrio. Este processo absorve energia e radiação ultravioleta, ABINEE (1989). A redução da concentração de ozônio na região estratosférica pode provocar efeitos como UNEP (1992), WUBBLES (1994):

- aumento de enfermidades - pois a redução da camada de ozônio pode provocar 100 mil novos casos de catarata e 10 mil de câncer de pele.
- aceleração do efeito estufa - os raios ultravioletas afetam o planctôn marinho que é responsável pela absorção de mais da metade de dióxido de carbono descarregado na atmosfera. O CO<sub>2</sub> livre sobe para reter calor.
- quebra da cadeia alimentar - o planctôn marinho alimenta crustáceos e moluscos de que se nutrem os peixes.
- empobrecimento das plantações - as bactérias que absorvem o nitrogênio do solo são sensíveis à radiação ultravioleta. Para compensar o aumento de

nitrogênio no solo as plantas retiram mais nutrientes deste, o que exigirá o uso de mais fertilizantes.

- desequilíbrio do sistema imunológico - a exposição prolongada à radiação ultravioleta enfraquece o organismo, aumenta os riscos de doenças infecciosas e as vacinas perdem o efeito.
- aumento da poluição - a radiação adicional estimula a concentração de poluentes na biosfera.
- degradação de materiais - plásticos, borrachas, madeiras, têxteis e tintas passam a durar menos.
- mudança no clima - com o aumento do efeito estufa, as calotas polares se derretem e provocam inundações e chuvas.

A medição da concentração de ozônio na estratosfera teve início em 1956 e desde então percebe-se sua redução. Na década de 1980 ocorreram índices baixos principalmente em 1987, entretanto o menor nível de concentração de ozônio estratosférico foi registrado em 1992. Condições de estagnação e baixa temperatura na região da Antártida propiciam as reações químicas que causam a destruição da camada de ozônio. Nesta região os cientistas identificaram a menor concentração de ozônio.

Na região troposférica observa-se uma pequena concentração de ozônio e o seu fenômeno de formação e destruição. Neste caso são processos provocados pelas reações entre os poluentes, PITTS e PITTS (1986).

Apesar das constatações da redução da concentração de ozônio na estratosfera pela decomposição dos CFCs datarem da década de 1970, as primeiras providências só vieram bem depois com a elaboração do Protocolo de Montreal em 1987. O primeiro país a agir contra os CFCs foi a Suécia com a proibição do uso de CFCs em aerossol. Este acordo reconhecido inicialmente por 87 países, fixou metas para a redução gradual da emissão de CFCs. O Brasil iniciou o processo de eliminação do CFCs isoladamente. Procurou através do projeto SP-CFC, CETESB (1994), que é um projeto de reciclagem, adiantar-se na redução da produção de CFCs. Através da portaria 647 do Ministério da Saúde proibiu o uso de gases CFCs em produtos cosméticos e de higiene pessoal e por iniciativa própria assumiu um compromisso mundial em se antecipar à data final da produção de CFCs.

As substâncias controladas dividem-se em três grupos:

I - CFC: clorofluorcarbono completamente halogenados utilizados como fluido refrigerante, agente expensor e propelente.

II - Halons: utilizado em carga de extintores de incêndio.

III- HCFC: clorofluorcarbono parcialmente halogenado utilizado puro ou em misturas nos ciclos frigorífico e fabricação de espumas. Considerada uma substância provisória no processo de substituição dos CFCs.

Mack McFarland, especialista em Ciências Atmosféricas da DuPont e consultor da NASA, afirma que os níveis de cloro e bromo já despejados na atmosfera poderão permanecer durante vinte ou trinta anos. A perda de ozônio pode ser considerável por não ser uma relação linear entre a quantidade de cloro

e a destruição de ozônio. Surgiu então a necessidade de se achar, desenvolver um refrigerante amistososo, que não promove-se danos ao meio ambiente e nem ao homem. Todos os compostos conhecidos que possuem um potencial para ser aplicado como refrigerante, apresentam alguma desvantagem, LORENTZEN3 (1994).

Os halocarbonos apresentam, em adição aos seus efeitos ambientais, baixa transferência de calor associado com alta massa molecular. Algumas substâncias contribuem para o efeito estufa e outras podem ser combustíveis ou venenosas como a amônia e necessitam de uma precaução especial de segurança. Isto não apresenta uma dificuldade técnica, mas sim uma implicação econômica e restrições de uso em certas aplicações, LORENTZEN4 (1995).

O desenvolvimento de uma substância demanda testes rigorosos de longa duração. Por apresentar propriedades termodinâmicas favoráveis e potencial de destruição da camada de ozônio (ODP) nulo e uma relação H/F < 1 a grande maioria dos fabricantes aponta o HFC 134a como sendo um substituto definitivo para o R12. (Quanto maior a quantidade de hidrogênio e menor a de fluor maior será a instabilidade, assim o HFC liberado na troposfera se decompõe, não atingindo a estratosfera. Entretanto se a relação for >1 o HFC apresenta limite inferior de flamabilidade elevado, podendo ser inflamável). Sabe-se que o seu potencial de efeito estufa (GWP) é considerável. A aplicação deste novo fluido de trabalho exige troca do óleo lubrificante, modificações de alguns componentes e limpeza rigorosa do sistema. (Pois a umidade provoca a hidrólise resultando na formação de ácido clorídrico que pode reduzir a estabilidade do óleo lubrificante). No caso de pressão elevada e concentração de ar maior que 60% a flamabilidade também pode ocorrer. Por isso testes de vazamentos com hidrogênio e oxigênio são proibidos. O HFC 134a pode se decompor na troposfera e formar ácidos e substâncias venenosas. A molécula de R134a é menor que a molécula de R12.

Isto pode provocar vazamentos em sistemas onde se realizam "retrofit", O 134a apresenta baixa eficiência energética especialmente em baixas temperaturas e em compressores herméticos, SIBLEY (1994).

Apesar de terem sido substituídos a quase 50 anos é comum o uso de hidrocarbonetos em processos como agentes de expansão de espumas de poliestireno e poliuretano. O propano e o isobutano também aparecem nos ciclos frigoríficos, SHIFLETT e YOKOZEKE (1993), HEWITT, McMULLAN e MONGEY (1994). Apresentam boa miscibilidade com óleo mineral à baixa temperatura e com isso garantem o retorno do óleo ao compressor, PAGE (1995), SPAUSCHUS, HENDERSON e GRASSHOFF (1994). O isobutano é utilizado em sistemas frigoríficos de pequeno porte de uso doméstico na Europa, RICHARDSON e BOTTERWORTH (1995), KRUSE (1990), GREENPACE (1993), MEYER (1993), JÜRGENSEN (1994).

Deve-se lembrar, que para cada CFC tem-se um hidrocarboneto, HC, puro capaz de substituí-lo. Porém não existe uma única substância natural pura com propriedades termodinâmicas semelhantes ao R-12 para substituí-lo em todas as faixas de ciclos frigoríficos de compressão a vapor. Misturas de hidrocarbonetos (propano e isobutano) foram utilizadas e mostraram-se extremamente vantajosas na aplicação em refrigeração doméstica KUIJPERS e JANSSEN (1988), BODIO, CHOROSWSKI e WILCZEK (1994), ZGLICZYNSK e SANSALVADORE (1994). Não são largamente utilizadas devido ao baixo limite de inflamabilidade, que na verdade não representa um alto risco por ser pequena a carga de refrigerante utilizada, GREENPACE (1993). No caso de grandes instalações dispositivos podem ser desenvolvidos para eliminar eventuais vazamentos. A conversão de equipamentos que operam com refrigerante R12 para refrigerantes naturais, como os hidrocarbonetos, que são amistosos com o meio ambiente é em muitos casos

simples. Basta retirar o refrigerante velho e carregar o refrigerante novo, LORENTZEN3 (1994), LORENTZEN5 (1995).



## Capítulo 3

### Modelagem Teórica

O sistema frigorífico de compressão a vapor é o sistema mais utilizado. Mantém a temperatura desejada abaixo da temperatura ambiente através da evaporação de um fluido de trabalho. Definido como um ciclo Rankine inverso por LORENTZEN5 (1995), consiste basicamente em dois trocadores de calor, um compressor e um dispositivo de expansão. A figura 1 mostra o esquema de um sistema frigorífico de compressão a vapor. A figura 2 representa este ciclo no diagrama T-s.

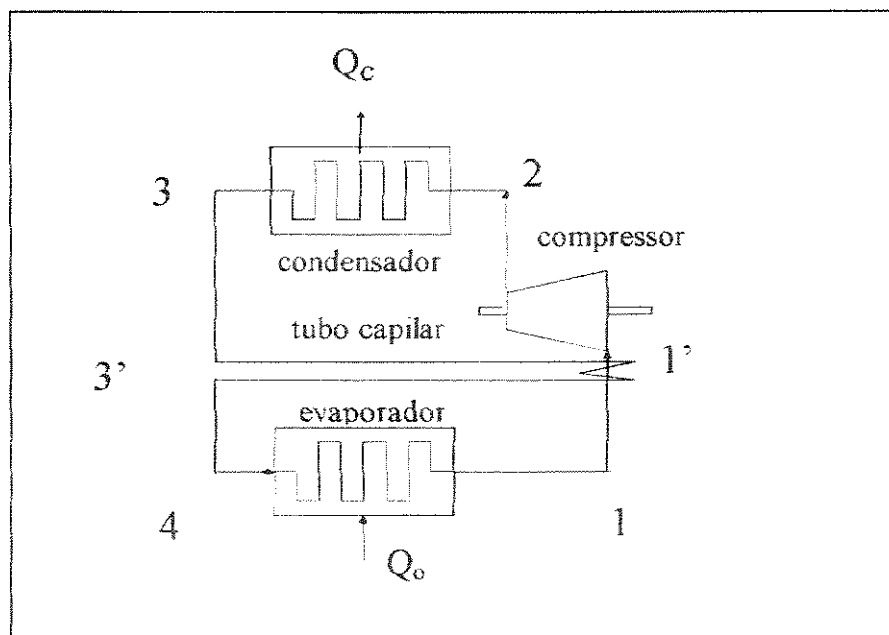


Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema frigorífico de compressão a vapor com tubo capilar.

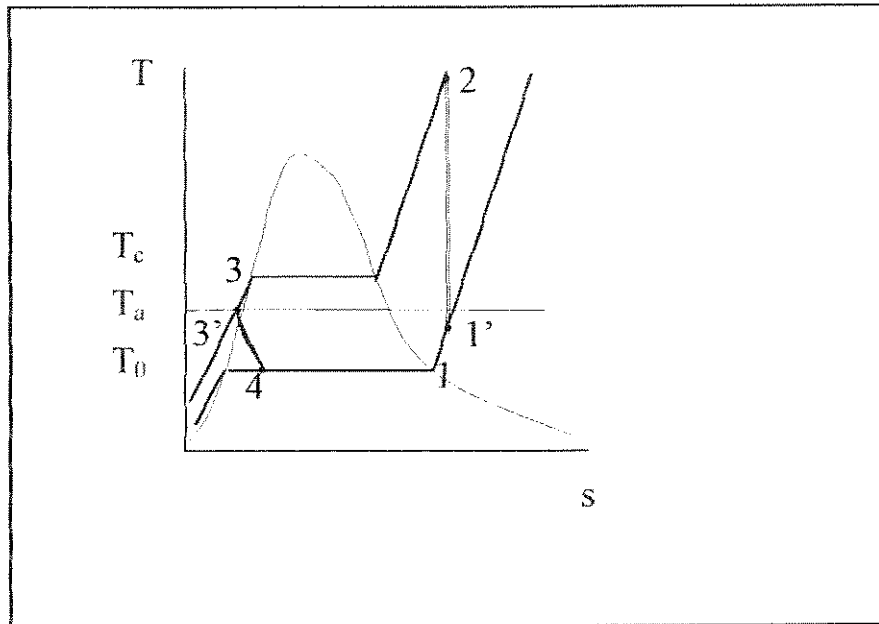


Figura 2. Diagrama temperatura-entropia (T-s) representando os processos que ocorrem num ciclo frigorífico de compressão a vapor.

O fluido de trabalho entra no evaporador como uma mistura de líquido-vapor, conforme pode ser observado no estado 4. Devido à transferência de calor da substância ou do espaço a ser resfriado para o fluido de trabalho, o refrigerante muda de fase, processo 4-1. O vapor é então comprimido pelo compressor e passa do estado de baixa pressão e baixa temperatura para um estado de alta pressão e alta temperatura, processo 1'-2. No condensador o calor absorvido é cedido para o meio ambiente que está a uma temperatura  $T_a$  abaixo da temperatura  $T_c$ . Com a transferência de calor para o meio ambiente o refrigerante muda novamente de fase, passando de vapor para a fase líquida, processo 2-3. Retorna ao estado inicial na entrada do evaporador através da expansão, no tubo capilar, processo 3'-4, MORAN e SHAPIRO (1993).

Os processos 3-3' e 1-1' ocorrem devido à transferência de calor entre o tubo capilar e a linha de sucção. Estes processos são utilizados para promover um superaquecimento na entrada do compressor e para reduzir o título do fluido de trabalho na entrada do evaporador, resultando em um maior efeito frigorífico.

Como o ciclo de refrigeração por compressão de vapor é um ciclo fechado, a aplicação da primeira lei da termodinâmica resulta que as interações líquidas de calor e trabalho são nulas, conforme mostra a equação 1.

$$\oint \dot{Q} = \oint \dot{W} \quad (1)$$

Entretanto aplicando-se as formulações do volume de controle, FOX (1988), para cada componente do sistema, definidos como sub-região, podemos calcular as variações das propriedades termodinâmicas que possibilitam o cálculo das características do ciclo frigorífico de compressão a vapor. A equação geral é do tipo:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right)_{sis} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{vc} \eta \rho dV + \int_{sc} \eta \rho \vec{v} \cdot d\vec{A} \quad (2)$$

Usando o princípio da conservação de massa  $\left. \frac{dM}{dt} \right)_{sis} = 0$  e considerando que o escoamento do fluido de trabalho em cada sub-região seja permanente, a formulação do sistema e do volume de controle aplicadas à massa resulta no princípio de conservação de massa, dado por:

$$0 = \int_{sc} \rho \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_{A_1} \rho \vec{v} \cdot d\vec{A} + \int_{A_2} \rho \vec{v} \cdot d\vec{A} \Rightarrow \rho v_1 A_1 = \rho v_2 A_2 \quad (3)$$

portanto:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (4)$$

Aplicando a formulação geral do volume de controle para a energia com trabalho de eixo e de fronteira, desprezando-se as energias cinética e potencial as interações de calor e trabalho na fronteira do sistema são iguais à soma do fluxo de entalpia através de sua fronteira, expressa por:

$$\dot{Q} + \dot{W}_s = \int_1^2 h \cdot \dot{m} \quad (5)$$

A equação 4 (princípio da conservação de massa) e a equação 5 (primeira lei da termodinâmica) aplicadas a cada sub-região resulta em:

#### **Sub-região I - Evaporador.**

O evaporador é um trocador de calor, não apresenta interação de trabalho. O balanço de energia indica que o calor é recebido pelo fluido de trabalho devido mudança da fase líquida para fase vapor. O calor recebido pelo fluido é definido como capacidade frigorífica da instalação ( $\dot{Q}_0$ ) e por unidade de massa de refrigerante é definido como efeito frigorífico ( $q_0$ ). É o efeito desejado, expresso por THRELKELD (1970):

$$q_0 = (h_1 - h_4) \quad (6-a)$$

$$\dot{Q}_0 = (h_1 - h_4)\dot{m} \quad (6-b)$$

como  $h_1 > h_4$  temos  $q > 0$ , ou seja o calor entra no sistema.

### Sub-região II - Compressor.

O processo de compressão é relativamente rápido, após o regime permanente podemos assumir que não ocorrem interações de calor, isto resulta num processo de compressão adiabático. Com o balanço de energia o trabalho fornecido por unidade de massa de refrigerante pode ser calculado pela variação de entalpia entre a entrada e a saída do compressor. Este trabalho é a energia gasta pelo sistema para produzir o efeito frigorífico THRELKELD (1970).

$$w = (h_2 - h'_1) \quad (7-a)$$

A potência consumida para produção da capacidade frigorífica é:

$$\dot{W} = (h_2 - h'_1)\dot{m} \quad (7-b)$$

### Sub-região III - Condensador.

Neste trocador de calor o fluido frigorífico cede calor para o ambiente.

$$q_c = (h_3 - h_2) \quad (8-a)$$

ou

$$\dot{Q}_c = (h_3 - h_2)\dot{m} \quad (8-b)$$

sendo  $h_3 < h_2$  temos  $q_c < 0$ , ou seja o calor sai do sistema.

### Sub-região IV - Tubo capilar.

No tubo capilar podemos assumir um processo adiabático e sem interação de trabalho. O balanço de energia resulta em:

$$h_3' = h_4 \quad (9)$$

A principal característica de um sistema frigorífico é o seu coeficiente de performance (*COP*). O coeficiente de performance expressa a efetividade de um sistema frigorífico, VAN WYLEN e SONNTAG (1993), THRELKELD (1970). É definido como sendo a relação entre o efeito frigorífico e a energia gasta para produzi-lo:

$$COP = \frac{\textit{pretendido}}{\textit{gasto}} = \frac{q_0}{w} \quad (10)$$

Outra característica de um sistema frigorífico é a eficiência frigorífica THRELKELD (1970), que relaciona o coeficiente de performance do ciclo frigorífico real com o coeficiente de performance de um ciclo frigorífico ideal, dada pela equação:

$$\eta = \frac{COP}{COP_{rev}} = COP \frac{(T_H - T_L)}{T_L} \quad (11)$$

O coeficiente de performance de um ciclo de Carnot, representa o máximo coeficiente de performance teórico que um ciclo pode apresentar operando entre duas regiões com temperaturas diferentes.

Não é possível medir as propriedades termodinâmicas que aparecem nas equações acima. Para muitas substâncias puras, inclusive propano e isobutano,

estas propriedades são tabeladas. Para algumas misturas em determinadas faixas de pressão, temperatura e concentração estas propriedades também são conhecidas e podem ser lidas em tabelas ou diagramas termodinâmicos, CALM (1993), GMEHLING, ONKEN e GRENZHEUSER (1982).

Como nosso trabalho envolve misturas binárias é necessário definir as propriedades termodinâmicas de misturas. Estas propriedades podem ser dadas pela soma das propriedades parciais molares ponderadas pelas frações molares de cada constituinte na mistura. As propriedades parciais molares são consideradas as verdadeiras propriedades de mistura por representarem o comportamento da substância na mistura e são determinadas experimentalmente, SMITH e VAN NESS (1980), SANDLER (1989).

Como as propriedades parciais molares do propano e do isobutano nas misturas não são conhecidas em todas as faixas de pressão e temperatura (dos nossos testes) e sendo as propriedades termodinâmicas funções da temperatura, da pressão e do volume podemos estimá-las através de equações de estado.

As equações de estado podem ser do tipo generalizadas, empíricas ou teóricas. As equações de estado generalizadas apresentam termos que consideram as interações intermoleculares e termos que corrigem o volume ocupado pelas moléculas. As propriedades termodinâmicas de misturas de hidrocarbonetos podem ser estimadas com boa aproximação pela equação de estado generalizada de Peng-Robinson SANDLER (1989), WEBER1 (1982), WEBER2 (1982), WEBER3 (1982), REID, PRAUSNITZ e POLING (1987). Esta equação de estado é uma equação cúbica explícita na pressão, conforme mostra a equação a seguir:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T)}{v(v + b_m) + b(v - b_m)} \quad (12)$$

Os parâmetros de mistura  $a_m$  e  $b_m$  são obtidos através dos parâmetros de cada componente puro aplicando-se regras de misturas. As regras de mistura recomendadas por REID, PRAUSNITZ e POLING(1987) para equação de estado cúbica resultam em:

$$a_m = \sum_i \sum_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

$$b_m = \sum_i z_i b_i \quad (14)$$

onde  $a_{ii}$  e  $b_i$  são os parâmetros de um componente puro  $i$  dados por:

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (15)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (16)$$

$$\alpha(T) = \sqrt{1 - k \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)} \quad (17)$$

$$k = 0.37464 + (1.54226 - 0.2699w_c)w_c \quad (18)$$

a constante de mistura  $a_{ij}$ , que aparece na equação 13 pode ser calculada no caso de  $i \neq j$ , por:



$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (19)$$

O parâmetro de interação binária ( $k_{ij}$ ) pode ser estimado pela equação de Tarakad e Danner sugerida por REID, PRAUSNITZ e POLING (1987) com a contribuição do volume específico crítico de cada componente como mostra a equação abaixo:

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (20)$$

Neste trabalho foi adotado o parâmetro de interação binária sugerido por SANDLER(1987), que é :

$$k_{ij} = -0,007$$

Em calculos computacionais as equações de estado na forma cúbica são expressas na forma de polinômios. As equações de 21 a 27 são convenientes na representação da equação 12 em cálculos computacionais. Uma equação cúbica tem a propriedade de prever o comportamento da fase vapor e da fase líquida. Fornece três raízes, a máxima raiz indica as propriedades da fase vapor e a mínima as propriedades da fase líquida.

