



# **FLUIDOS FRIGORÍGENOS**

**Prof. Dr. Paulo Renato Perez dos Santos**

**- Porto Alegre / RS -  
- 2005 -**

**REFRIGERAÇÃO E AR CONDICIONADO**  
**Prof. Dr. Paulo Renato**



## FLUIDOS FRIGORÍGENOS

### 1.0 - INTRODUÇÃO

Fluidos frigorígenos ou refrigerantes, são substâncias utilizadas como veículo térmico na realização dos ciclos de refrigeração.

O fluido frigorígeno absorve calor latente e sensível no evaporador, o qual é liberado, juntamente com o calor transferido na compressão, no condensador.

### 2.0 - UM BREVE HISTÓRICO

Inicialmente foram utilizados como fluidos frigorígenos o  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$  e  $CH_3Cl$ .

O  $NH_3$  foi descoberto por Priestley e Berthollet.

Fritz Haber aperfeiçoou o processo para fins industriais, na Alemanha, pelo processo Harber-Bosch, durante o período da I Guerra Mundial.

Com a finalidade de atingir temperaturas de  $-75^\circ C$ , Linde empregou em 1912 o  $NO_2$ , em 1916 o  $C_2H_6$ , chegando a usar até mesmo o  $C_3H_8$  (propano).

Em 1928 a GM organizou uma equipe de pesquisadores formada principalmente por HENNE, com o objetivo da obtenção de um fluido frigorígeno seguro.

Em abril de 1930, Midgley apresentou o diclorodifluormetano, em um congresso da American Chemical Society.

Em 1931, a Kinet Chemical, fundada conjuntamente pela General Motors e pela Dupont, lançava o Freon 12 (F-12), em 1932 o F-11, F-113 e o F-114 e em 1935, surgiu o F-22.

Na Europa, a Hoestch, com a marca Frigen passou à fabricação destes compostos.

No entanto, foi somente depois de 1945 que estes compostos foram verdadeiramente desenvolvidos e aperfeiçoados.

### 3.0 - CARACTERÍSTICAS

Para que uma substância possa classificar-se como fluido frigorígeno, deve preencher satisfatoriamente, uma série de requisitos como permitir um bom rendimento do ciclo de refrigeração, uma razoável segurança, disponibilidade no mercado e um baixo custo.

#### 3.1 - Rendimento do ciclo

O fluido frigorígeno é um agente importante para que o ciclo real de refrigeração se aproxime do ideal, ou seja, segundo o ciclo de Carnot, que podem ser calculados da seguinte maneira:

$$\eta_{ciclo} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{carnot}} \Rightarrow \varepsilon = \frac{Q}{JxC} \Rightarrow \varepsilon_{carnot} = \frac{T_{EV}}{T_{CD} - T_{EV}} \quad (01)$$

onde,

- $\eta_{ciclo}$  é o rendimento do ciclo;
- $\varepsilon$  é a eficiência do ciclo real;
- $\varepsilon_{carnot}$  é a eficiência do ciclo de Carnot;
- $T_{EV}$  é a temperatura de ebulição;
- $T_{CD}$  = temperatura de condensação;
- $Q$  é o calor absorvido no evaporador;
- $C$  é o trabalho de compressão;
- $J$  é o equivalente calorífico do trabalho:  $\frac{1}{427} \frac{Kcal}{Kgf.m}$ .

A análise pode ser feita diretamente, através de um diagrama PH ou TS, ou ainda pela equação prática de Plank (1940):

$$\eta_{ciclo} = 1 - \frac{1}{2} \cdot (T_{CD} - T_{EV}) \cdot \frac{\frac{(T_S - T_{EV})}{T_{CD} \cdot (T_{CD} - T_{EV})} + \frac{T_{EV}}{T_{CD}} + \frac{C_1}{C_0 \cdot C_p}}{\frac{C_v}{C_0} - (T_{CD} - T_{EV})} \quad (02)$$

onde,

- $T_S$  é a temperatura de sub-resfriamento;
- $C_1$  é o calor específico do vapor;
- $C_0$  é o calor específico do líquido;
- $C_p$  é o calor específico do vapor superaquecido à pressão constante;
- $C_v$  é o calor de vaporização.