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (21)$$

onde:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (22)$$

$$\alpha = -1 + B \quad (23)$$

$$\beta = A - 3B^2 - 2B \quad (24)$$

$$\gamma = -AB + B^2 + B^3 \quad (25)$$

$$A = \frac{a_m P}{(RT)^2} \quad (26)$$

$$B = \frac{P b_m}{RT} \quad (27)$$

A variação de uma propriedade termodinâmica entre dois estados é independente do processo. Sendo assim para uma mistura com composição fixa, a variação de entalpia pode ser calculada integrando-se o processo do estado inicial ao estado final passando pelo estado de mistura de gás ideal, conforme mostra o processo 1-A-B-2 da figura 3 e as equações a seguir, REID, PRAUSNITZ e POLING (1987):

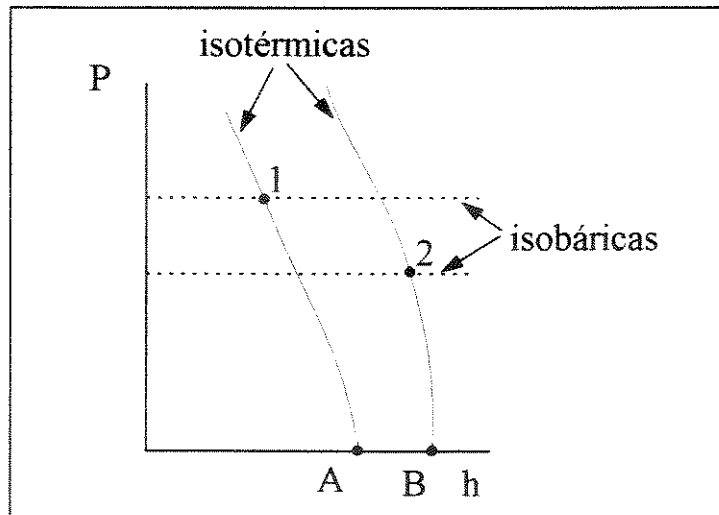


Figura 3. Diagrama pressão-entalpia (P-h) mostrando mudança de estado passando pelo estado de gás ideal, processo 1-A-B-2.

$$h = f(P, T) \quad (28)$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT \quad (29)$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P^0} \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T^0} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P^0} dT + \int_{T^0}^{T_2} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P^0} dT + \int_{P^0}^{P_2} \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T_2} dP \quad (30)$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P^0} \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P^0} dT + \int_{P^0}^{P_2} \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T_2} dP \quad (31)$$

A diferencial parcial da entalpia em função da pressão à temperatura constante pode ser avaliada pelas propriedades volumétricas aplicando-se a regra principal da diferenciação parcial na relação da entropia em função da temperatura e pressão.

$$s = s(T, P) \quad (32)$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP \quad (33)$$

substituindo a primeira derivada parcial pela diferencial parcial da entalpia em função da temperatura a pressão constante e introduzindo-se a equação de Maxwell,  $\left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ , na segunda derivada parcial da equação (33)

obtemos, SMITH e VAN NESS (1980), SANDLER (1989):

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (34)$$

substituindo a equação 34 na diferencial da definição de entalpia temos:

$$dh = T \left\{ \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \right\} + v dP \quad (35)$$

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] \quad (36)$$

introduzindo a equação 36 na equação 31, resulta em:

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT + \int_{P_2}^{P_1} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (37)$$

As integrais desta equação, do estado real até o estado de mistura de gás ideal a temperatura constante representam as variações das entalpias do estado real até o estado de mistura de gás ideal. Esta é a definição de uma propriedade residual dada pela equação abaixo:

$$\int_P^{P^0} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP = \left( h^{MGI} - h_P \right)_T \quad (38)$$

No estado de mistura de gás ideal a baixa pressão, as forças intermoleculares são praticamente nulas e o comportamento volumétrico de cada substância na mistura não é influenciado pela presença das outras. Devido ao aumento do volume quando a pressão tende a zero, a variação da energia

interna, e portanto da entalpia, da substância no estado de gás ideal depende somente da variação de temperatura.

Introduzindo a equação 38 na equação 37 obtemos a equação geral do cálculo da variação da entalpia entre dois estados utilizando o conceito de propriedade residual, como mostram SMITH e VAN NESS(1980), SANDLER (1989), REID, PRAUSNITZ e POLING (1987), é:

$$\Delta h = \left( h_{P_2} - h^{MGI} \right)_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT - \left( h_{P_1} - h^{MGI} \right)_{T_1} \quad (39)$$

A variação de entalpia dada pela equação 39 exige o conhecimento das propriedades residuais e do calor específico à pressão constante. O calor específico à pressão constante de substâncias puras é tabelado, para misturas pode ser calculado através de regras de misturas SANDLER (1989), REID, PRAUSNITZ e POLING (1987). As entalpias residuais da forma como estão na equação 38, podem ser calculadas através de uma equação de estado explícita no volume. Entretanto equações de estado explícitas no volume não são comuns e apresentam dificuldades na avaliação da variação do volume em função da temperatura e da pressão.

Para introduzir a equação de Peng-Robinson no cálculo da entalpia residual é necessário obter a variação da pressão em função da temperatura e do volume, este é o método utilizado quando se tem uma equação de estado cúbica explícita na pressão. Seguindo o procedimento proposto por SANDLER (1989), podemos escrever uma equação adequada para  $dP$  e aplicar a regra do produto triplo das diferenciais parciais:

$$dP = \frac{1}{v} d(Pv) - \frac{P}{v} dv \quad (40)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1 \quad (41-a)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \Big|_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \Big|_T \quad (41-b)$$

Introduzindo as equações 40 e 41 na equação 38 obtemos uma equação para o cálculo da entalpia residual, que permite o uso de uma equação de estado cúbica:

$$h_{(P,T)} - h_{(P,T)}^{MGI} = RT(Z_m - 1) + \int_{v=\alpha}^{v=v(P,T)} \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad (42)$$

A equação 42 é uma equação geral. Introduzindo a equação de estado de Peng-Robinson explicita na pressão, obtemos:

$$h_{(P,T,x_i)} - h_{(P,T,x_i)}^{MGI} = RT(Z_m - 1) + \frac{T \left(\frac{da_m}{dT}\right) - a_m}{2\sqrt{2}b_m} \ln \left[ \frac{Z_m + (1 + \sqrt{2})B_m}{Z_m + (1 - \sqrt{2})B_m} \right] \quad (43)$$

onde:

$$\frac{da_m}{dT} = \frac{-a_m k \sqrt{\alpha(T)}}{\sqrt{T_c T}} \quad (43-a)$$

Os parâmetros  $a_m$  e  $b_m$  que aparecem na equação 43 são os parâmetros de mistura da equação de estado de Peng-Robinson referentes à interação intermolecular e correção do volume respectivamente. Podem ser calculados com

a contribuição dos parâmetros de cada componente da mistura através de regras de misturas.

Ao atravessar cada componente do sistema frigorífico, o fluido de trabalho sofre variações nas suas propriedades termodinâmicas e muda de estado, sendo que no condensador e no evaporador ocorre mudança de fase. No caso de substâncias puras esta mudança de fase acontece à temperatura e pressão constantes como pode ser observado na figura 4, para uma substância que apresenta um único ponto triplo, como a água. Entretanto o processo de mudança de fase de misturas binárias, em sistema fechado onde a concentração global permanece constante, em geral ocorre com variação da pressão e da temperatura. É comum a representação da mudança de estados de misturas binárias em diagramas P-xy (com variação de temperatura a pressão constante), ATWOOD (1985), ou T-xy (com variação da pressão a temperatura constante) conforme mostram as figuras 5 e 6 respectivamente.

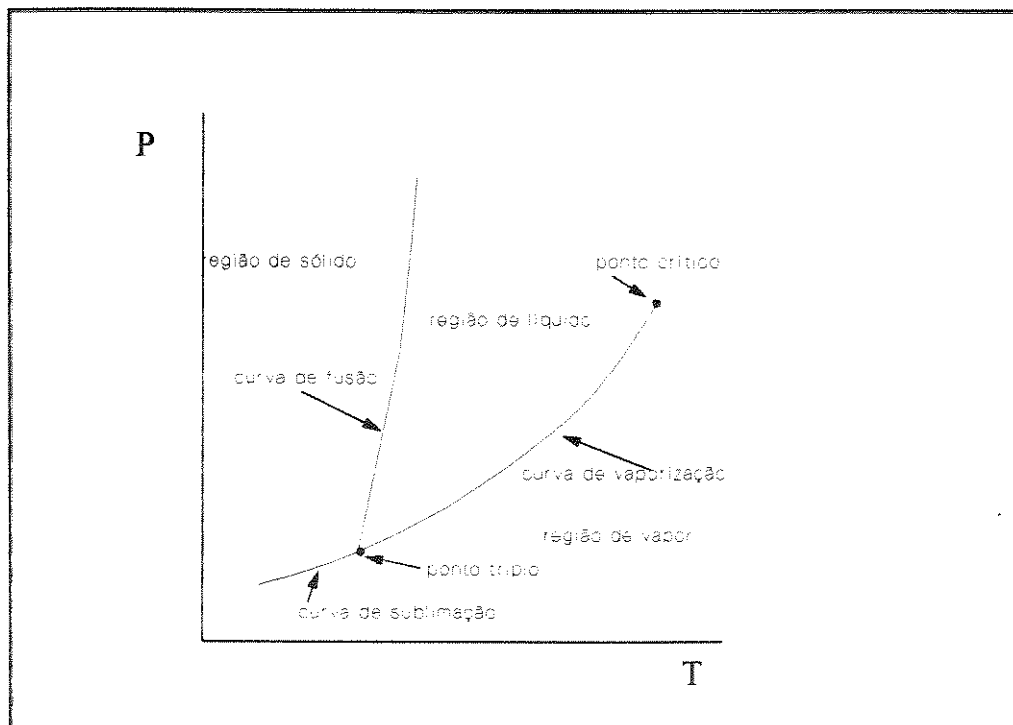


Figura 4. Diagrama esquemático de uma substância pura no plano P-T (pressão - temperatura).

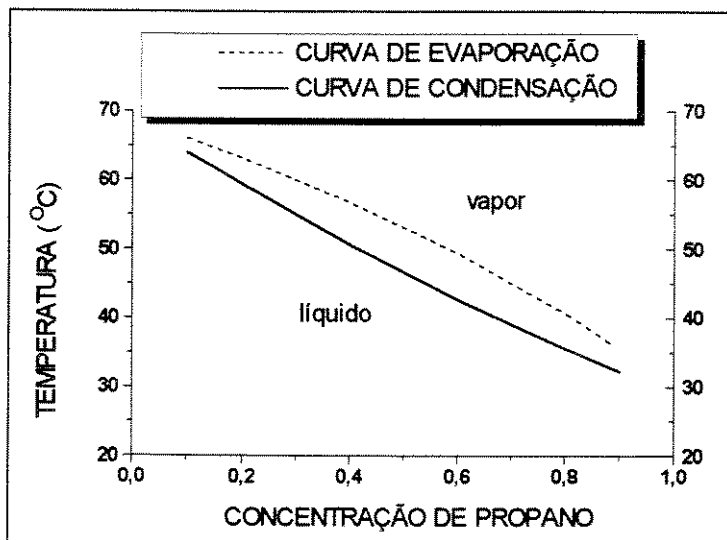


Figura 5. Diagrama no plano T-xy (temperatura - concentração) para mistura de propano e isobutano na pressão de 5 bar usando a equação de estado de Peng-Robinson.

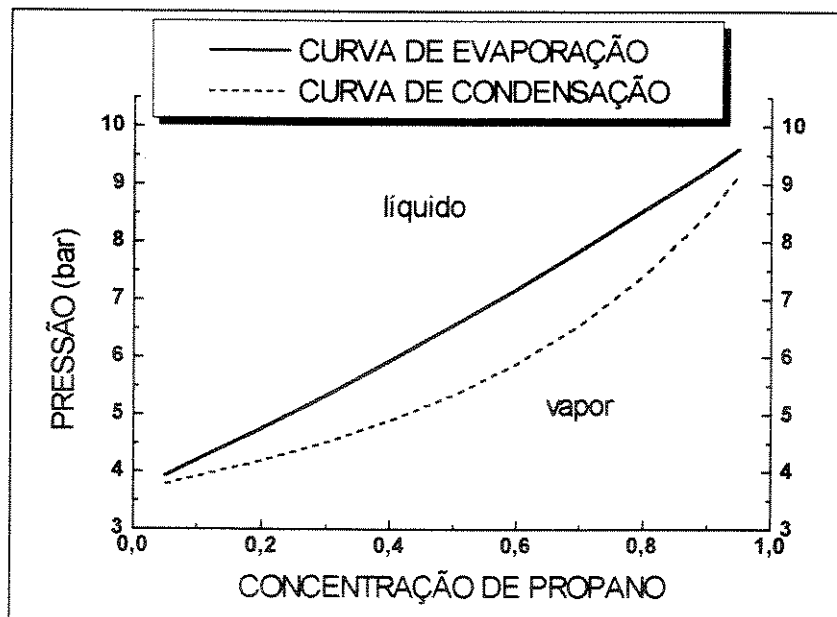


Figura 6. Diagrama no plano P-xy (pressão - concentração) para mistura de propano e isobutano na temperatura ambiente usando a equação de estado de Peng-Robinson.



A energia livre de Gibbs é uma propriedade termodinâmica muito utilizada no tratamento de equilíbrio de fases e equilíbrio químico, pois à medida que os processos ocorrem em direção ao estado de equilíbrio a energia livre de Gibbs é um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema. Em particular as variações diferenciais no sistema que ocorrem a temperatura e pressão constantes não produzem nenhum efeito na energia livre do sistema. Além disso por apresentar-se como função da temperatura e pressão, que são grandezas mensuráveis, a sua aplicação no tratamento de equilíbrio de fases é muito conveniente.

Aplicando a regra das fases proposta por Gibbs no equilíbrio de fases de uma mistura binária, não azeotrópica e sem reações químicas observamos que o número de variáveis independentes que devem ser especificadas para permitir a identificação das coordenadas intensivas são duas, conforme mostra a equação abaixo:

$$F = 2 - \pi + N - r - s \quad (44)$$

onde:

$$\pi = 2 \text{ (número de fases)}$$

$$N = 2 \text{ (espécies químicas presentes)}$$

$$r = 0 \text{ (reações químicas independentes)}$$

$$s = 0 \text{ (equações suplementares)}$$

considerando que as variáveis da regra das fases são *pressão, temperatura e concentração das fases líquida e vapor* ( $P, T, x_i, y_i$ ).

O critério geral de equilíbrio de fases para uma substância pura é a igualdade da energia livre de Gibbs de cada fase demonstrado pelo procedimento a seguir. A igualdade da diferenciação de uma propriedade de mistura molar com a diferencial total desta propriedade, equações 45 e 47 respectivamente, obtemos o critério de equilíbrio de fases para mistura, que é a igualdade das energias livre de Gibbs parcial molar de cada fase do componente na mistura à temperatura e pressão da mistura. Entretanto as energias livre de Gibbs parcial molar também não são conhecidas nas faixas de temperatura e pressão dos testes. Utiliza-se então a definição de fugacidade, VAN WYLEN e SONNTAG (1993), MORAN e SHAPIRO (1993), SMITH e VAN NESS (1980), SANDLER (1989).

$$nM = \sum(n_i \bar{M}_i) \quad (45)$$

$$d(nM) = \sum(n_i d\bar{M}_i) + \sum(\bar{M}_i dn_i) \quad (46)$$

$$d(nM) = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum(\bar{M}_i dn_i) \quad (47)$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum(x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (48-a)$$

ocorrendo a T e P constantes resulta em:

$$\sum(x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (48-b)$$

A integral da equação geral da energia livre de Gibbs temperatura e o número de moles constantes conduz a um estado ideal. Introduzindo a equação de estado dos gases podemos definir a fugacidade de uma substância pura. Integrando a diferencial total da energia livre de Gibbs a temperatura e número de

moles constantes da pressão inicial até a pressão final passando pelo estado de mistura de gás ideal, através de um tratamento matemático podemos obter a fugacidade de cada substância na mistura a mesma temperatura e pressão com número de moles constantes.

Isso favorece o tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases de misturas SMITH e VAN NESS (1980). Aplicando o procedimento descrito acima obtemos:

$$\bar{g}_i(P_2, T_1) - \bar{g}_i(P_1, T_1) = \int_{P_1}^{P_2} \bar{v}_i dP \quad (49)$$

$$\hat{f}_{i(P,T,x_i)} = x_i P \exp \left\{ \frac{\bar{g}_i(P,T,x_i) - \bar{g}_i^{MGI}(P,T,x_i)}{RT} \right\} = x_i P \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i - \bar{v}_i^{MGI}) dP \right\} \quad (50)$$

e o coeficiente de fugacidade para um componente na mistura como:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \exp \left\{ \frac{\bar{g}_i(P,T,x_i) - \bar{g}_i^{MGI}(P,T,x_i)}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i - \bar{v}_i^{MGI}) dP \right\} \quad (51)$$

Podemos obter uma equação para o cálculo da fugacidade que permita a utilização da equação de estado de Peng-Robinson como foi feito para a entalpia residual. O procedimento sugerido é adotar também uma equação adequada para  $dP$  e aplicar a regra do produto triplo resultando em SANDLER (1989):

$$dP = \frac{1}{v} d(Pv) - \frac{P}{v} dv = \frac{P}{Z} dZ - \frac{P}{v} dv \quad (52)$$

$$\ln \phi_i = \ln \frac{\hat{f}_i(P, T, x_i)}{x_i P} = \frac{1}{RT} \int_{v=\alpha}^{v=ZRT/P} \left[ \frac{RT}{v} - N \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_{j \neq i}} \right] dv - \ln Z \quad (53)$$

A equação acima é uma equação geral para o cálculo da fugacidade utilizando uma equação de estado volumétrica. Introduzindo a equação de estado de Peng-Robinson obtemos a equação da fugacidade para a fase vapor e para a fase líquido conforme a equação abaixo SANDLER (1989), WEBER2 (1982), WEBER3 (1982):

$$\ln \frac{\hat{f}_{i(P, T, y_i)}^{fase}}{y_i P} = \frac{b_i}{b} (Z^{fase} - 1) - \ln \left( Z^{fase} - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} [A] \ln[B]$$

$$A = \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}$$

(54-a)

$$B = \frac{Z^{fase} + (\sqrt{2} + 1) \frac{bP}{RT}}{Z^{fase} - (\sqrt{2} - 1) \frac{bP}{RT}}$$

ou

$$\frac{B_i}{B} (Z^{fase} - 1) - \ln \left( Z^{fase} - \frac{b_i P}{RT} \right) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \frac{2 \sum_j y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \ln \left[ \frac{Z^{fase} + (\sqrt{2} + 1)B}{Z^{fase} - (\sqrt{2} - 1)B} \right] \quad (54-b)$$

A fugacidade é utilizada no tratamento termodinâmico de equilíbrio de fases por aproximar-se da pressão quando a pressão tende a zero, no caso da energia livre de Gibbs, quando a pressão tende a zero o volume vai ao infinito.

O tratamento de equilíbrio de fases de misturas com o método da fugacidade além da determinação das composições das fases permite a determinação das pressões e temperaturas de evaporação e condensação. Através de equações de estado como a de Peng-Robinson, a fugacidade de cada componente em misturas de fluidos não polares, pode ser calculada com razoável precisão em pressões altas, SANDLER (1989).

Para satisfazer o critério de equilíbrio de fases utilizando este método, a fugacidade da fase vapor calculada pela equação 54 deve ser igualada à fugacidade da fase líquida SANDLER (1989), WEBER2 (1982), FOUST, WENZEL, CLUMP, MAUS e ANDERSEN (1987).

Se a diferença entre as fugacidades das fases estiver acima da tolerância admitida os cálculos devem ser repetidos. Para o cálculo das fugacidades, determinação das concentrações no equilíbrio de fases e cálculo das entalpias das misturas de propano e isobutano utilizamos os programas PR1.BAS e VLMU.BAS apresentados por Sandler SANDLER (1989). Foram introduzidas algumas modificações nas rotinas dos programas PR1.BAS e VLMU.BAS para permitir a elaboração dos diagramas P-xy, T-xy e x-y.

A figura 7 mostra um algoritmo para o cálculo da mudança de fase usando a equação de estado de Peng-Robinson.

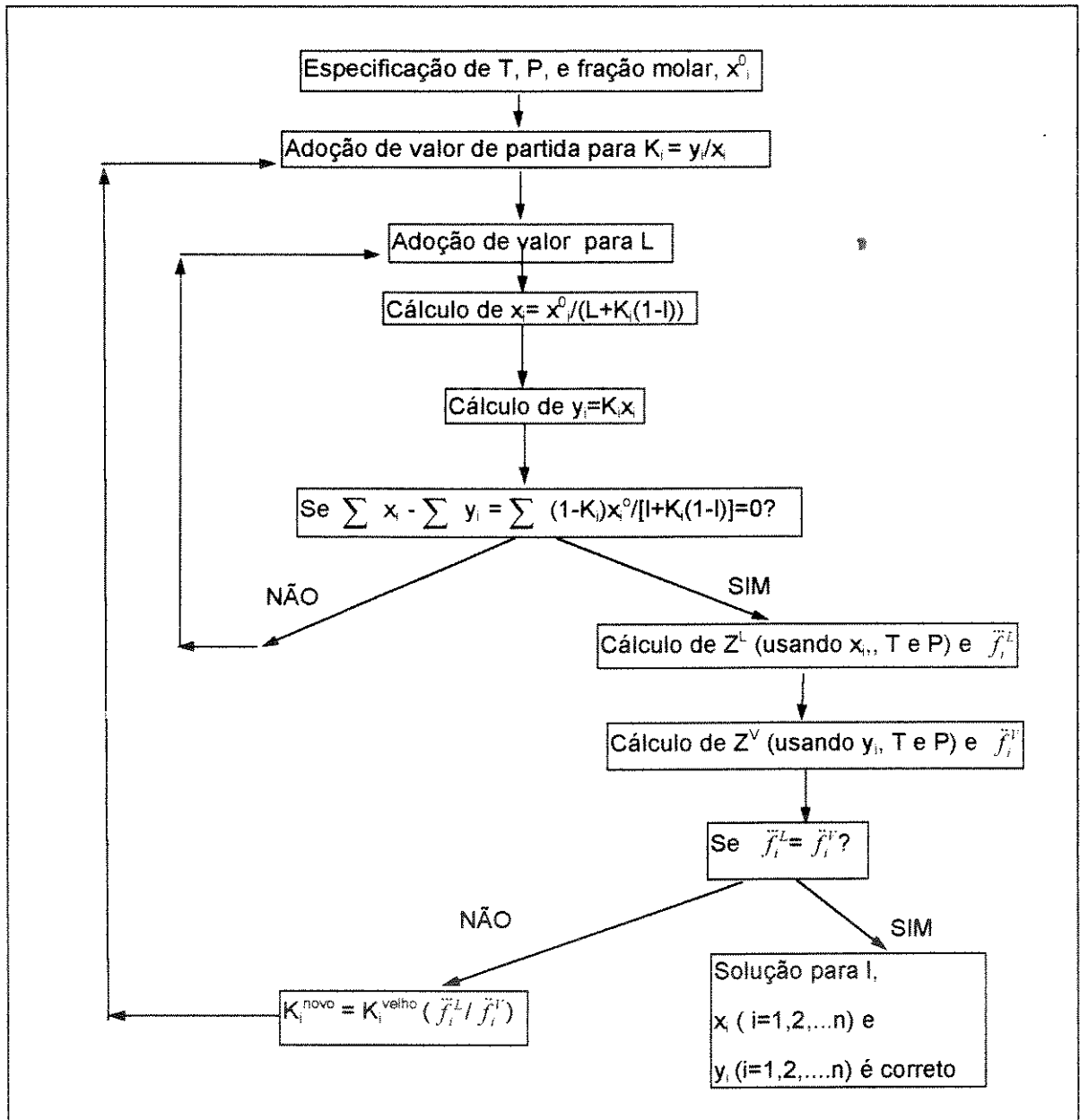


Figura 7.: Algoritmo para o cálculo da mudança de fase usando a equação de estado de Peng-Robinson.

VOLLMER e FINDEISEN (1994) da FORON Hausgeräte GmbH , aplicaram misturas de propano e isobutano em refrigeradores domésticos. O efeito frigorífico para mistura de 50% propano e 50% isobutano com base na equação de estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS) e parâmetro de interação binária de -0,008 proposto por HIPKIN (VOLLMER e FINDEISEN, 1994), na pressão de evaporação de 1,32 bar e temperatura de entrada e saída do evaporador de  $-34,5^{\circ}\text{C}$  e  $-22,2^{\circ}\text{C}$  é de 301 kJ/kg.

Entretanto HIGASHI, FUNAKURA e YOSHIDA (1995) montaram um dispositivo para medir o equilíbrio líquido-vapor composto de uma célula de 150 litros com 3 cm de comprimento. Utilizaram o pacote computacional *NIST Standard Reference Database 23: REFPROP version 4.01* com adaptação da equação de estado de Carnahan-Starling-De Santis (CSD) para calcular as propriedades termodinâmicas de misturas binárias. Para misturas de 50% propano e 50% isobutano com parâmetro de interação binária de -0,01 o efeito frigorífico calculado é de 260 kJ/kg.

O método proposto por SANDLER (1989), usando a equação de estado de Peng-Robinson com parâmetro de interação binária, -0,007, proposto por KNAPP, DÖRING, OELLRICH, PLÖCKER e PRAUSNITZ (SANDLER, 1989) para mistura de 50% propano e 50% isobutano resulta no efeito frigorífico de 271 kJ/kg para pressão de 1,32 bar e temperatura de  $-22,2^{\circ}\text{C}$  no evaporador e pressão de 10,6 bar com temperatura de  $34,5^{\circ}\text{C}$  no condensador.

Apesar da falta de dados disponíveis para misturas de propano-isobutano, de acordo com os dados dos experimentos acima, a equação de estado de Peng-Robinson é um método que pode ser aplicado na determinação de propriedades termodinâmicas dessas misturas.

## Capítulo 4

### Montagem Experimental

Utilizamos nos nossos testes dois congeladores domésticos verticais idênticos. Marca BRASTEMP, modelo BCA 22 FB/127V de degelo manual, uma porta, fabricação comercial, com volume interno de 216 litros. São aparelhos com temperatura do congelador de  $-18^{\circ}\text{C}$ , capacidade de congelamento de 9,8 kg/24 h e tempo máximo de conservação sem energia de 15,8 horas. Cada aparelho foi montado com um evaporador e um condensador tipo arame sobre tubo, um compressor hermético alternativo tipo EM40NR de fabricação EMBRACO e controle de refrigerante por tubo capilar para operar com R12.

O controle de temperatura dentro do congelador é efetuado por um termostato marca ROBERTSHAW, tipo HCIR/2. Todos os dispositivos de controle e operação foram fornecidos e montados pela BRASTEMP. O aparelho destinado a operar com as misturas, foi fornecido com sistema hermético valvulado. Duas válvulas foram instaladas na carcaça do compressor, uma para dreno do óleo lubrificante e outra para evacuar e carregar o sistema. No filtro foi instalada uma válvula para permitir limpeza deste componente. Na linha de descarga, após o condensador, na entrada e saída do evaporador e na linha de sucção também foram instaladas válvulas para permitir o monitoramento da pressão nestes componentes. O outro congelador operou com o sistema hermético padrão, sem instalação de válvulas, e refrigerante R12.



Preparamos a câmara de testes conforme a norma NBR 12863. Três resistências aletadas de 2500 watts cada foram instaladas no teto da câmara e utilizamos dois ventiladores EBERLE de 0,50 cv, 1750 rpm para circulação de ar.

As temperaturas foram tomadas com termopares tipo T acoplados nas superfícies dos tubos em contato direto envoltos por pasta térmica e protegidos do ambiente por fita isolante. Nas tomadas de temperatura dentro do gabinete observou-se a norma NBR 12866. A norma NBR 8888 determina a utilização de sensores inseridos em cilindros de cobre de massa de 25 g. A norma NBR 12867 que determina a quantidade e distribuição dos sensores dentro do gabinete. Conforme a norma NBR 8888, a temperatura ambiente foi medida com um termômetro de vidro. Após as conexões dos termopares os elementos de vedação das portas foram verificados conforme procedimento proposto pela norma NBR 12879, não apresentaram falhas que pudessem comprometer os testes.

Na fiação dos compressores foram instalados sensores de efeito Hall para medição da corrente elétrica e posterior cálculo do consumo de energia. Nas tomadas de pressão na saída do compressor e na entrada do evaporador do congelador preparado para os testes, instalou-se transmissores de pressão. Para a medição dos outros pontos de pressão foram utilizados manômetros e manovacuômetros de 4"/divisão de 0,1 marca ABC. Os dados foram armazenados em um registrador marca ECO e posteriormente transferidos para um microcomputador. Para a medição da massa de refrigerante utilizamos uma balança de precisão com capacidade de 2 kg, divisão de 0,01 g, uma garrafa metálica com capacidade de 1 kg (projetada e comercializada para ser utilizada com R12) e uma mangueira com válvulas.

Na preparação do congelador de teste foi utilizada uma bomba de alto vácuo e nitrogênio super seco. A velocidade do fluxo de ar dentro da câmara de teste foi medida e esteve abaixo de 0,25 m/s conforme determina a norma NBR 12863. A umidade relativa, medida por um higrômetro analógico, manteve-se dentro da faixa especificada pela norma NBR 12863 nos testes sem controle térmico e com controle a 30 °C e um pouco inferior no teste com controle térmico a 40 °C. Os aparelhos foram colocados na câmara de testes de forma que as radiações diretas das resistências tivessem a menor influência nos resultados, conforme a norma NBR 12863.

Os dados observados no congelador original, projetado e carregado com R12 são considerados valores de referências. Como o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento de um sistema frigorífico de compressão a vapor quando o fluido de trabalho é trocado, nenhuma outra alteração foi feita no projeto do sistema.

Para avaliar a faixa de temperatura de operação, após a preparação da câmara de testes, um termopare foi acoplado na descarga do compressor e outro na entrada do evaporador do equipamento de referência e com o congelador ligado as condições térmicas da câmara foram testadas. Observou-se que na condição ambiente de 40 °C a temperatura máxima do sistema esteve abaixo de 100 °C e a mínima esteve acima de -40 °C. Com estes limites e devido ao registrador ECO possuir recursos que permitam a leitura da temperatura na escala desejada, a calibração dos termopares e dos transmissores de pressão foram realizadas comparando-se os registros com a leitura de um instrumento, termômetro e manovacuômetro respectivamente, padrões. Nas calibrações de temperaturas acima de 0°C utilizamos óleo térmico aquecido e nas temperaturas abaixo de 0°C utilizamos uma solução de gelo seco e álcool, esta solução

apresentou uma taxa de aquecimento de 0,18 °C/min e foi observado um comportamento constante em três testes.

As curvas de calibração dos termopares foram obtidas através de regressão linear. São equações do tipo  $Y = a + bX$  e foram utilizadas na correção das temperaturas obtidas em cada teste. A tabela 1 mostra as constantes de cada equação de calibração para os 39 termopares testados.

*Tabela 1. Constantes da equação de calibração dos termopares obtidas através de regressão linear.*

TERMOPAR	A	B	TERMOPAR	A	B
1	0,05828	1,01972	21	1,25962	1,00637
2	1,69441	1,00021	22	2,87159	0,98788
3	0,40245	1,02213	23	-0,34322	1,02309
4	0,73973	1,01114	24	-0,30151	1,02835
5	0,98780	1,01254	25	0,45940	1,01429
6	1,42491	0,99854	26	2,18951	0,99713
7	2,56537	0,98777	27	-0,47427	1,02935
8	-0,71976	1,02597	28	1,92726	0,99912
9	2,837270	0,98445	29	0,34281	1,01675
10	2,837270	0,98445	30	1,72409	1,00015
11	-2,36522	1,04300	31	1,60184	1,00543
12	-1,68215	1,04446	32	2,71602	0,99345
13	-1,62524	1,03878	33	0,49915	1,01818
14	-0,49521	1,03041	34	2,63304	0,99305
15	-0,41623	1,02038	35	0,31528	1,01958
16	0,60431	1,01206	36	3,08254	0,98931
17	1,30090	1,00473	37	0,15584	1,02293
18	2,71733	0,98028	38	1,87173	1,00576
19	0,38487	1,01298	39	2,42669	0,99906
20	-1,03742	1,03689			

As misturas de propano e isobutano foram preparadas pela White-Martins e as análises de composição foram efetuadas pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas SP (IPT). Entretanto para certificação das concentrações de propano e isobutano nas misturas, novas análises foram efetuadas no Instituto de Química da UNICAMP. O equipamento utilizado na análise foi um cromatógrafo à gás acoplado a um detetor de massa marca HP. Foram realizadas três análises da mistura 2 e o resultado do procedimento de coleta da amostra e processo de medição apresentou-se confiável, procedeu-se então à análise das misturas 1 e 3. Comparando-se os resultados das análises realizadas no Instituto de Química da UNICAMP com os certificados fornecidos pelo IPT, observamos que as misturas de uma forma geral são mais ricas em isobutano do que o esperado, pois a concentração de propano na mistura 1, que deveria ser de 80%, foi de 60% e na mistura 2 foi de 46% enquanto que o esperado era 50%. A mistura 3 apresentou praticamente concentração de propano em torno de 20%, conforme esperado.

A carga de fluido refrigerante a ser introduzida no sistema foi determinada usando-se a equação de estado de Peng-Robinson para calcular o volume específico e com base na carga de R12 dada pelo fabricante, através da relação entre volume específico, volume geométrico e massa. Os dois congeladores foram testados simultaneamente, operaram numa sequência de 50 horas com a câmara de teste sem controle térmico, com controle a 32°C e com temperatura ambiente a 43°C. Após os testes com cada mistura, foi adotado o mesmo procedimento para um teste com R12 no mesmo equipamento de teste. Além dos testes mencionados acima, realizamos mais um teste para verificar a massa adequada de gás.

## Capítulo 5

### Resultados e Discussões

A tabela 2 mostra a média das temperaturas da câmara de testes em cada teste com os respectivos desvios padrões. Pode ser observado que a temperatura da câmara de testes controlada pôr termostatos apresentou pequena variação entre os testes. O máximo desvio padrão  $\pm 3,2$  °C foi percebido no teste com temperatura controlada a 40 °C e obteve-se um melhor controle da temperatura ambiente no teste a 30 °C. O tempo total em horas de duração de cada teste é mostrado na tabela 3 e esteve entre 136 e 380 horas.

Tabela 2: Temperatura da câmara de testes com os respectivos desvios padrões.

FLUIDO DE TRABALHO DURANTE TESTES	TEMPERATURA AMBIENTE					
	sem controle		30 °C		40 °C	
	T(°C)	desvio	T(°C)	desvio	T(°C)	desvio
R12	25,9	0,9	32,6	0,9	43,2	3,2
MISTURA M1	26,0	2,4	34,2	0,9	45,3	2,5
MISTURA M2	25,5	2,5	34,4	1,0	45,8	1,8
MISTURA M3	23,3	1,7	33,8	0,8	46,3	0,8

Tabela 3: Tempo de duração dos testes em cada condição térmica (em horas).

TESTES	TEMPO DE DURAÇÃO DOS TESTES (h)			
	R12	MISTURA M1	MISTURA M2	MISTURA M3
Sem Controle Térmico	180	276	380	288
Controle a 30 °C (nominal)	136	260	276	192
Controle a 40 °C (nominal)	140	208	248	196

A carga de mistura de propano/isobutano obtida através da equação de estado de Peng-Robinson e relações do volume específico resultou em 38 g para a mistura M1 (60/40); 39,2 g para a mistura M2 (46/54) e 42,6 g para a mistura M3 (20/80) correspondendo a 39 %, 44% e 50% da carga de R12 respectivamente.

CAMPORESE *et al* (1994) usaram mistura de propano/isobutano (50/50) em congeladores domésticos, a carga da mistura representava 43% a carga do R12. DRIESSEN *et al* (1994) sugerem que a carga de mistura de propano/isobutano (57/43) seja 43% a carga de R12 em um refrigerador doméstico de 120 litros. Entretanto, JÜRGENSEN (1994) carrega refrigeradores domésticos de 162 litros com mistura de propano/isobutano na mesma concentração (57/43) 40% da carga de R12.

Um outro critério de determinação da carga adequada de fluido refrigerante, constitui-se em monitorar as temperaturas de entrada e saída do evaporador e a temperatura média do gabinete. A otimização é conseguida quando a diferença de temperatura entre a entrada e a saída do evaporador e a temperatura média do gabinete forem mínimas. DRIESSEN *et al* (1994) aplicou este critério na avaliação de um refrigerador de 120 litros operando com misturas de propano/isobutano na concentração de 60/40. Foi verificado que a

carga adequada de mistura representa 43% a carga de R12. A figura 8a mostra a diferença de temperatura entre a entrada e a saída no evaporador e 8b mostra a temperatura média do gabinete. A comparação das temperaturas mínimas de cada teste, seguindo o critério proposto na literatura sugere que a carga da mistura M3 é a mais adequada.

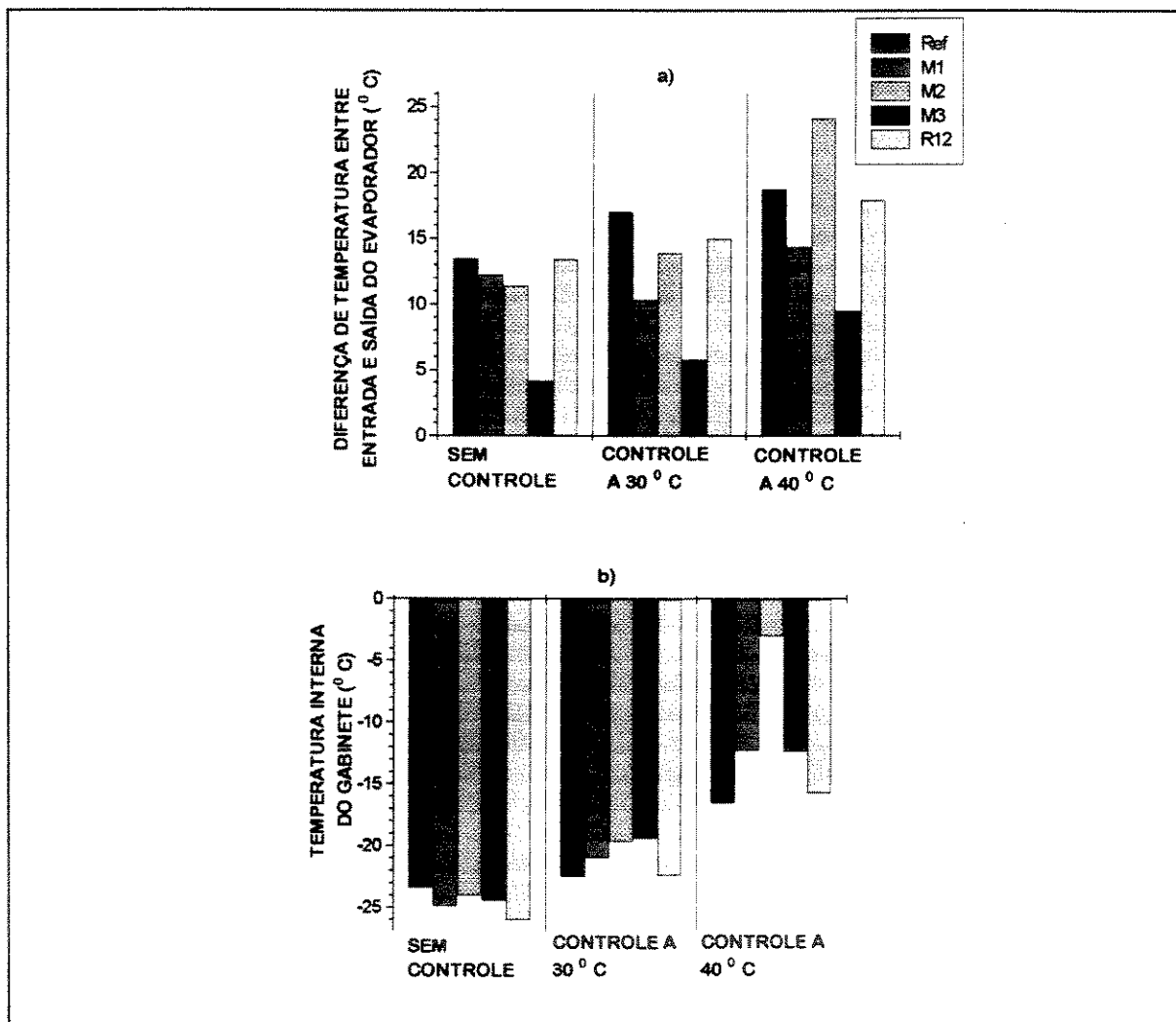


Figura 8. Critério de determinação da carga adequada de fluido refrigerante.

a) Diferença entre temperatura de entrada e saída no evaporador.

b) Temperatura média do gabinete

A carga de R12 no equipamento de teste apresenta-se mais adequada do que a carga de R12 no equipamento de referência.

As variações observadas na figura 8 podem ser justificadas quando do preparo do sistema do equipamento de teste. Para cada nova carga de fluido refrigerante, percebeu-se que na mangueira de sucção da bomba de vácuo ocorria sempre um pequeno arraste de óleo lubrificante, que não podia ser quantificado, pôr misturar-se com o óleo da bomba, fato comprovado também pela análise visual da qualidade do óleo da bomba de vácuo após os testes. A cada troca de fluido refrigerante, o óleo lubrificante do sistema do equipamento de teste foi drenado e medido, o sistema foi lavado com nitrogênio super seco e evacuado, conforme sugerido por RICHARDSON e BUTTERWOTH (1995). A quantidade de óleo lubrificante recarregada era igual à quantidade retirada.

Os resultados das análises de cromatografia gasosa com espectrometria de massa realizadas no Instituto de Química da UNICAMP, indicam que as misturas utilizadas nos testes são mais ricas em isobutano do que as análises apresentadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPT. Antes do início dos testes foi realizada uma série de provas para avaliar a coerência entre os dados obtidos e os calculados. Nos cálculos das propriedades termodinâmicas foram utilizadas as concentrações obtidas pelas análises do Instituto de Química da UNICAMP, por aproximar os dados experimentais dos dados teóricos.