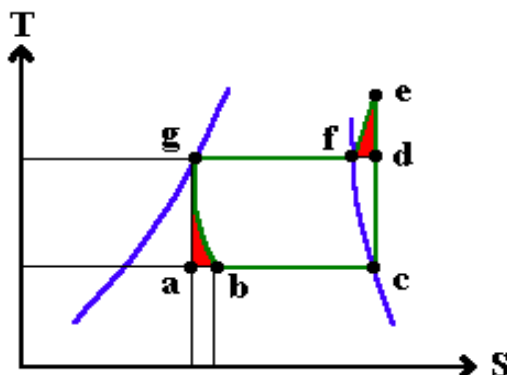


Figura 1 - Diagrama TS genérico.

**Ciclo ideal** → a-c-d-g-a

**Ciclo real** → b-c-e-f-g-b



O afastamento do ciclo real em relação ao ideal aumenta com a diferença das temperaturas  $T_{CD} - T_{EV}$ .

O sub-resfriamento é tanto mais vantajoso, quanto menor for o valor de  $C_1$  e maior a diferença entre as temperaturas  $T_{CD} - T_{EV}$ .

### 3.2 - Características físicas e químicas

Um fluido frigorígeno deverá também apresentar as seguintes características, em relação as suas propriedades físicas e químicas:

- ser quimicamente inerte;
- ser miscível com água;
- apresentar boa transmissibilidade térmica;
- ter baixa viscosidade;
- utilizar baixas relações pressão para o desenvolvimento do ciclo de operação;
- ter pressão de saturação não inferior à atmosférica;
- ter pressão e temperatura de descarga não muito elevadas;
- ter um valor de  $(\frac{C_p}{C_v})$  próximo de 1;
- ter temperatura de solidificação inferior à menor temperatura do ciclo;
- não ser miscível com óleo lubrificante;
- ter elevado  $C_v \cdot \gamma$  afim reduzir seus componentes, em especial o compressor.

### 3.3 - Segurança

Em relação a segurança, os fluidos frigorígenos deverão ser:

- não inflamáveis;
- não explosivos;
- estáveis;
- atóxicos;
- facilmente detectáveis no caso de vazamentos.

### 3.4 - Disponibilidade no mercado

Impõe-se com relevante importância nas instalações frigoríficas, a facilidade com que se deve encontrar disponíveis no mercado, os fluidos refrigerantes adotados. Uma atenção especial deverá ser dada às grandes instalações, onde a quantidade utilizada é extremamente grande e visto que o custo do produto é diretamente proporcional a sua disponibilidade de obtenção.

### 3.5 - Custo

Os fluidos frigorígenos devem ter um custo comercial baixo, a fim de tornar viável o valor dos equipamentos e de sua manutenção, que definirá uma resposta do mercado para o produto e que será decisivo na escolha pelo usuário.

## 4.0 - UTILIZAÇÃO

De acordo com as características do sistema de refrigeração, como carga térmica, temperaturas e pressões de trabalho, será escolhido um fluido frigorígeno.



Quando usamos fluídos que possuem um  $C_v \cdot \gamma$  elevado, adotamos compressores alternativos. Este é o caso do R-134a, R-22 e  $NH_3$ . Convém também salientar, que eles possuem um bom rendimento quando adotados em instalações que utilizam compressores do tipo parafuso.

Os fluídos que possuem um  $C_v \cdot \gamma$  de valor médio, possuem um rendimento melhor com compressores rotativos.

No entanto, aqueles que possuem um  $C_v \cdot \gamma$  pequeno, devem ser utilizados em sistemas com compressores centrífugos.

A amônia é empregada nos sistemas industriais de grande capacidade e nos sistemas de absorção.

O R-134a possui um amplo campo de aplicações, desde grandes sistemas de refrigeração até bebedouros de água gelada, porém seu emprego está concentrado principalmente em sistemas domésticos, comerciais e de condicionamento de ar automotivo.

O R-22 é geralmente empregado em sistemas comerciais, de condicionamento de ar, mas é também amplamente utilizado em fábricas de produtos alimentícios congelados.

## 5.0 - CLASSIFICAÇÃO

Os fluídos frigorigênicos dividem-se em compostos inorgânicos e hidrocarbonetos.