A aplicação da norma NBR 12869 na verificação das características de funcionamento dos congeladores em função da adequação do termostato, bem como o percentual de tempo de funcionamento do compressor em cada condição específica de temperatura é representada na figura 9.



Observando as características de operação do congelador de referência representadas na figura 9a, tem-se que em temperatura ambiente acima de 27 °C o congelador de referência não apresenta ciclagem.

Na figura 9b pode-se verificar que a aplicação de 92,5 g de R12 no congelador de testes não representa as mesmas características de operação de referência.

A figura 9c apresenta detalhes das ciclagens percebidas para os congeladores de referência e de testes operando com as misturas M1 (60/40) e M2 (46/54). Conforme a norma NBR 12869 o congelador de referência apresenta 67% de tempo de funcionamento e 10 ciclos por hora.

O congelador de testes operando com a mistura M1 (60/40) apresenta 72% de tempo de funcionamento e 8,5 ciclos por hora entretanto quando operando com a mistura M2 (46/54) apresenta 87% de funcionamento e 4 ciclos por hora, testes realizados com a câmara sem controle térmico.

As curvas de ciclagem para as misturas M1 (60/40), M2 (46/54) e M3 (20/80) podem ser observadas nas figuras 9d, 9e e 9f, respectivamente. Quanto menor a concentração de propano, maior é o número de ciclos observados nestas figuras.

O congelador operando com a mistura M3 mantém o compressor ligado 100% do tempo o mesmo ocorre quando operando com R12 no equipamento de teste, isso não é bom, pode acelerar o desgaste do compressor.

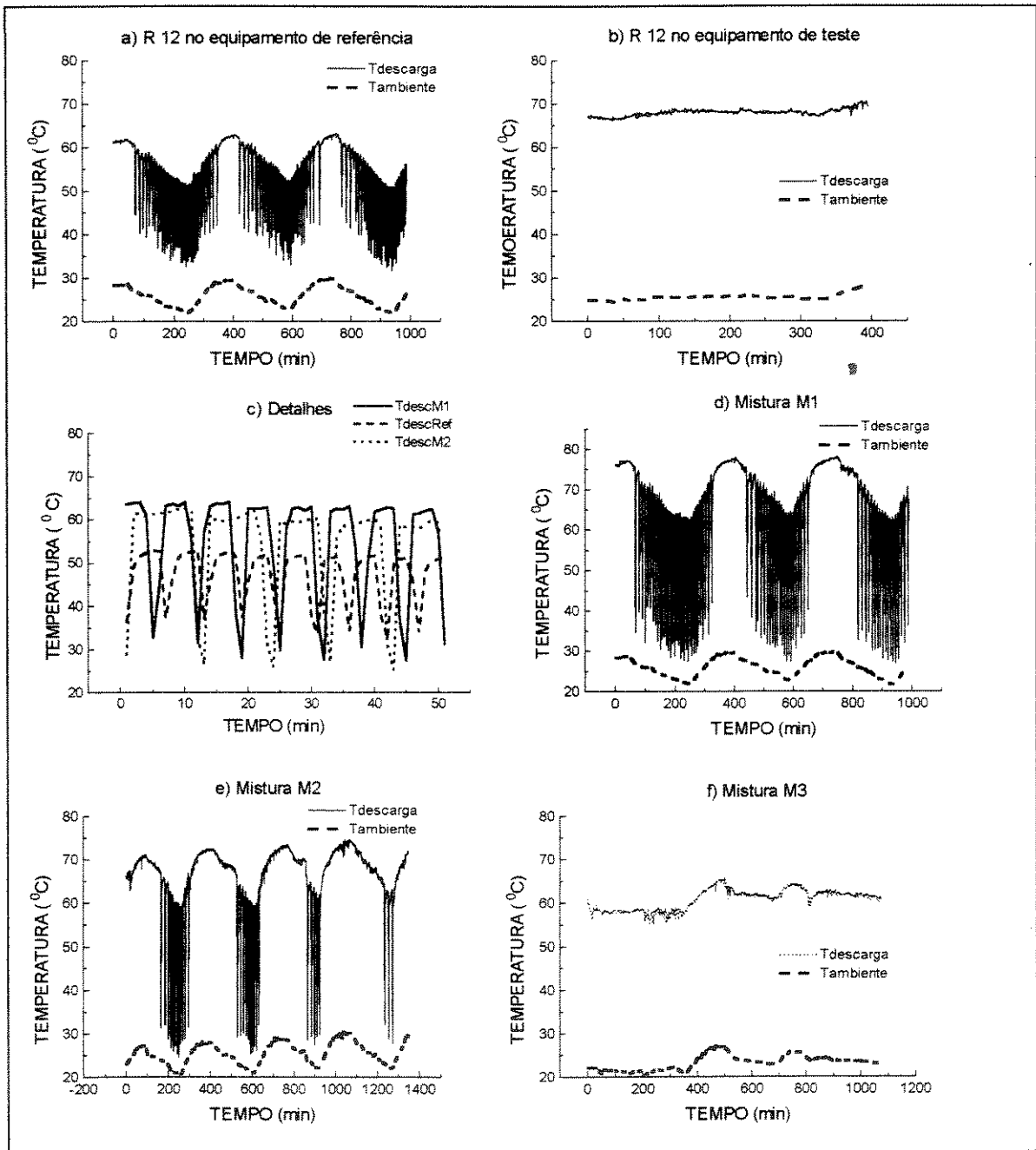


Figura 9. Representação dos ciclos dos congeladores conforme norma NBR 12869.

a) R12 no congelador de referência, b) R12 no congelador de testes, c) Detalhes da ciclagem do congelador de referência, e do congelador de teste operando com misturas M1 e M2, d) Mistura M1, e) Mistura M2, f) Mistura M3.

Durante os testes foram monitorados 11 pontos de tomada de temperatura. Estas tomadas de temperatura estão representados num diagrama de pressão vs entalpia (P-h), figura 10, HASELDEN e CHEN (1994) representam sistema frigoríficos em diagrama P-h mostrando as tomadas de temperatura. As tomadas 3, 4 e 5 no condensador e 8, 9, 10 no evaporador foram adicionadas no diagrama para dar maior precisão na avaliação dos processos e do equilíbrio líquido-vapor no caso da mistura.

Avaliando as curvas de distribuição de temperatura no congelador de testes, levando-se em consideração os respectivos desvios padrões, conforme mostra a figura 11, pode-se concluir que as variações de temperatura entre o congelador de referência e o congelador de testes não são significativas com a câmara sem controle térmico e a 30°C. Na condição ambiental de 40°C a maior diferença é observada ao longo do evaporador operando com a mistura mais rica em isobutano. GÜNTHER (1994) sugere cuidados no projeto/modificação de sistemas frigoríficos que operam com isobutano devido à necessidade de se instalar válvulas nos compressores com capacidade volumétrica maior que 2 cm<sup>3</sup>.

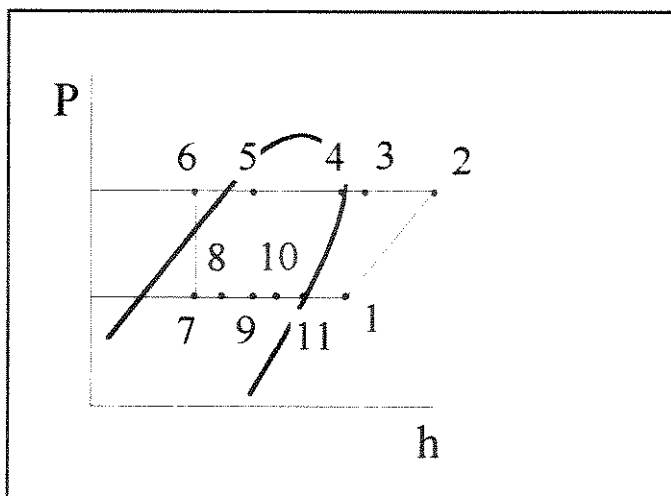


Figura 10. Diagrama P-h ( pressão-entalpia) mostrando as posições das tomadas de temperatura no ciclo frigorífico de compressão a vapor estudado.

a) TESTE SEM CONTROLE TÉRMICO

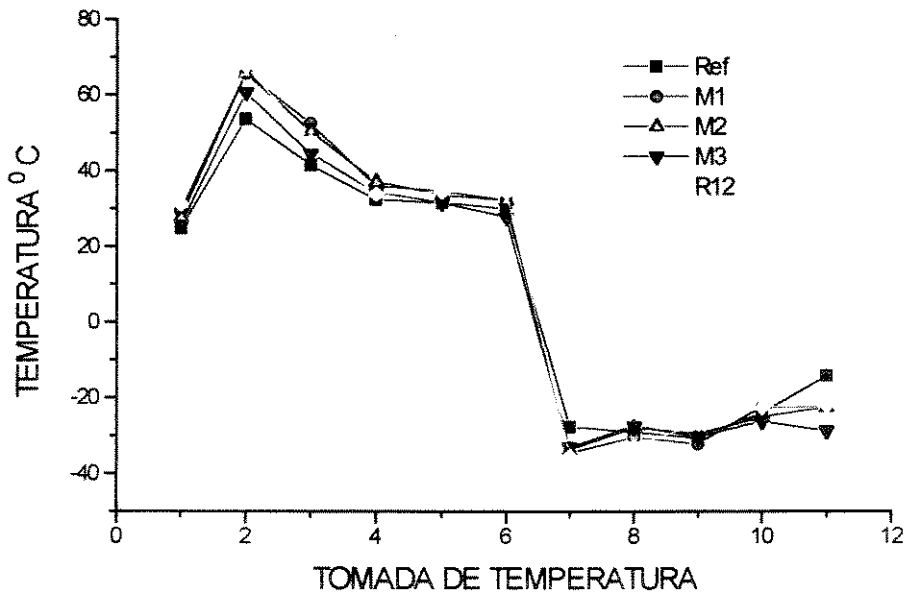


Figura 11a: Distribuição de temperaturas nos congeladores de referência e de testes com desvios padrões para a temperatura da câmara de testes sem controle térmico.

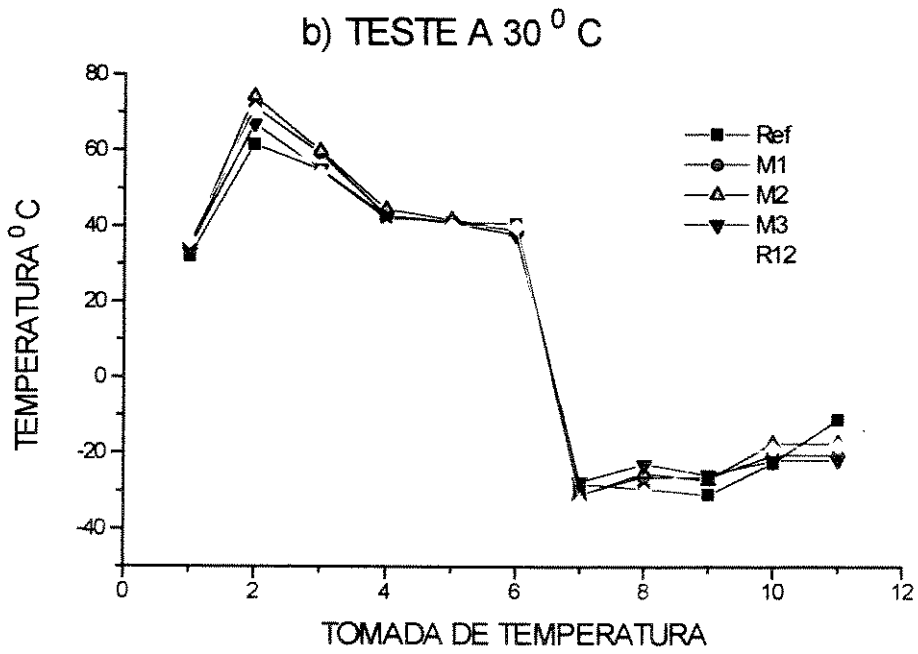


Figura 11b: Distribuição de temperaturas nos congeladores de referência e de testes com desvios padrões para a temperatura da câmara de testes controlada a 30<sup>0</sup>C ..

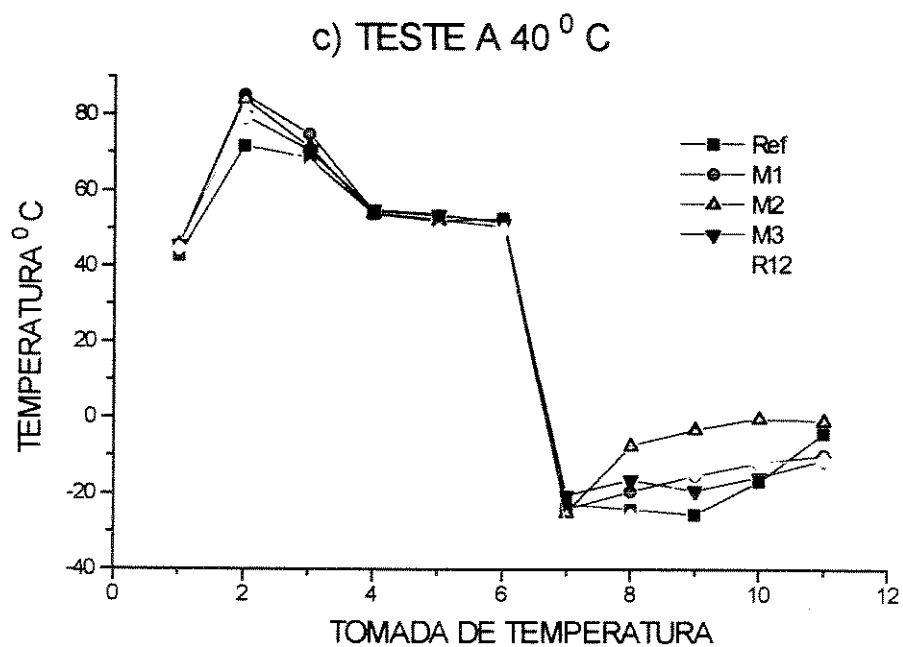


Figura 11c: Distribuição de temperaturas nos congeladores de referência e de testes com desvios padrões para a temperatura da câmara de testes controlada a 40<sup>0</sup>C ..

As distribuições de temperaturas do congelador de referência e as distribuições de temperaturas do equipamento de teste operando com cada mistura de propano/isobutano e com R12, nas condições térmicas estudadas são ilustradas nas figuras 11.

Na figura 11a pode-se observar que no equipamento de referência a temperatura de descarga do compressor é a mais baixa e a de saída do evaporador a mais alta, os processos de condensação e de evaporação não ocorrem a temperatura constante. As curvas de distribuição de temperaturas das misturas M1 (60/40) e M2 (46/54) mostram uma distribuição muito próxima da distribuição de temperaturas do R12 do congelador de teste com a câmara de testes sem controle térmico. Entre as curvas de propano/isobutano, a distribuição de temperaturas da mistura M3 (20/80) é a que apresenta as temperaturas mais baixas na descarga do compressor e de saída do evaporador. A curva de distribuição da mistura M2 apresenta-se abaixo da curva da mistura M1 e acima da curva da mistura M3. Na distribuição de temperaturas do congelador de testes operando com R12, é possível observar que o processo de condensação ocorre a temperatura constante e que a temperatura de descarga do compressor é a mais alta.

As distribuições de temperaturas nos congeladores com a câmara de testes controlada a 30 °C são mostradas na figura 11b. No congelador de referência a temperatura de descarga do compressor é a mais baixa e a de saída do evaporador a mais alta, mostrando o mesmo comportamento que no teste sem controle térmico. Entretanto com a temperatura da câmara de testes a 30 °C a mistura M2 (46/54) é que apresenta a maior temperatura de descarga. A distribuição de temperaturas da mistura M2 (46/54) está entre as distribuições de temperaturas das misturas M1(60/40) e M3(20/80). Entre as curvas das misturas a curva M3 apresenta as menores temperaturas de descarga e de saída do

evaporador. O congelador de teste com R12 apresenta temperatura constante ao longo do condensador.

Na figura 11c pode-se observar as relações entre as curvas de distribuição de temperaturas dos congeladores de referência e de testes com o controle térmico da câmara de teste a 40 °C. As diferenças de temperatura entre as curvas do R12, no congelador de teste e no congelador de referência, são maiores. A relação entre as temperaturas de descarga das misturas mostra que a temperatura de descarga da mistura M1 é a mais elevada. Ao longo do evaporador a mistura M2 apresenta as maiores temperaturas e as misturas M1 e M3 e o R12 no congelador de testes apresentam praticamente as mesmas temperaturas.

Como a posição das prateleiras do evaporador promove uma alternância no sentido do fluxo de refrigerante (descendente e ascendente), procurou-se observar as variações das temperaturas ao longo do evaporador, como se fosse um tubo vertical. O resultado obtido é que a temperatura de evaporação não permanece constante para o R12 e alterna-se para as misturas, posições 7, 8, 9, 10 e 11.

A figura 12 representa as relações entre as temperaturas de descarga do compressor e as temperaturas de entrada no evaporador avaliadas levando-se em consideração as respectivas temperaturas ambiente. O congelador de referência apresenta as temperaturas de descarga mais baixa e a de evaporação mais elevada do que o congelador de testes. O congelador de testes operando com a mistura M3 tem o comportamento mais próximo do congelador de referência e as misturas M1 e M2 bem como o R12 no congelador de testes apresentam um comportamento similar entre si. GORENFLO, HESSE e HEILMANN (1994) mostra a influência da temperatura ambiente nas temperaturas características. Comparando-se os resultados obtidos com os de GORENFLO,



HESSE e HEILMANN (1994) tem-se que na descarga do compressor no teste sem controle térmico da câmara a temperatura medida é cerca de 1,6% menor que a apresentada na referência.

A temperatura de evaporação é praticamente a mesma e a de condensação 25% menor. Com a câmara de testes a 30°C estas relações passam a ser negativas de 8% na descarga do compressor, 26% na condensação e positiva de 36% no evaporador.

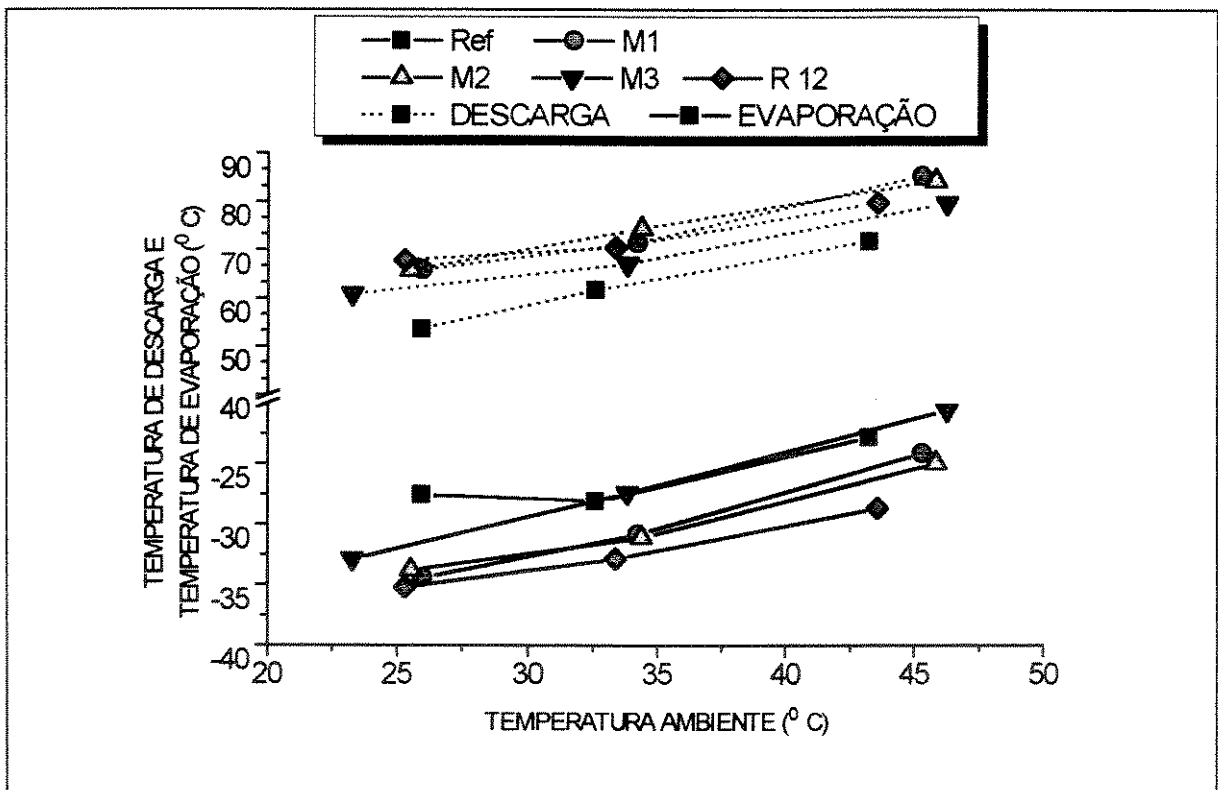


Figura 12. Temperatura de descarga do compressor e temperatura de entrada no evaporador em função da temperatura ambiente.

A temperatura média do gabinete e a temperatura de entrada no evaporador em função da temperatura ambiente para os congeladores de referência e de teste operando com R12 e com misturas propano/isobutano são mostradas na figura 13a.

A mistura mais rica em isobutano apresenta relação direta entre temperatura média do gabinete e temperatura de entrada no evaporador, da mesma forma que o R12 nos congeladores de referência e de testes.

Mas as misturas M1 e M2 apresentam aumento de temperatura dentro do gabinete que não corresponde com a variação de temperatura na entrada do evaporador entre os testes de 30 °C e 40 °C.

No teste sem controle térmico da câmara de testes a temperatura de entrada no evaporador de referência apresentou-se bastante elevada e acima da temperatura de entrada no teste a 30 °C.

Na figura 13b pode-se observar a diferença de temperatura entre o gabinete e a entrada do evaporador. O R12 no congelador de referência apresenta as menores diferenças em todas as condições térmicas avaliadas.

No congelador de testes a mistura M3 apresentou a melhor relação, o comportamento da mistura M1 com R12 foi praticamente o mesmo e a mistura M2 no teste a 40°C apresentou uma diferença de temperatura muito acentuada.

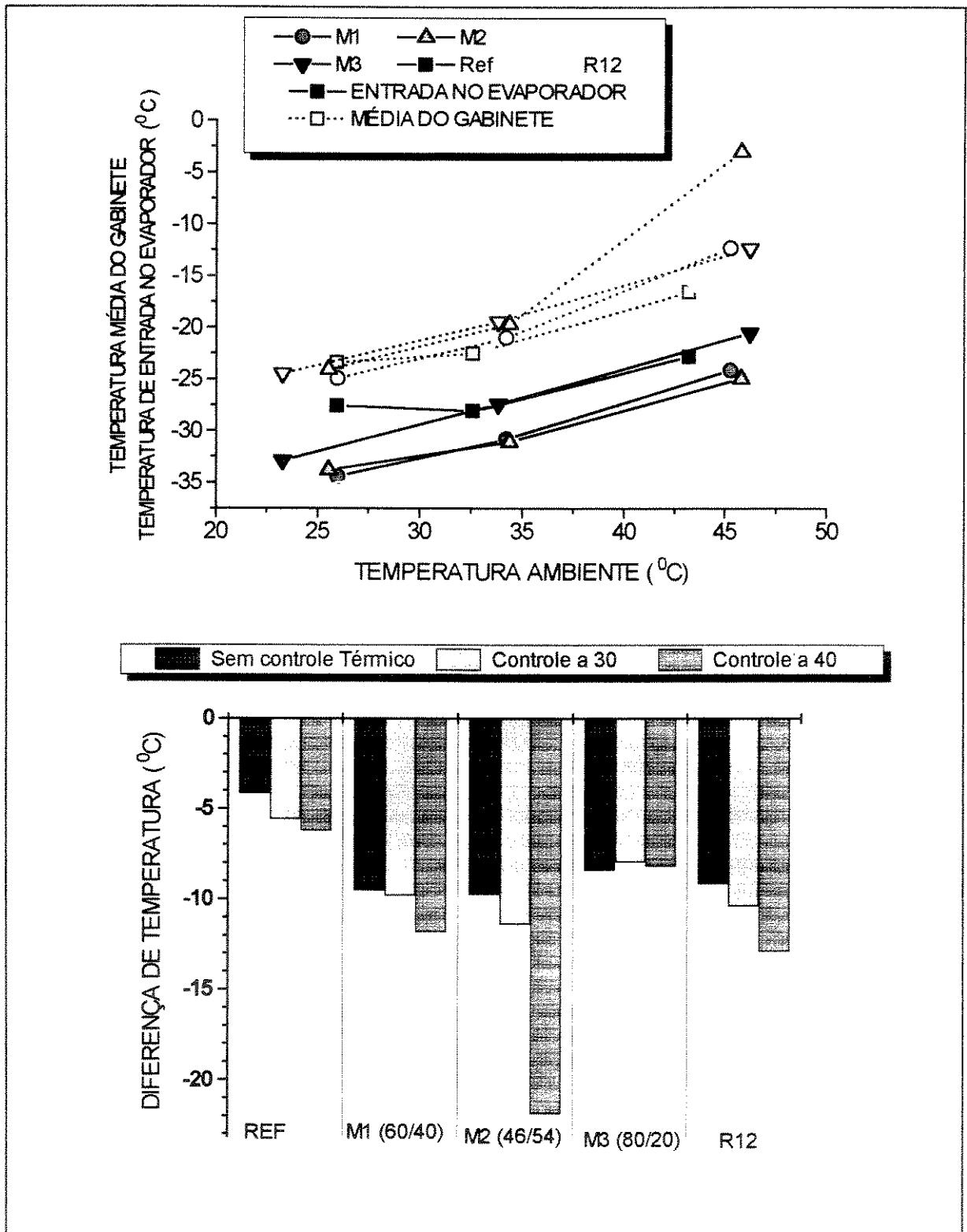


Figura 13. a) Temperatura média do gabinete e temperatura de entrada no evaporador em função da temperatura ambiente, b) Diferença de temperatura média entre gabinete e entrada do evaporador.

A temperatura no interior do gabinete foi monitorada em 3 posições, a figura 14 mostra a diferença das temperaturas das posições no congelador de referência com o congelador de testes bem como a média.

Na figura 14a pode-se observar que a temperatura do gabinete do congelador de referência é maior do que no congelador de testes e que a diferença de temperatura é percebida somente na parte superior. O R12 no congelador de testes apresenta a maior diferença de temperatura.

No teste com controle a 30 °C, figura 14b, a temperatura na parte superior do gabinete do congelador de referência é maior, mas ao longo do gabinete do congelador de testes a temperatura sobe.

O mesmo comportamento é observado para o teste com controle a 40 °C, figura 14c, entretanto a mistura M2 apresenta as maiores temperaturas dentro do gabinete.

Nos testes com controle de temperatura ambiente pode-se observar que o comportamento do gabinete do congelador de testes operando com R12 é o mais favorável. Entre as misturas de propano/isobutano a mistura M1 é a que apresenta as menores diferenças de temperaturas dentro do gabinete.

A norma NBR 12879 indicada para verificação do elemento de vedação da porta, foi observada e não indicou nenhuma falha nos elementos de vedação.

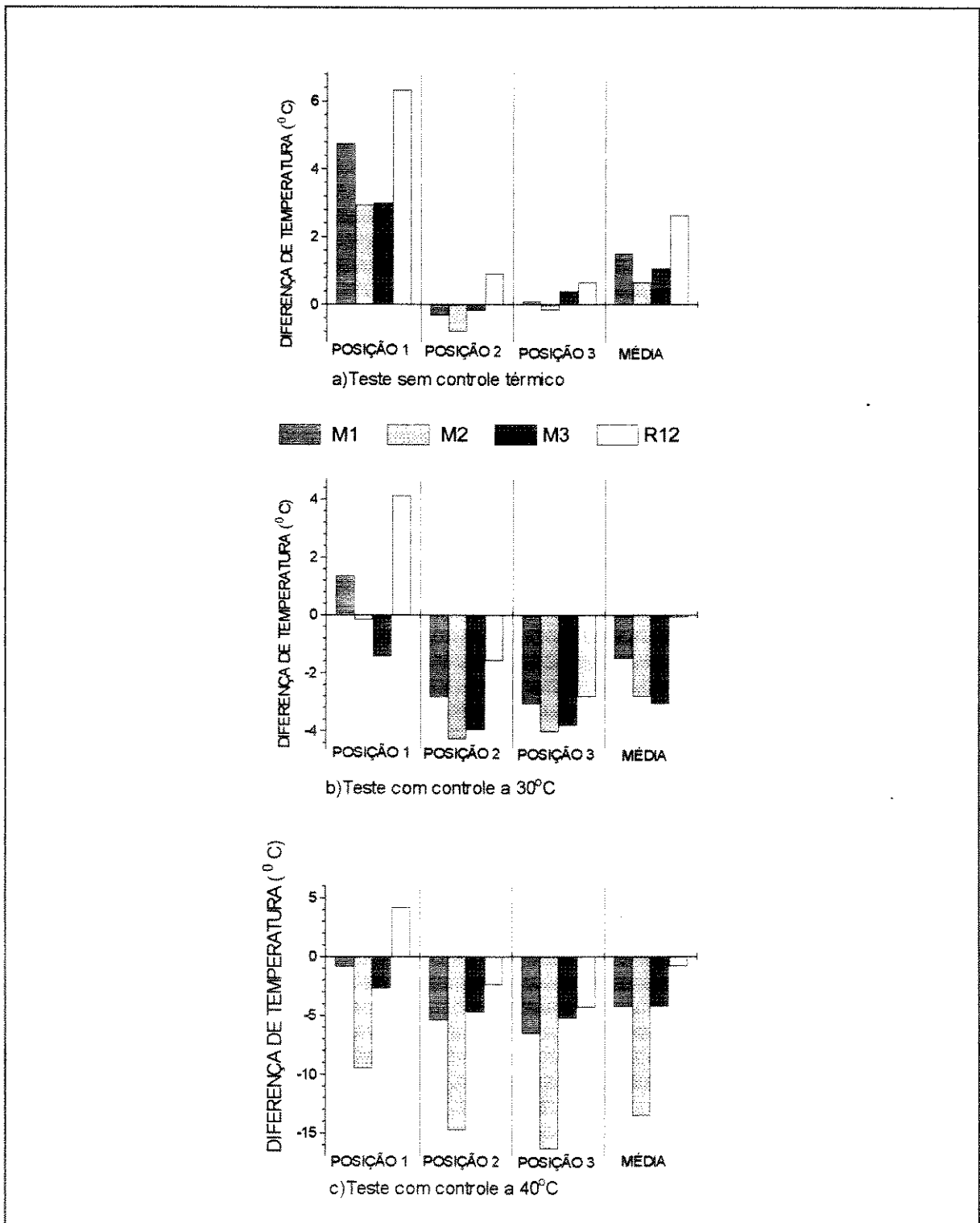


Figura 14: Diferença de temperatura dentro do gabinete tendo como base as temperaturas do gabinete do congelador de referência.

As diferenças de temperaturas durante a condensação e a evaporação na mudança de fase para as misturas de propano/isobutano, em função da variação da temperatura ambiente, são mostradas na figura 15 para as diferentes concentrações de propano/isobutano utilizadas nos testes.

Pode-se perceber que quanto maior a concentração de isobutano na mistura menor será a diferença de temperatura durante a condensação, figura 15a. O mesmo comportamento pode ser observado durante a evaporação entretanto a diferença de temperatura é maior, figura 15b. Comparando a figura 15 com o trabalho de RIVIS (1995), que representa as relações entre a diferença de temperatura durante a evaporação em função da concentração de isobutano usando o programa computacional NIST e as condições de teste padrão CECOMAF, comprova-se também que as variações de temperatura na mudança de fase das misturas de propano/isobutano não são funções da variação da temperatura ambiente, mas sim das concentrações de cada componente na mistura, apresentando variação mínima nos extremos da curva de orvalho e bolha em um diagrama T-x y.

As figuras 16 até 25 representam o ciclo frigorífico a compressão de vapor em diagramas temperatura-concentração. As temperaturas do líquido saturado (ponto de bolha) e do vapor saturado (ponto de orvalho) foram obtidas através do programa VLMU.BAS, que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson na determinação das constantes de equilíbrio de fases, proposto por SANDLER (1989). As concentrações totais de líquido e vapor podem ser avaliadas nos diagramas de temperatura-concentração tomando-se uma paralela ao eixo x. A intersecção com a curva de líquido saturado (ponto de bolha) identifica a concentração de líquido e a intersecção com a curva de vapor saturado (ponto de orvalho) identifica a concentração de vapor.

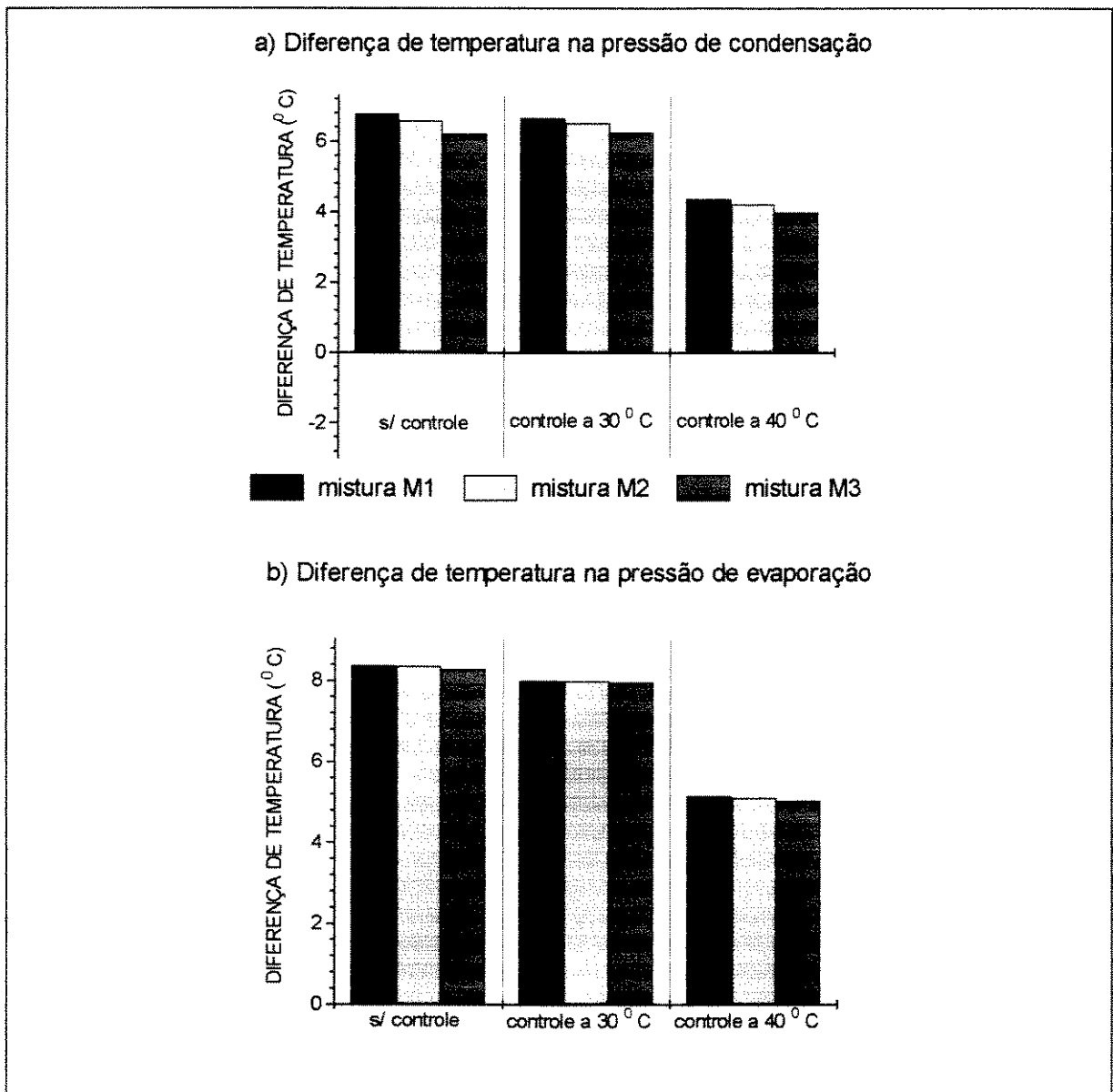


Figura 15: Diferença de temperatura durante os processos de mudança de fase à pressão constante para as misturas de propano/isobutano nas condições térmicas estudadas.

As concentrações de propano e isobutano em cada fase são obtidas através de um processo iterativo do cálculo das fugacidades de cada fase por aproximações do coeficiente de volatilidade, introduzindo-se as equações de balanço de massa global e parcial (em cada fase).

HIGASHI, FUNAKURA e YOSHIDA (1995) avalia o equilíbrio de líquido/vapor de misturas de propano/isobutano através da equação de estado de Carnahan-Starling-De Santis (CSD) programado em REFPROP na concentração de 50% propano e 50% isobutano em peso (equivalente a 57/43 base molar). Comparando os dados apresentados por HIGASHI, FUNAKURA e YOSHIDA (1995) com os dados obtidos usando o programa VLMU.BAS observa-se uma diferença de 2% a 4% na determinação das temperaturas de bolha e de orvalho respectivamente

OELLRICH (1994) usa o pacote computacional BPBP com base na equação de estado de LKP (equação de estado CSD usando o coeficiente de dependência de temperatura proposto por Marrinson) para calcular a diferença de temperatura na mudança de fase de misturas de propano/isobutano e representa os resultados em diagrama de temperatura vs concentração.

Comparando-se os dados do diagrama temperatura vs concentração nas pressões de 6bar e 1bar para mistura 66/34 apresentados em OELLRICH (1994) com os valores calculados pelo programa VLMU.BAS, SANDLER (1989), a diferença encontrada entre as temperaturas do ponto de bolha apresentadas por OELLRICH e as calculadas pelo programa VLMU.BAS são menores que 0,9% e para as temperaturas do ponto de orvalho esta diferença é próxima de 1,2%.

O ciclo frigorífico de compressão a vapor para a mistura M1 no teste sem controle térmico é representado pela figura 16. Na pressão de condensação de 10,6 bar pode-se observar um superaquecimento de 16,5 °C na descarga do compressor e um subresfriamento de 10,3 °C na saída do condensador. Na pressão de evaporação de 1,32 bar a mistura atinge o evaporador na fase líquida com 7,6 °C abaixo da temperatura do líquido saturado, entretanto na saída se



percebe que a mistura M1 é saturada. O equilíbrio entre líquido e vapor corresponde a 43% de líquido sendo 44% de propano e 56% de isobutano e 57% de vapor sendo 72% de propano e 28% de isobutano.

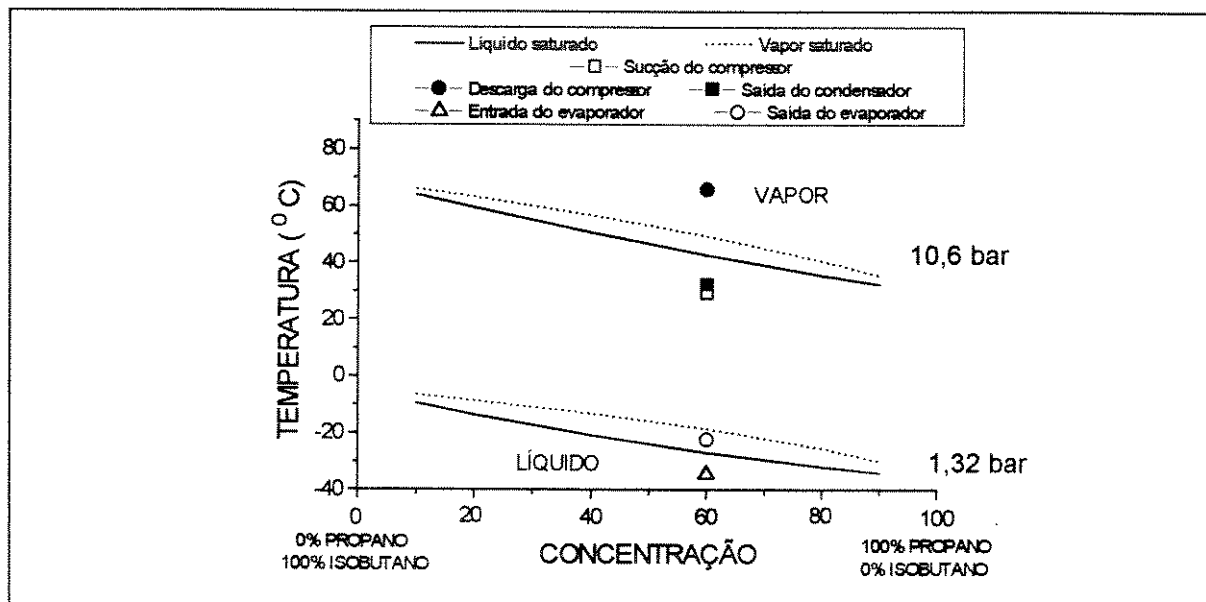


Figura 16: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (60/40) com a câmara de testes sem controle térmico.

A figura 17 mostra o ciclo de refrigeração à compressão de vapor para a mistura M1 no teste a 30 °C. A pressão de condensação sobe de 10,6 bar para 11,9 bar quando a temperatura ambiente é acrescida de 8 °C. O superaquecimento percebido na descarga do compressor é de 17,2 °C e o subresfriamento de 8,9 °C.

Na pressão de evaporação de 1,36 bar o subresfriamento é de 4,8 °C. Na descarga do evaporador se observa a presença de líquido e vapor. A relação entre líquido e vapor é de 32% líquido sendo 43% de propano e 57% de

isobutano e 68% de vapor, 69% de vapor de propano e 31% de vapor de isobutano.