### 5.1 - Compostos inorgânicos

A ASHRAE, conforme Norma 34, classifica os refrigerantes inorgânicos, somando ao número 700, a massa molecular do composto, antecedendo o mesmo da letra R (refrigerante).

Como exemplo podemos utilizar a amônia e teremos:



A amônia é um dos mais eficientes refrigerantes dentro de suas características de aplicação.

Possui um grande efeito refrigerante, um elevado calor de vaporização e um pequeno volume específico do vapor, tornando possível o uso de pequenos compressores com um consumo relativamente baixo de energia.

Produz-se amônia industrialmente em reatores de contato, **Processo Claude**, sob pressões de 200 à 1000 atm e a temperaturas de 500 à 600°C.

Como o R-717 não é miscível com o óleo lubrificante, o sistema frigorífico necessita de separador de óleo.

A amônia anidra não é corrosiva, porém na presença de água, forma o hidróxido de amônia que ataca o cobre, zinco, prata e suas ligas, podendo reagir com o aço.

O  $NH_3$  apresenta uma solubilidade muito grande com a água. Esta é capaz de absorver até 900 vezes o seu volume em vapores de  $NH_3$ .

As instalações de refrigeração que utilizam amônia, adotam tubulações de aço preto.

Com uma concentração de apenas 0,005% ( $0,03 \text{ g/m}^3$ ), nota-se um odor acre e pequena irritação das mucosas.



Um mal estar acentuado ocorre após uma exposição de uma hora e meia a uma concentração de 0,035 % ( $0,2 \text{ g/m}^3$ ).

Devido a sua alta toxicidade, a amônia enquadra-se no **Grupo 2 da Underwriter's Laboratories**, ou seja, o R-717 é mortal a uma exposição de meia hora em concentrações de 0,5 à 1 % ( $3 \text{ g/m}^3$  à  $6 \text{ g/m}^3$ )

Como os vapores de amônia são menos densos que o ar, em caso de vazamento, deve-se fazer o deslocamento pela zona inferior do recinto ou deitar-se no chão.

Pode-se cobrir o rosto com um pano molhado, já que a água tem uma grande capacidade de absorver os vapores de  $\text{NH}_3$ .

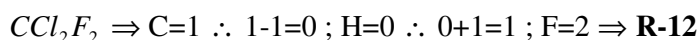
Como todo refrigerante, a amônia provoca queimaduras em contato direto com a pele, já que sua temperatura de ebulição à pressão de 760 mmHg é de  $-33^\circ\text{C}$ .

A temperatura de inflamação da amônia é de  $700$  à  $780^\circ\text{C}$ , é estável até uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$ , se decompõe em nitrogênio e hidrogênio a uma temperatura de  $871^\circ\text{C}$  e em contato com o ar, torna-se explosiva em concentrações volumétricas entre 17 à 27 %.

Na presença de mercúrio forma compostos explosivos.

## 5.2 - Hidrocarbonetos

Segundo a Norma 34 da ASHRAE, nos hidrocarbonetos o primeiro algarismo indica o número de átomos de carbono menos um. Assim, os derivados do metano terão como primeiro algarismo o zero, enquanto que os derivados do etano terão no mínimo um, o segundo algarismo indica o número de átomos de hidrogênio mais um, caracterizando assim, a combustibilidade do refrigerante e o terceiro algarismo indica o número de átomos de flúor. Desta maneira, podemos exemplificar:



Os hidrocarbonetos podem ou não ser halogenados. Desta maneira, temos:

- **CFC** (clorofluorcarbonos)  $\rightarrow$  plenamente halogenados;
- **HCFC** (clorofluorcarbonos com um ou mais átomos de hidrogênio)  $\rightarrow$  parcialmente halogenados;
- **HFC** (fluorcarbonos, contendo além de flúor, átomos de hidrogênio)  $\rightarrow$  parcialmente halogenados;
- **HC**  $\rightarrow$  hidrocarbonetos não halogenados.