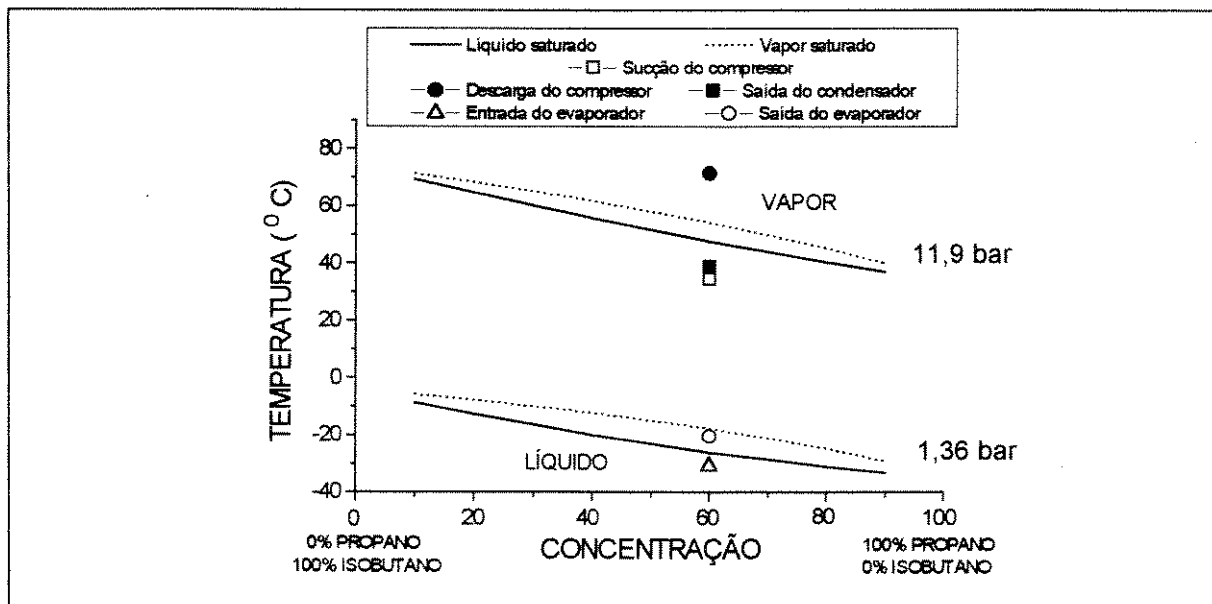


Figura 17: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (60/40) no teste com controle a 30 °C.

Devido à elevação da temperatura ambiente de 19 °C, a pressão de condensação chegou a 15,4 bar no teste a 40 °C da mistura M1 conforme mostra a figura 18. Esta variação de temperatura ambiente provoca um superaquecimento de 10,7 °C e subresfriamento de 14,2 °C.

O subresfriamento de 14,2 °C não era esperado, pois um aumento de 73% na temperatura ambiente deve prejudicar e muito a transferência de calor no condensador. Na pressão de evaporação de 1,62 bar o subresfriamento na entrada do evaporador é menor que nos outros testes com a mistura M1, 2,7 °C. Na saída do evaporador tem-se somente vapor superaquecido de 3,5 °C.

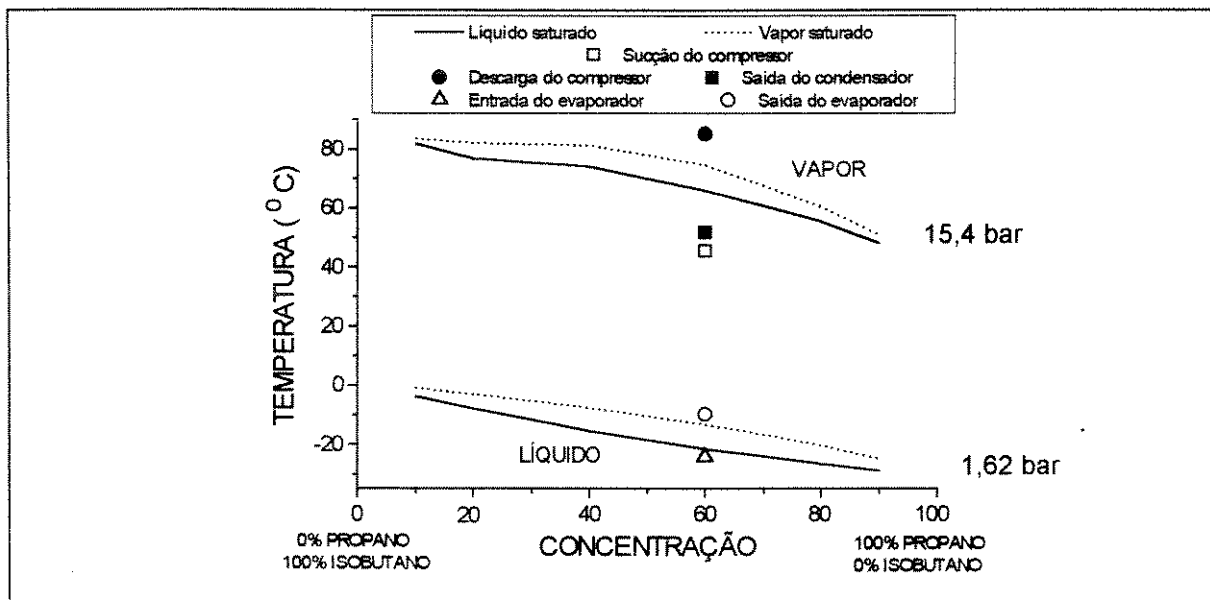


Figura 18: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (60/40) no teste com controle a 40 °C.

O resultado do teste sem controle térmico para a mistura M2 é apresentado pela figura 19. A pressão de condensação de 8,4 bar provoca um superaquecimento de 20,8 °C que é mais elevado do que o percebido para a mistura M1 nas mesmas condições térmicas, entretanto o subresfriamento de 5,92 °C é menor. Na entrada do evaporador a mistura M2 encontra-se na fase líquida a 6,73 °C abaixo da região de saturação. Na saída do evaporador saturada com 47% de líquido onde 31% é de propano e 69% isobutano. A concentração de vapor é de 53% com 59% de vapor de propano e 41% de vapor de isobutano.

A figura 20 mostra o ciclo para a mistura M2 no teste a 30 °C. Com aumento de 8,9 °C na temperatura ambiente a pressão de condensação passa a ser de 9,4 bar e a de evaporação 1,16 bar. Na descarga do compressor o superaquecimento é de 24,9 °C e o subresfriamento na saída do condensador de 4 °C.

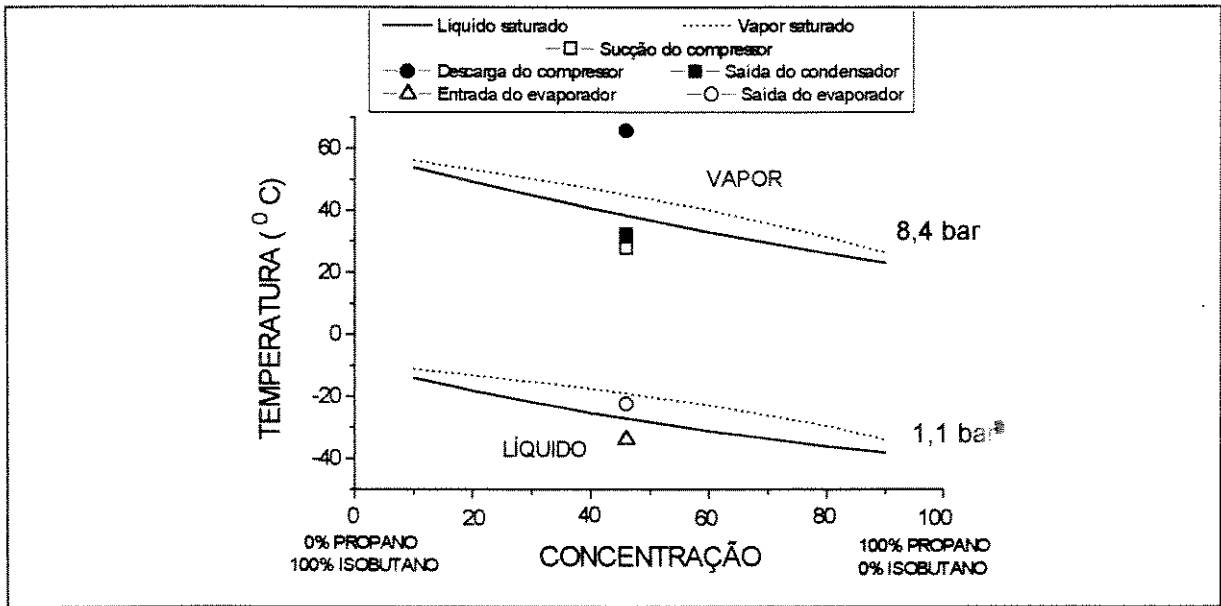


Figura 19: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (46/54) no teste sem controle térmico.

Na saída do tubo capilar, entrada do evaporador, a mistura M2 apresenta 5,2 °C de subresfriamento e na saída do evaporador um superaquecimento de 0,8 °C.

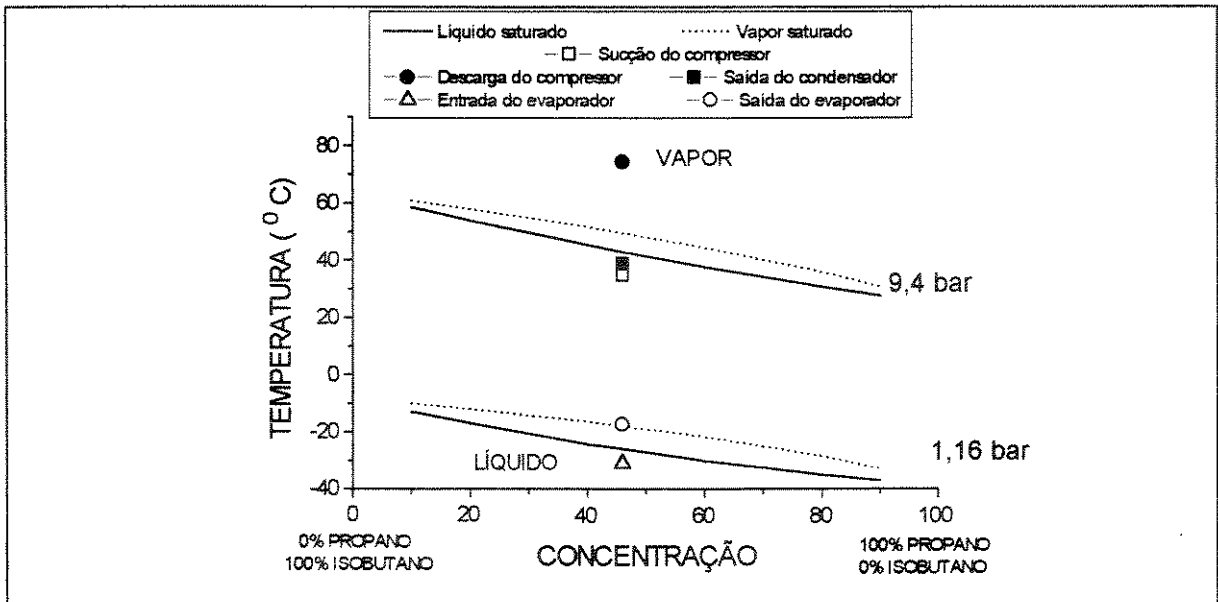


Figura 20: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (46/54) no teste com controle a 30°C.

Os resultados do teste da mistura M2 na temperatura de 40 °C são mostrados na figura 21. O superaquecimento na pressão de condensação de 11,2 bar é de 27,5 °C. Na saída do condensador praticamente não se percebe o subresfriamento que é de 0,2 °C. O subresfriamento na entrada do evaporador também é muito pequeno, 1,5 °C na pressão de evaporação de 1,28 bar. Na saída do evaporador se percebe um superaquecimento de 14,5 °C.

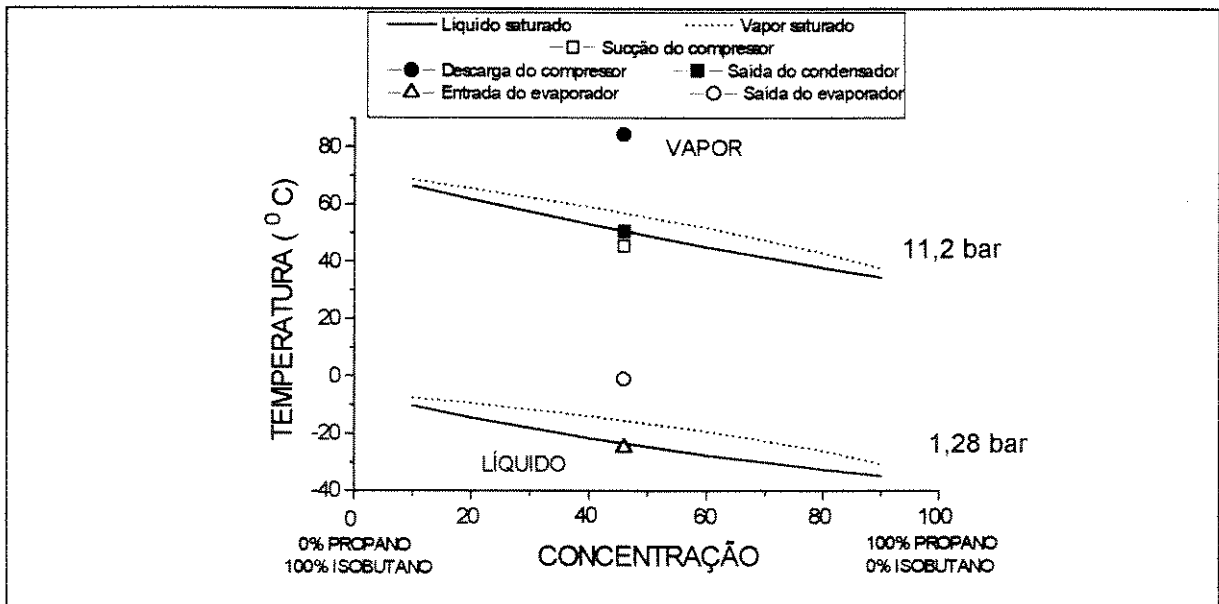


Figura 21: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (46/54) no teste com controle a 40 °C.

O ciclo frigorífico à compressão de vapor da mistura M3 avaliada com a câmara de testes sem controle térmico é representada na figura 22. O superaquecimento de 25,7 °C na compressão de 5,3 bar é o mais elevado entre os testes sem controle térmico do ambiente. O subresfriamento é de 2,9 °C na saída do condensador. Na pressão de evaporação de 0,8 bar pode-se observar que não ocorre mudança de fase, ou seja, na entrada e na saída do evaporador encontramos somente líquido respectivamente a 5,6 °C e 1,4 °C abaixo da temperatura de saturação.

Como a mistura M3 é rica em isobutano, apresenta um volume específico elevado na sucção do compressor o que demanda de um deslocamento volumétrico da ordem de 4 vezes o deslocamento percebido para uma mistura rica em propano além de apresentar elevada temperatura de ebulição. O comportamento percebido ao longo do evaporador pode estar associado à uma elevada velocidade, contaminação do óleo lubrificante (visto que ocorreram outros testes anteriormente), impregnação de óleo nas paredes do evaporador (reduzindo a transferência de calor) e até mesmo migração de ar para o sistema devido à baixa pressão de operação. Pode-se perceber nos diagramas T-xy da mistura M3 que o subresfriamento é muito pequeno e este pode ser o motivo da elevada temperatura na sucção do compressor, através da transferência de calor no tubo capilar.

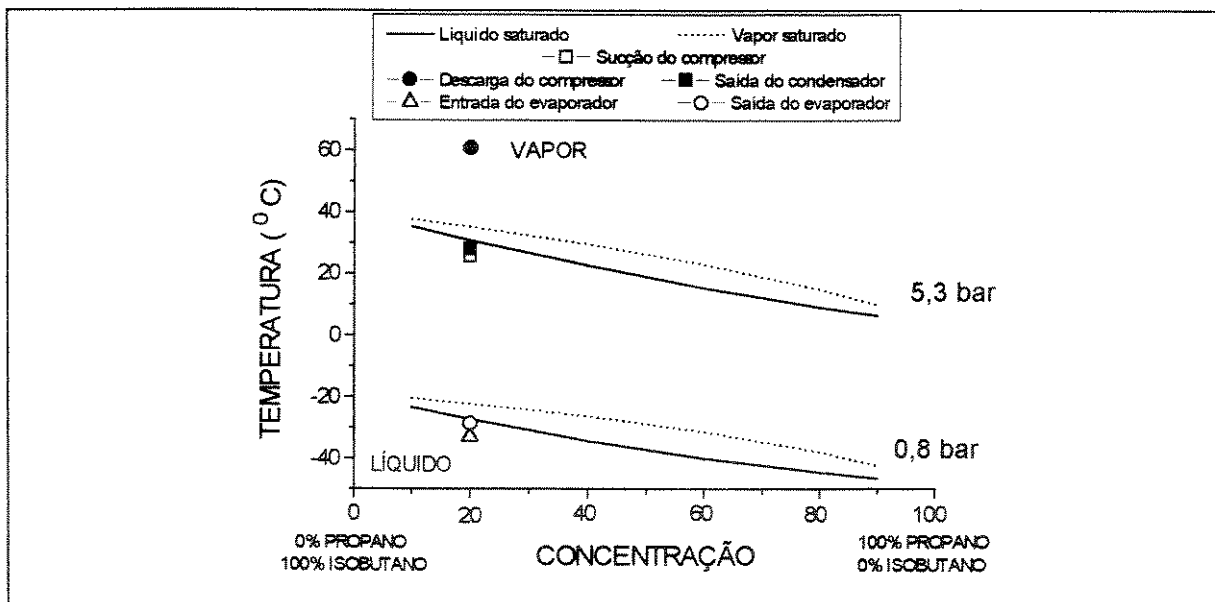


Figura 22: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (20/80) com a câmara sem controle de temperatura.

Os resultados do teste da mistura M3 com controle da temperatura ambiente em 30 °C são mostrados pela figura 23. Com aumento da temperatura ambiente de 23,3 °C para 33,8 °C a pressão no condensador passa a ser de 6,6 bar e o superaquecimento na descarga do compressor é de 23,7 °C. O subresfriamento na saída do condensador também é menor, 1,5 °C.

A mistura M3 atinge o evaporador com 3,4 °C abaixo da temperatura de saturação, na pressão de 0,9 bar e na saída apresenta concentração de líquido e vapor conforme pode ser observado na figura 23.

A concentração de líquido é de 68% onde 14% é propano e 86% isobutano. O vapor apresenta 33% de propano e 67% de isobutano num total de 32%.

A representação dos resultados do teste da mistura M3 com a câmara de testes a 40 °C é dada pela figura 24. Na pressão de condensação de 8,8 bar se percebe um superaquecimento de 24,6 °C.

Na saída do condensador a mistura M3 encontra-se praticamente no estado saturado com 0,5 °C abaixo da temperatura do ponto de bolha.

Na entrada do evaporador observa-se um subresfriamento de 3,1 °C e na saída um superaquecimento de 1,5 °C com pressão de evaporação de 1,2 bar.

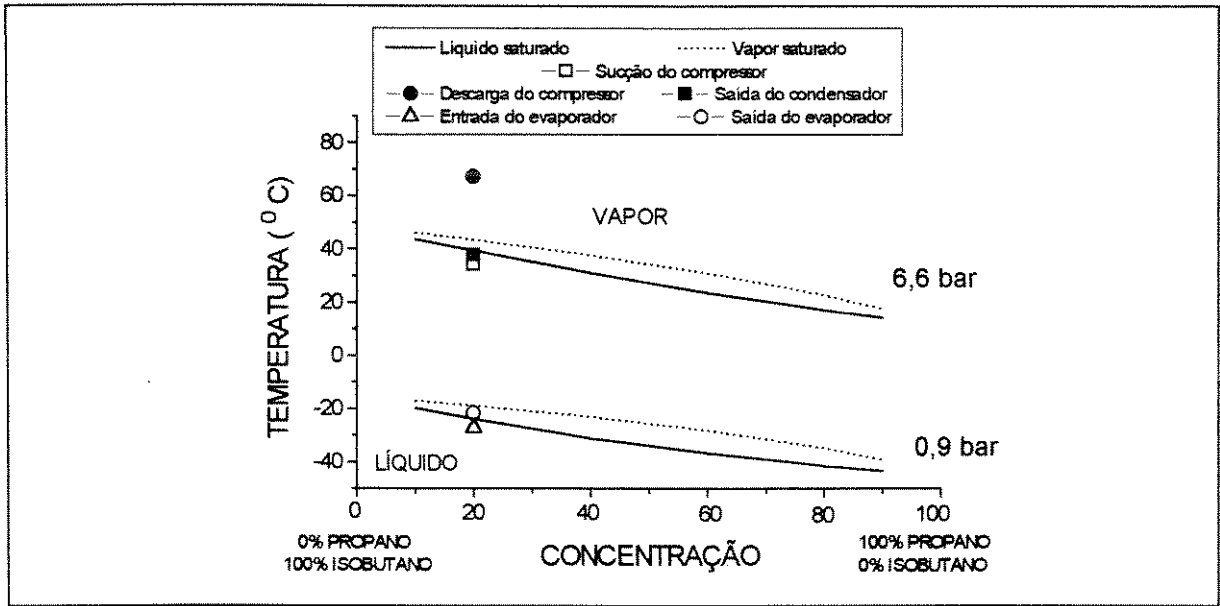


Figura 23: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (20/80) na temperatura de 30 °C.

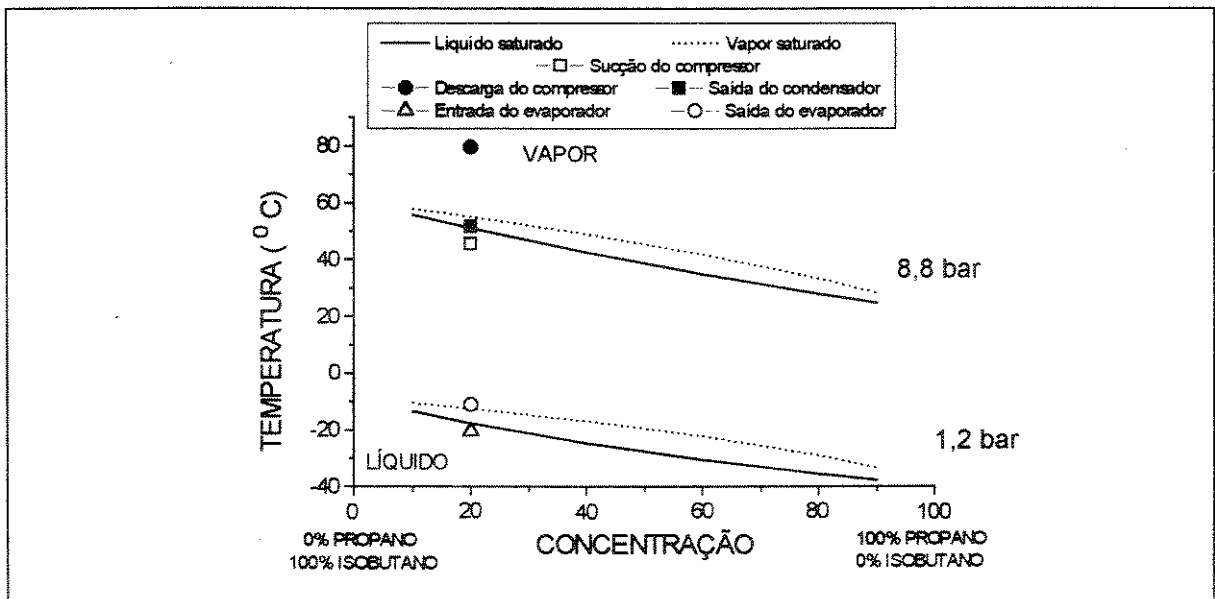


Figura 24: Diagrama T-xy (temperatura-concentração) para mistura de propano/isobutano (20/80) na temperatura de 40 °C.



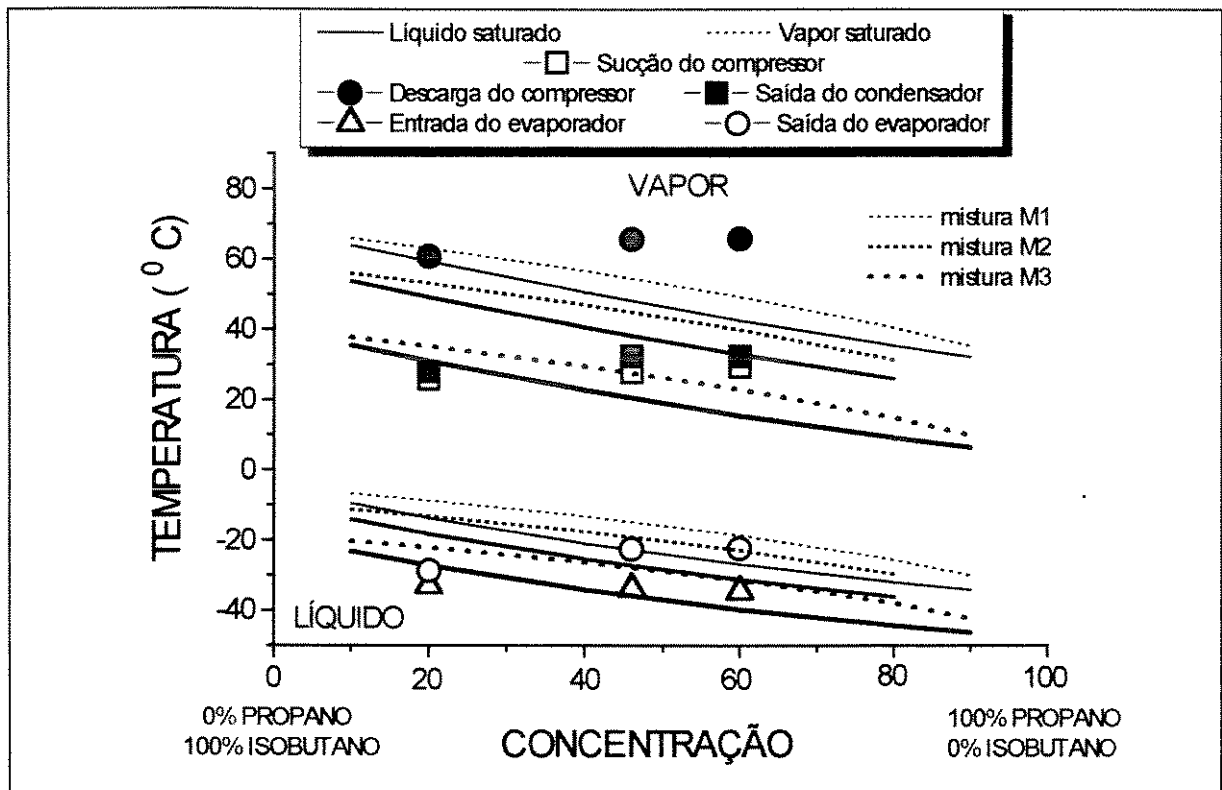


Figura25: Comparação entre os ciclos frigoríficos de compressão a vapor para as misturas de propano/isobutano(60/40), (46/54) e (20/80) num diagrama temperatura vs concentração.

As diferenças das razões de compressão entre o congelador de referência e o congelador de testes, em porcentagem são apresentadas na figura 26.

Pode-se perceber que a mistura M3 apresenta a relação entre pressão de condensação e evaporação mais próxima do congelador de referência no teste sem controle térmico. Com aumento da temperatura ambiente a mistura M1 passa a apresentar razões de compressão mais próximas ao R12 do congelador de referência e todas as diferenças de razões de compressão apresentam redução.

O R12 no congelador de testes apresenta as maiores diferenças de razões de compressão em relação ao R12 do congelador de referências.

A razão de compressão da mistura M1 (60/40) no teste com temperatura ambiente a 40°C comparadas com DRIESSEN *et al* (1994) apresenta o mesmo resultado.

No teste a 40°C e temperatura de evaporação de -25 °C as razões de compressão para as misturas de propano/isobutano são respectivamente de 8,5 , 9,0 e 9,5 para M1, M2 e M3 sugeridas por RIVIS (1995).

No teste experimental foram observadas as razões de 7,3 , 8,6 e 9,4 correspondendo a diferenças negativas de 16,4% , 4,6% e 1,0%, com aumento da concentração de isobutano o erro percebido entre as duas medidas diminui.

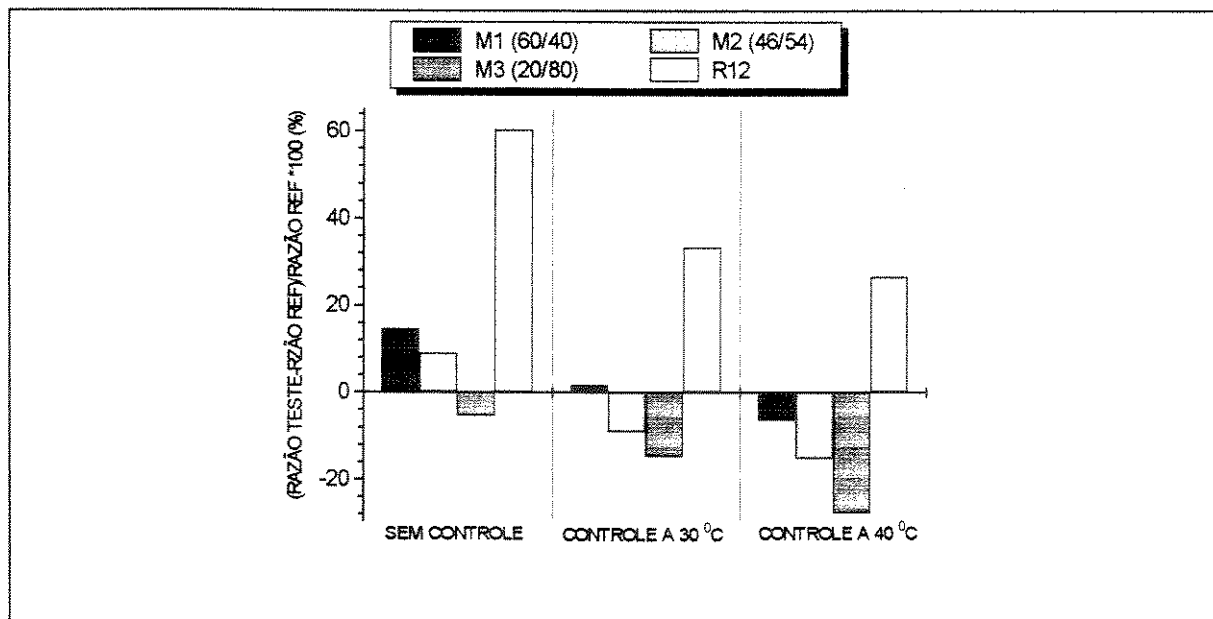


Figura 26: Diferença em porcentagem das razões de compressão entre o congelador de referência e o congelador de testes. Tomando-se como base a razão de compressão do congelador de referência.

Em todos os testes, na sucção do compressor percebe-se que as misturas encontram-se no estado de vapor superaquecido, por isso foram realizados ensaios para identificar se a posição do termopar (ponto 1 na figura 10) na sucção do compressor sofria influência de condução de calor pela carcaça do compressor através da linha de sucção.

A figura 27 representa os resultados destes ensaios. Os ensaios foram realizados nos congeladores de referência e de testes operando com R12. Na figura 27b a posição 2 que corresponde ao estado 1 da figura 10 é a tomada de temperatura da sucção. A posição 4 refere-se à instalação de um sensor de cobre na carcaça do compressor e as posições 1 e 3 estão antes e depois da tomada de temperatura em estudo, respectivamente.

Estes resultados mostram que pode ocorrer uma elevação de 4% a 8% na temperatura da linha de sucção devido a condução de calor da carcaça do compressor.

Avaliando-se as entalpias de misturas com esta nova temperatura percebeu-se uma redução de 9% e no cálculo do trabalho e COP uma variação negativa de 10% a 16%.

Entretanto, devido a interferência da solda entre o tubo capilar e a linha de sucção na junção do termopar, por não haver espaço físico, para realização de novos ensaios esta diferença não foi considerada e a temperatura observada na posição 1' da figura 5 é considerada a temperatura do fluido refrigerante na sucção do compressor.

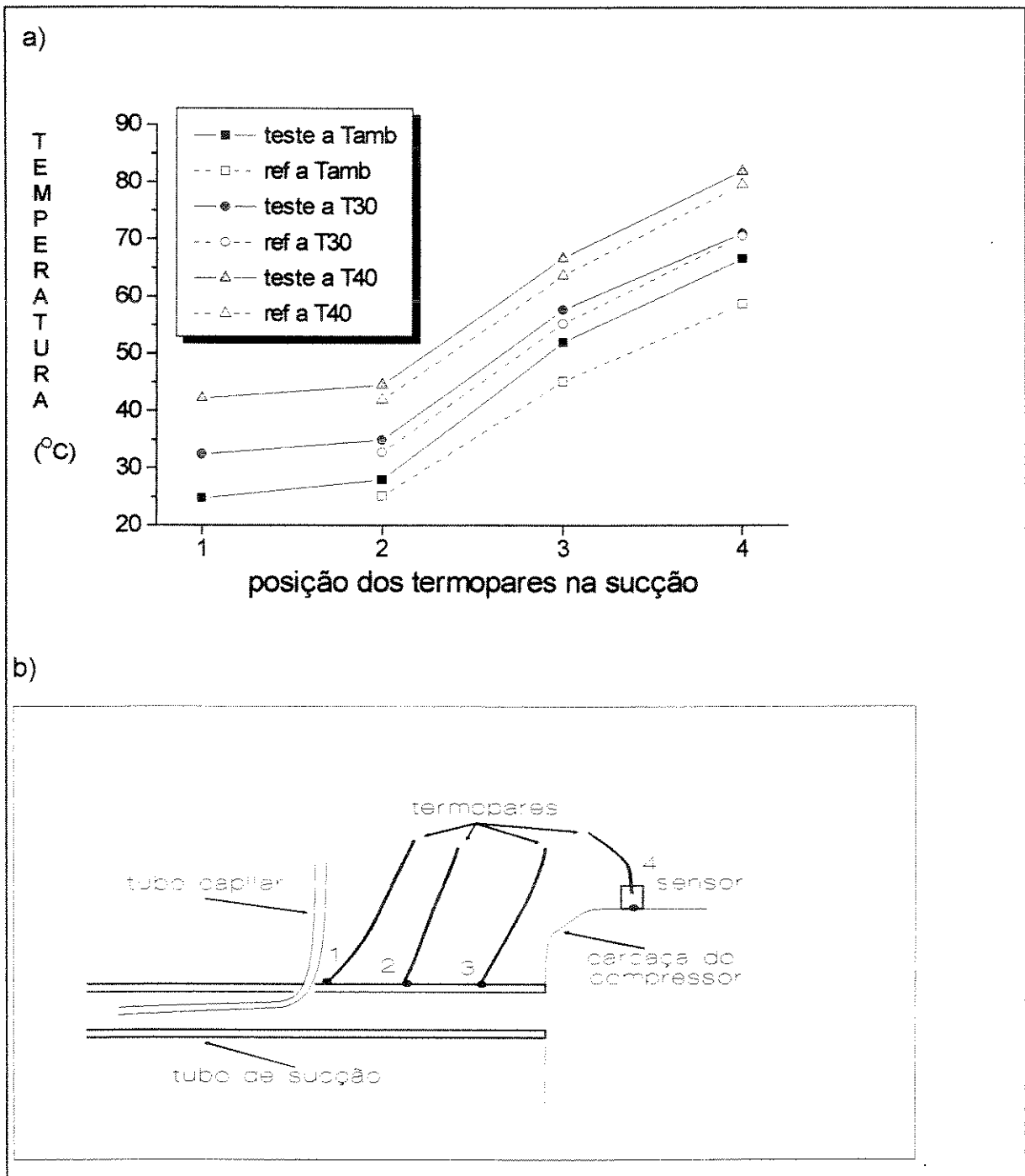


Figura27: Determinação da temperatura na linha de sucção.

a) Distribuição de temperatura na linha de sucção do compressor.

b) Esquema das tomadas de temperatura para realização de ensaios.

A norma NBR 8888 determina as condições e os instrumentos para se avaliar o consumo de energia elétrica do congelador, entretanto a utilização do sensor de efeito Hall permite avaliar a variação de corrente elétrica (indiretamente o consumo de energia elétrica) em função da variação da temperatura ambiente e da mudança de fluido refrigerante.

A tabela 4 mostra a corrente elétrica de cada teste. A energia elétrica respectiva é mostrada na figura 28 em função da temperatura ambiente. Pode-se observar que o congelador de referência recebe o maior fornecimento de energia elétrica assim como o equipamento de teste operando com a mistura M1 (60/40), mais rica em propano. A mistura mais rica em isobutano, M3 (20/80) apresenta o menor consumo de energia elétrica e a mistura M2 (46/54) apresenta o mesmo consumo de energia elétrica que o R12 aplicado no congelador de testes.

DRIESSEN *et al* (1994) avaliaram o consumo de energia elétrica de um refrigerador doméstico de 120 litros operando com misturas de hidrocarbonetos em temperatura ambiente de 32°C. Para mistura de propano/isobutano na concentração de 60/40, com carga de 12 gramas (43% a carga de R12) o consumo de energia elétrica observado foi 18% maior que para o R12. Justificam esta diferença devido à baixa efetividade do condensador quando operando com presença de isobutano. O consumo de energia elétrica de um refrigerador de 162 litros operando com misturas de propano/isobutano (57/43) é 6% maior que o de R12, conforme JÜRGENSEN (1994).

RIVIS e BIDONE utilizaram um refrigerador de 250 litros em temperatura ambiente de 32°C. Para a mistura de propano/isobutano (50/50) com carga de 45 gramas (37,5% a carga do R12) o consumo de energia elétrica medido foi de 91,9 W, cerca de 26% maior que para o R12. Com mistura mais rica em propano (70/30) e mesma carga, o consumo de energia elétrica foi de 85,8 W, ou seja,

17% maior que o consumo do R12. Em nossos testes na temperatura ambiente de 32°C os consumos de energia elétrica para as misturas M1 (60/40) e M2 (46/54) são respectivamente 188 W e 177 W correspondendo a -6,5% e -11,7% o consumo de energia elétrica percebido para R12.

Neste trabalho a energia absorvida da rede elétrica para as misturas de propano/isobutano durante os testes com variação da temperatura ambiente foi de  $177 \pm 7,5$  W, cerca de 10% menor que o consumo do congelador de referência operando com R12. GORENFLO, HESSE e HEILMANN (1994) sugerem que na temperatura ambiente de 32 °C o consumo de energia elétrica para congeladores de 200 litros, operando com misturas de propano/isobutano com carga de 28 gramas é de 1,44 kWh/24 h/100 litros, o que corresponde a 129,6 W, cerca de 26% do consumo observado para o congelador em teste. Para a mistura de propano/isobutano na concentração de 57/43 CAMPORESE *et al* (1994) encontra um consumo de energia elétrica de 89,5 W, 3% a mais que para o R12, a carga utilizada foi de 57 gramas (43% a carga do R12) em temperatura ambiente de 32°C.

*Tabela 4: Corrente elétrica medida com sensor de efeito HALL instalado na fiação dos compressores, (em Amperes).*

REFERÊNCIA	MISTURA M1	MISTURA M2	MISTURA M3	R12
1,60	1,47	1,60	1,58	1,62
1,83	1,71	1,61	1,60	1,63
1,95	1,68	1,63	1,59	1,64

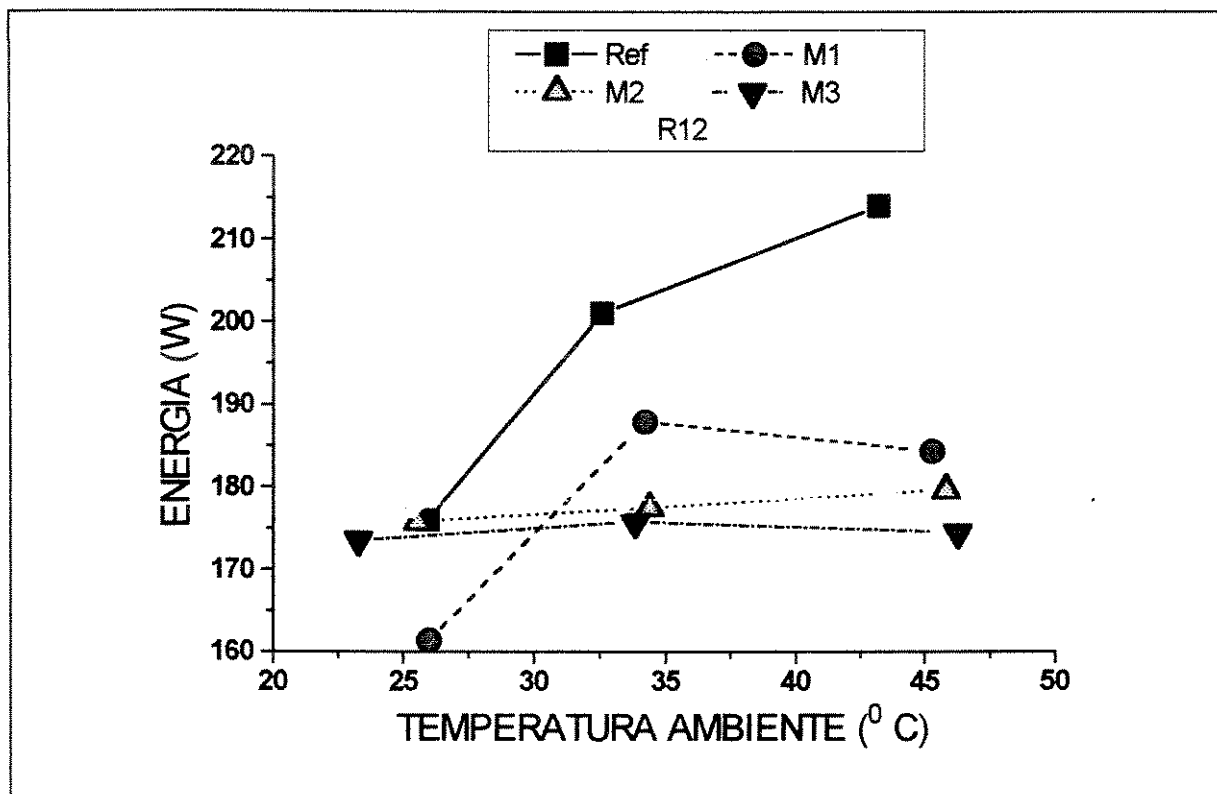


Figura 28. Consumo de energia em função da temperatura ambiente para o R12 nos congeladores de referência e de testes e para as misturas de propano/isobutano.