O uso de anticongelantes como o álcool metílico, Drayson e éter, a fim de rebaixar o ponto de solidificação da água para um valor menor que a temperatura de ebulição do fluido frigorígeno, acarreta efeitos nocivos ao sistema, tais como:

- decomposição do fluido refrigerante;
- corrosão do alumínio, formando uma pasta cinza, gelatinosa e hidrogênica;
- destruição da camada de verniz isolante dos motores compressores;
- formação de ácido clorídrico, que ataca o cobre, formando cloreto cúprico;
- formação de ácido fluorídrico, que ataca o verniz de isolamento dos motores elétricos dos compressores herméticos e semi-herméticos, fazendo com que as espiras das bobinas entrem em curto-circuito.

As velocidades de escoamento devem ser suficientes para arrastar o óleo através de todo o sistema e fazê-lo retornar ao cárter do compressor, pois caso contrário, baixará o nível de óleo do compressor, provocando desgaste prematuro de suas peças e até seu trancamento.

### 5.3 - Misturas

Existem ainda, entre os halogenados, as misturas azeotrópicas, ou seja, aquelas que ocorrem quando os parâmetros de solubilidade dos fluidos são diferentes e os pontos de ebulição praticamente iguais.

Este é o caso do R-502, resultante da mistura de 48,8% de R-22 ( $CHClF_2$ ) e 51,2% de R-115 ( $C_2ClF_5$ ).

As vantagens das misturas são:

- aumento da capacidade;
- temperatura de ebulição inferior a dos componentes;
- maior estabilidade do que qualquer um dos componentes;
- menor temperatura de descarga do compressor;
- melhoria no rendimento;
- melhora a mistura com o óleo.

### 5.4 - Fluidos Alternativos

Dentre os fluidos halogenados, os clorofluorados são extremamente nocivos à camada de ozônio.

Os átomos de cloro de suas moléculas reagem quimicamente com o ozônio ( $O_3$ ), retirando um átomo de oxigênio, formando monóxido de cloro. A molécula de oxigênio que sobra, não bloqueia a nociva radiação ultravioleta do sol como o ozônio.

O monóxido de cloro reage com outro átomo de oxigênio para formar uma molécula de oxigênio, liberando o átomo de cloro que fica livre para reagir com novas moléculas de ozônio, formando novamente o monóxido de cloro e assim sucessivamente, transformando o ozônio em oxigênio, abrindo e aumentando os **buracos** na camada de ozônio.

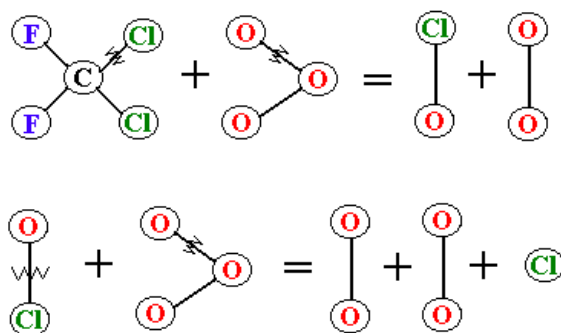


Figura 2 - Processo de destruição do ozônio.

Pelo Protocolo de Montreal, os países desenvolvidos não produzirão mais CFCs, a partir de 01/01/2000.



Já para os países em desenvolvimento, os CFCs não serão mais produzidos a partir de 01/01/ 2006 e os HCFCs a partir de 01/01/2040.

Para o Brasil, o Phase-out dos CFCs se dará em 01/01/2001, conforme estipulado pelo PBCO (Programa Brasileiro da Camada de Ozônio).

Os hidrocarbonetos não halogenados (HC), como o R-600a (isobutano) e o R-290 (propano), por não incorporarem cloro em sua molécula, seriam ótimas alternativas ecológicas para a substituição do R-12 e R-22, respectivamente.

Assim, criou-se uma nova linha de fluídos alternativos e ecologicamente viáveis.

Os primeiros fluídos utilizados foram os Blends (HCFC), misturas não azeotrópicas que chegam a ser 95% menos agressivos à camada de ozônio.

Os fluídos frigorígenos possuem índice, de acordo com o seu potencial de destruição da camada de ozônio ODP, que vai de 1 (100%) até 0 (0%).

Os Blends foram desenvolvidos para substituir os clorofluorados nos sistemas de refrigeração já existentes, sendo considerados como os fluídos de transição entre os CFCs e os HCFCs.