Era esperado que o consumo de energia do congelador de referência fosse próximo ao consumo percebido nos testes que utilizaram o R12 no congelador de testes, uma vez que foi utilizado nos respectivos testes a quantidade de R12 sugerida pelo fabricante.

A tabela 5 abaixo mostra os coeficientes de performance teórico de um ciclo frigorífico de Carnot obtidos considerando-se as temperaturas ambientes em cada teste e a temperatura média no interior do gabinete. Com exceção da mistura M2, todas as substâncias apresentam coerência nos valores apresentados, à medida que aumenta a temperatura ambiente ocorre redução no coeficiente de performance. A mistura M3 apresenta os coeficientes de

performance teóricos melhores que os do R12 do congelador de referência. Praticamente não existem diferenças acentuadas entre os coeficientes de performance teóricos apresentados na tabela 5 .

*Tabela 5. Coeficientes de performance teórico de um ciclo frigorífico de Carnot.*

COP					
Fluido de Trabalho	REF	M1 (60/40)	M2 (46/54)	M3 (20/80)	R12
Tamb sem controle térmico	5.1	4.9	5.0	5.2	4.8
Tamb a 30 °C	4.6	4.6	4.7	4.8	4.5
Tamb a 40 °C	4.3	4.5	5.5	4.4	4.3

Como o coeficiente de performance calculado, com base nos dados experimentais é maior que o coeficiente de Carnot, não podem ser considerados neste trabalho.

Após avaliação dos resultados, foi constatado que a carga de fluido refrigerante do equipamento de referência não estava adequada. Realizou-se então uma série de provas com R12 no congelador de testes com a temperatura da câmara de testes mantida a 32 °C conforme determina a norma NBR 12869. A série de provas consistiu em carregar o sistema com pequenas cargas de R12 monitorando-se a temperatura interna do gabinete até que fosse a menor possível, mantendo-se intervalos de 3 horas entre os carregamentos. A carga inicial foi de 47,87 g e a final 199,74 g.

A figura 29 mostra o resultado deste teste num gráfico de temperatura do gabinete em função da massa do refrigerante. Pode-se observar que a menor temperatura média no gabinete é atingida quando a carga de R12 é de 122,03g, 32% acima da carga sugerida pelo fabricante. A figura 30 mostra o início da



ciclagem no equipamento de teste com a carga adequada de R12 em temperatura ambiente a 32°C.

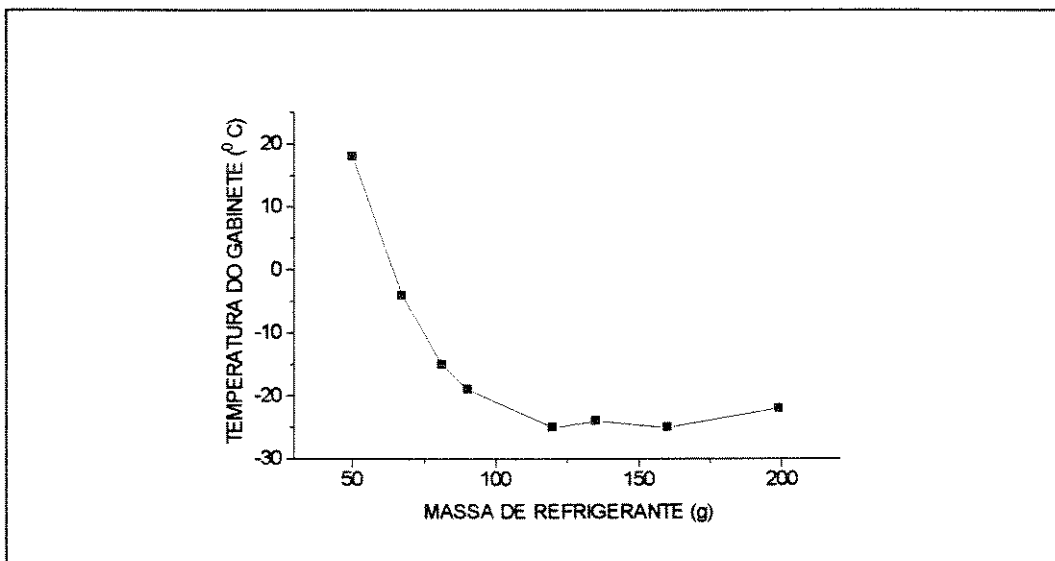


Figura 29. Determinação da carga adequada de freon.

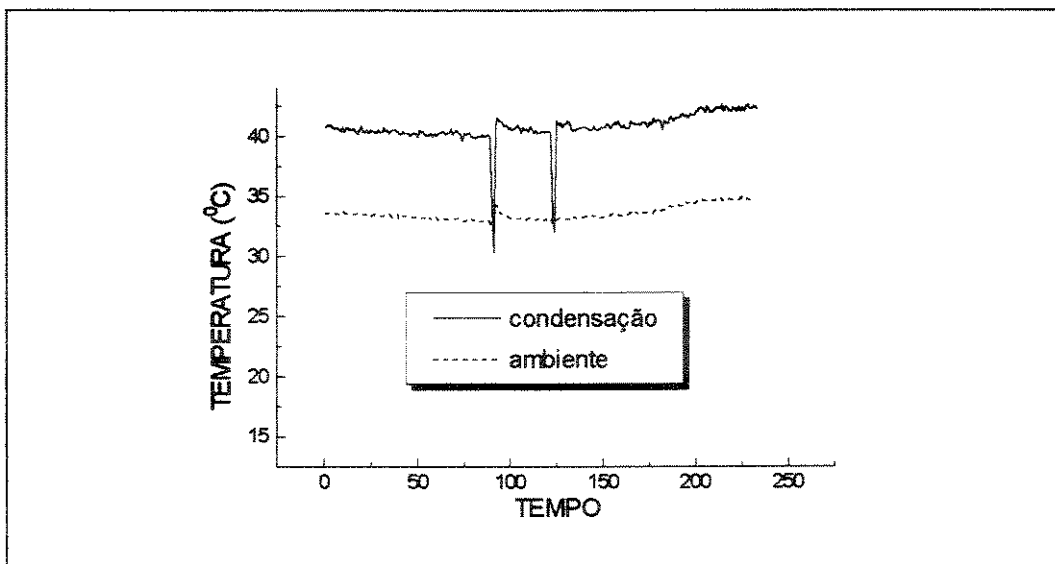


Figura 30. Ciclagem do equipamento de teste operando com a carga adequada de freon.

## Capítulo 6

### Conclusões e sugestões para próximos trabalhos

Misturas de propano e isobutano podem ser utilizadas como fluido de trabalho em ciclos frigoríficos de pequeno porte que operam com R12, apesar da inflamabilidade. Dependendo da concentração, suas propriedades termodinâmicas e volumétricas são muito próximas às do R12.

A carga de R12 necessária para manter a temperatura do gabinete a mais baixa possível foi identificada como sendo 39% maior do que a sugerida pelo fabricante. Entretanto como foi utilizada a carga sugerida pelo fabricante na determinação das cargas das misturas de propano/isobutano a serem introduzidas no ciclo, estas foram insuficientes para produzir o efeito desejado.

Entre as misturas testadas, a mistura de maior concentração de propano, mistura M1(60/40) pode ser considerada a mais adequada por manter a temperatura média do gabinete mais baixa, apresentar menor razão de compressão e maior ciclagem apesar do consumo de energia elétrica de +1,3% e temperatura de descarga de +2,5%.

Os resultados dos testes mostraram que aumentando-se a concentração de isobutano resulta em uma menor temperatura de descarga, menor diferença de

temperatura entre o ponto de orvalho e o ponto de bolha fazendo com que as misturas aproximem suas características às características de substâncias puras. Com maior concentração de isobutano percebeu-se menor consumo de energia elétrica -1,7% e coeficientes de performance teóricos mais próximos ao R12 do congelador de referência.

A representação do ciclo frigorífico das misturas de propano/isobutano em diagramas de temperatura vs concentração permite visualizar qualitativamente os processos de condensação e de evaporação. A diferença de temperatura durante estas mudanças de fase foi avaliada como sendo propriedade da mistura independente da temperatura ambiente.

O desenvolvimento de detetores de vazamento de hidrocarbonetos, de alta sensibilidade e de baixo custo, para instalação em unidades frigoríficas é uma proposta para novos trabalhos a serem estudados, para que estes fluidos de trabalho possam ser utilizados com segurança.

## Referências Bibliográficas

ABINEE, *CFC e a refrigeração doméstica*. São Paulo, maio 1989

ANDERSON, O.E. *Refrigeration in America*. Princeton, NJ Princeton University Press, 1953

ANDERSSON, S. O., LUPINACCI, J. M. *Implication of CFCs on environmental quality and opportunities for engineering solutions*. In: *Refrigeration Science and Technology*, p.361-364, 1988

ATWOOD, T. *The ABCs of NARBs (nonazeotropic refrigerant blends)*. In: *ASHRAE Transactions*, v.91, part 2B, p.909-917, 1985

BANSAL, P. K., RICE, C. K. *Thermodynamic model for R12 alternatives in domestic refrigerator/freezers - initial analysis*. In: *Refrigeration Science and Technology*, p.95-104, 1993

BEATH, J. M. 1912. "Ice making experience." *Ice and Refrigeration*, 43, September, pp.81-82

BODIO, E., CHOROSWSKI. M., WILCZEK, M. *Working parameters of domestic refrigerators filled with propane-butane mixture.* In: International Journal Refrigeration, v.16, n.5, p.353-356, 1993

BODIO, E., CHOROWSKI, M., WILCZEK, M. *Propane - butane - an enviromentally friendly refrigerant.* In: Refrigeration Science and Technology, p.589-594, 1994

BOOT, J. L. *Overview of alternatives to CFCs for domestic refrigerators and freezers.* In: International Journal Refrigeration, v.13, p.100-105, March 1990

CALM, J. M. *Status and use of the refrigerant database.* In: ASHRAE Journal, p.50-53, November 1993

CAMPORESE, R., BIGOLARO, G., SCATTOLIN, M., ROZZA, F. *Propane cyclopropane and isobutane in small refrigeration systems.* In: Refrigeration Science and Technology, p.355-360, 1994

CETESB, Projeto piloto de reciclagem industrial de CFCs refrigerantes. São Paulo, Dezembro 1994

CHARLES TELLIER 1913 Ice and refrigeration, 45, November, p.303

DEVOTTA, S., AGARWAL, R.S. *Techno-economic aspects of hydrocarbon based refrigerators.* In: Refrigeration Science and Technology, p.553-559, 1994

DRIESSEN, J. L., PEREIRA, R. H., THIESSEN, M. R., LUNARDI, M.A. *Hydrocarbon refrigerants as substitutes for CFC12 in domestic refrigeration systems.* In: Refrigeration Science and Tecnology, p.561-569, 1994

FISCHER, S. K. *Total equivalent warming impact a measure of the global warming impact of CFC alternatives in refrigerating equipment*. In: *International Journal Refrigeration*, v.16, n.6, p.423-428, 1993

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B., Traduzido por MACEDO, H. Instituto de Química, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. *Princípios das operações unitárias*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A. Cap. 1: Operações em estágios, p.1-51, 1987.

FOX, R. W., McDONALD, A. T. Traduzido por SILVELSTRE, P. *Introdução à mecânica dos fluidos*. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara S.A., 1988, 632p

GERWEN, R. J. M., JANSEN, C. M. A. *Risk assessment of flammable refrigerants*. In: *Refrigeration Science and Technology*, p.425-431, 1994

GMEHLING, J., ONKEN, U., GRENZHEUSER, P. *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Vol 1. Part 5, Frankfurt: DECHEMA, 1982, 705p

GORENFLO, D., HESSE, F. J., HEILMANN, G. *Energy efficiency of domestic refrigerators and deep freezers with hydrocarbons as working fluids*. In: *Refrigeration Science and Technology*, p.595-606, 1994

GREENPEACE, e. V. *The refrigeration revolution. Hydrocarbons: the right choice for China*, October 1993

GTO-Interministerial Ozone Working Group, *Brazil-Country program for the phase out of ozone depleting substances under the Montreal Protocol*, June 1994

GÜNTHER, E., in Refrigeration Science and Technology Proceedings : *Novas aplicações para operações com fluidos naturais*, p 37-47, 1994

HALOZAN, H., EBNER, T., LAWATSCH, H. *Propane - a realistic alternative*. In: Refrigeration Science and Technology, p.331-338, 1994

HASELDEN, G. G., CHEN, J. *A computer simulation program for mixed-refrigerant air conditioning*. International Journal Refrigeration, 17(5), p343-350, 1994

HEWITT, N. J., McMULLAN, J. T. MONGEY, B. *Some aspects of using hydrocarbons as components in refrigerant mixtures*. In: Refrigeration Science and Technology, 143-151, 1994

HIGASHI, Y., FUNAKURA M., YOSHIDA Y. *Vapor-liquid equilibrium for propane/iso-butane mixture*. Refrigeration Science and Technology Proceedings, p493-499, 1995

JABARDO, J. M. S. *Amônia em sistemas frigoríficos*. Revista ABRAVA, p.17-38, Janeiro 1994

JAMES, R. W., MISSENDEN, J. F. *The use of propane in domestic refrigerators*. In: International Journal Refrigeration, v.15, n.2, p.95-100, 1992

JÜRGENSEN, H. *Application of hydrocarbons as refrigerant in household refrigerators*. In: Refrigeration Science and Technology, p.589-594, 1994

KRUEGER, M. THIESSEN, M. R., DRIESSEN, J. L., MEDEIROS, L. M. *Análise comparativa do desempenho de um refrigerador doméstico operando com CFC12 e HFC134a*. III CONBRAVA, São Paulo, p.45-48, Fevereiro 1992

KRUSE, H. *CFC research programmes in Western Europe*. In: International Journal Refrigeration, v.13. p.122-130, March 1990

KUIJPERS, L. J. M., JANSSEN, M. J. P. *Possibilities for the replacement of CFC12 in domestic equipment*. In: Refrigeration Science and Technology, 1988, p.421-428

LIU, B. Y. , TOMASEK, M.L., RADERMACHER, R., *Tests with R290/R600 mixtures in a domestic refrigerator/freezer*. Refrigeration Science and Technology Proceedings : *Novas aplicações para operações com fluidos naturais*, p 579-588, 1994

LORENTZEN1, G. *Ammonia: an excellent alternative*. In: International Journal Refrigeration, v.11, p.248-252, july 1988

LORENTZEN2, G. *Ammonia: an excellent alternative*. In: Refrigeration Science and Technology, p.381-385, 1988

LORENTZEN3, G. *The use of natural refrigerants*. In: Refrigeration Science and Technology, p.23-35, 1994

LORENTZEN4, G. *Review of carbon dioxide as a refrigerant*. TCS&D. FMJ International Publications LTD, P.10-11, 1995



LORENTZEN5, G. *The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament.* In: International Journal Refrigeration, v.18, p.190-197, 1995

MEYER, A. *The success of hydrocarbons in domestic refrigeration: energy efficient an enviromentally friendly.* In: Refrigeration Science and Technology, p.281-291, 1993

MODELL, M., REID, R. C. *Thermodynamics and its applications.* 2.ed. New Jersey: Prentice Hall Inc, 450p, 1983

MORAN, M. J., SHAPIRO, H. N. *Fundamentals of engineering thermodynamics.* 2.ed. Singapore: John Wiley & Sons, Inc, 718p, 1993

NAGENGAST, B.A. *A history of refrigerants.* In: CFCs : Time of transition. Atlanta: ASHRAE, p.3-15, 1989

NBR-12863, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro.; *Câmaras de ensaios para refrigeradores, congeladores, combinados e aparelhos similares de uso doméstico - construção e controle.* Rio de Janeiro, 1993. 5p

NBR-12865, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro.; *Plano de carga térmica de refrigeradores, congeladores e aparelhos similares de uso doméstico.* Rio de Janeiro, 1993. 11p

NBR-12866, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro; *Refrigeradores, congeladores e aparelhos similares de uso doméstico - instrumentos de medição*. Rio de Janeiro, 1993. 2p

NBR-12867, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro; *Refrigeradores, congeladores e aparelhos similares de uso doméstico - localização de sensores*. Rio de Janeiro, 1993. 10p

NBR-12868, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro; *Refrigeradores, congeladores e aparelhos similares de uso doméstico - determinação do abaixamento de temperatura*. Rio de Janeiro, 1993. 2p

NBR-12869, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro; *Refrigeradores, congeladores e aparelhos similares de uso doméstico - operação em regime sem carga (ciclagem)*. Rio de Janeiro, 1993. 2p

NBR-12879, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro.; *Refrigeradores, congeladores e aparelhos similares de uso doméstico - verificação do elemento de vedação da porta ou tampo*. Rio de Janeiro, 1993. 2p

NBR-8888, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro.; *Refrigeradores e congeladores elétricos - medição do consumo de energia*. Rio de Janeiro, 1985. 24p

OELLRICH, L. R. *Propane and butane as possible alternatives to R12 and R22, R502, some experimental results in the power range of commercial refrigeration and their discussion*. in Refrigeration Science and Technology Proceedings ,p693-702, 1994

PAGE, A. O. *A review of the physical and practical requirements for replacing halons, CFCs and HCFCs in the operating range -40 °C-100 °C.* TCS&D. FMJ International Publications LTD, p.2-3, 1995

PITTS, B. J. F., PITTS Jr, J. N. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques.* Singapore: John Wiley & Sons, Inc, 1098p,1986

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. *The properties of gases and liquids, fourth edition,* Mc Graw-Hill Book Co., Mexico, 741p, 1987

RICHARDSON, R. N., BUTTERWORTH, J. S. *The performance of propane/isobutane in a vapour-compression refrigeration system.* In: International Journal Refrigeration, v.18, n.1, p.58-62, 1995

RIVIS, E., BIDONE A., *Isobutane-propane mixtures: comparison with traditional and non-traditional refrigerants.* in Refrigeration Sci. Technology Proceedings, p345-353, 1995

SANDLER, S. I. *Chemical and engineering thermodynamics.* 2.ed. Singapore: John Wiley & Sons, Inc, 622p,1989

SELF, N. "A pioneer refrigeration engineer". *Ice and refrigeration*, 18, april, p297-298, 1899

SHIFLETT, M. B., YOKOZEKE, A. *Near-azeotropic refrigerants as alternatives for R-502.* ASHRAE Journal, February 1993

SIBLEY, H. W. *Alternative refrigerants: potential impact on system design*. In: Refrigeration Science Technology, p.49-55, 1994

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*, 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., p593, 1980

SPAUSCHUS, H. O., HENDERSON, D. R., GRASSHOFF, H. D. *Lubricants for hydrocarbon refrigerants*. In: Refrigeration Science Technology, p.153-160, 1994

TEIXEIRA, E. A., MACHADO, A. M. B. *Leitura dinâmica e memorização*. São Paulo: Makron Books, p137, 1993

THRELKELD, J. L. *Thermal environmental engineering*. 2.ed. New Jersey: Prentice Hall Inc., Part II: Refrigeration, p.41-164, 1970

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME *The impact of ozone-layer depletion*. Nairobi, UNEP, (UNEP/GEMS Environment Library n.7), 1992

VAN WYLEN, G. J., SONNTAG, R. E. *Fundamentos da termodinâmica clássica*. 3.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, p318, 1993

VOLLMER D. , FINDEISEN, E.. *Calculation of thermophysical properties of the binary mixture propane/isobutane*. Refrigeration Science Technology Proceedings, p.119-130, 1994

WEBER1, J. H. *Calculate equations-of-state variables*. In: CALCULATOR PROGRAMS FOR CHEMICAL ENGINEERS. New York: Chemical Engineering McGraw-Hill Publications Co,v.1, p.152-163, 1982

WEBER2, J. H. *Predict properties of gas mixtures*. In: CALCULATOR PROGRAMS FOR CHEMICAL ENGINEERS. New York: Chemical Engineering McGraw-Hill Publications Co, v.1, p.164-178,1982

WEBER3, J. H. *Predict thermodynamic properties of pure gases and binary mixtures*. In: CALCULATOR PROGRAMS FOR CHEMICAL ENGINEERS. New York: Chemical Engineering McGraw-Hill Publications Co, v.1, p.179-184, 1982

WUBBLES, D. J. *The role of refrigerants in climate change*. In: International Journal Refrigeration, v.17, n.1, p.7-17, 1994

ZGLICZYNSK, M., SANSALVADORE, P. *Contribution to safety aspect discussion on isobutane compressors for domestic refrigeration*. In: Refrigeration Science Technology, p.433-442, 1994