Dentre estes, os mais utilizados são:

R-401a	MP39	SUVA <sup>®</sup>	Du Pont	R-12	
R-401b	MP66			R-502	
R-402a	HP80				
R-402b	HP81				
R-408a	FX10	Forane <sup>®</sup>	Elf Atochem	R-502	
R-409a	FX56			R-12	
R-403a	R695	Rhone - Poulenc		R-502	
R-403b	R692				

Tabela 1 – Alguns Blends do mercado.

Alguns Blends necessitam que o óleo mineral MO, normalmente utilizado em sistemas convencionais, seja trocado, visto sua imiscibilidade com os mesmos.

Os processos de troca de fluído, sem mudança de óleo lubrificante, são denominados Drop-in, como no caso da linha Forane da Elf Atochem.

Já o termo Retrofit é reservado para troca de fluído, com a substituição do óleo lubrificante.

Na verdade, o termo Retrofit começou a ser usado no início da década de 70 nos Estados Unidos, referindo-se a alterações em equipamentos ou sistemas de refrigeração e ar condicionado, para melhorar seu desempenho ou forma de operação, proporcionando economia de energia.

Os Blends mais utilizados para substituir o R-12 são o MP39 e o MP66 e necessitam que no processo de Retrofit o óleo mineral (MO) seja trocado por óleo alquilbenzeno (AB) ou Poliol Éster (POE), com os quais são miscíveis. Porém o POE chega a ser cem vezes mais higroscópico que o MO.

O MP39 deve ser utilizado para temperaturas de ebulição até -23 °C, enquanto que o MP66 é indicado para temperaturas inferiores a esta.

Devido aos MP39 e MP66 serem misturas não azeotrópicas, ocorrem no condensador e evaporador, uma pequena variação na temperatura na troca de fase, para uma



mesma pressão, desde a entrada até a saída do trocador, chamada Glide de temperatura e seu valor está na ordem de 5 °C.

O R-134a,  $C_2H_2F_4$  (tetrafluormetano), possui ODP=0 e um Fator de Aquecimento Global Direto (GWP) =0,26, sendo assim, o fluido mundialmente escolhido para substituir o R-12 (ODP=1), pois além de não conter cloro possui propriedades físicas e termodinâmicas semelhante as do R-12.

O uso do R-134a em sistemas de refrigeração projetados inicialmente para R-12, requer, na maioria dos casos, uma correção no dispositivo de expansão.

Pressões e diferenciais de pressão ligeiramente superiores demandam um novo projeto do motor de acionamento em relação ao R-12.

Os compressores projetados para R-12, se usarem o R-134a, terão perda de capacidade pelas diferenças de propriedades, levando a uma falta de rendimento e um aumento no consumo de energia.

Os HFCs, como o R-134a, não são miscíveis com MO ou AB, sendo que os lubrificantes que apresentam melhor solubilidade são os compostos sintéticos com maior polaridade, como os Poli Alquilenos Glicóis (PAG), porém estes são ainda mais higroscópicos que os POE.

Assim, adota-se para os HFCs, os POE, ficando limitados os PAG para os sistemas de condicionamento de ar automotivos.

A quantidade necessária de dessecante nos filtros secadores para o R-134a é cerca de 20 % maior, além dos filtros secadores serem de núcleo colado sem bauxita, tipo XH7 e XH9.

O R-134a deve ser limitado aos sistemas novos, com compressores específicos, devido aos resíduos dos materiais usados no processamento dos sistemas, tais como lubrificantes de estampagem, inibidores de oxidação e produtos de limpeza.

Graxas e resíduos oleosos, derivados do processo de fabricação dos componentes do sistema de refrigeração, possuem baixa solubilidade com o refrigerante ou com o óleo lubrificante, permitindo que estes resíduos se movam pelo sistema, podendo causar entupimento, especialmente no dispositivo de expansão.

Resíduos clorados, oriundos do processo de limpeza dos componentes dos sistemas que já operem com R-12, podem reagir com POE e produzir ácidos os quais causam corrosão nas partes metálicas e deterioração do dessecante e do óleo lubrificante.

Resíduos de óleo mineral diminuem a miscibilidade do R-134a com o POE, podendo causar problemas de acúmulo do lubrificante, no evaporador.