


8. Refrigerantes


8.1. História

- ▶ Pode ser dividida em três períodos:
 - **Século XIX:** uso de compressores acionados por motores elétricos impulsionando as aplicações frigoríficas;
 - Desenvolvimento de refrigerantes da família dos halogenados e introdução ao mercado (década de 20) refrigeração doméstica;
 - **Protocolo de Montreal de 1986:** substituição dos refrigerantes CFCs (Hidrocarbonetos à base de fluor e cloro) devido ao seu efeito sobre a camada de ozônio.

8.1. História

- ▶ Protocolo de Montreal ⇒ Revolução na Indústria Frigorífica
 - ▶ **Nos últimos 25 anos** ⇒ Aparecimento de inúmeros substitutos dos CFCs:
 - Halogenados puros;
 - Misturas binárias;
 - Misturas ternárias;
 - Refrigerantes Naturais (CO₂, GNP) (mais recentemente).
- 

8.1. História

- ▶ **O protocolo de Montreal fez com que:**
 - A amônia (NH₃) fosse adotada em inúmeras instalações industriais;
 - Aparecimento de extensa quantidade de refrigerante alternativos que torna difícil o projetista decidir qual usar (ajuste à instalação);
 - O HFC -134a (R-134a) passou a ser substituto do CFC -12 (R-12).
- 

8.2. Influência dos refrigerantes sobre atmosfera terrestre

- ▶ Destruição da camada de ozônio:
 - ODP (Ozone Depleting Potencial) – Potencial de destruição da camada de ozônio;


- ▶ Índice relativo ao efeito estufa:
 - GWP (Global Warming Potencial)

Tabela 12.1 – Relação de alguns refrigerantes, sua designação, nome e composição química.


Família	Nº	Nome	Composição química	ODP	GWP
Hidrocarbonetos halogenados					
	11	Tricloromonofluoretano	CCl ₃ F (CFC)	1	1
	12	Biclorobifluoretano	CCl ₂ F ₂ (CFC)	1	3,20
	13	Monoclorotrifluoretano	CClF ₃ (CFC)		
	22	Hidrobicloromonofluoretano	CHCl ₂ F (HCFC)	0,05	0,34
	23	Hidrot trifluoretano	CHF ₃ (HFC)	0	N/d
	32	Bihidrobifluoretano	CH ₂ F ₂ (HFC)	0	0,12
	123	Hidrobiclorobifluoretano	C ₂ HCl ₂ F ₃ (HCFC)	0,02	0,02
	125	Hidropentafluoretano	C ₂ H ₂ F ₅ (HFC)	0	0,84
	134a	Bihidrotetrafluoretano	C ₂ H ₂ F ₄ (HFC)	0	0,28
	152a	Tetrahidrobifluoretano	C ₂ H ₄ F ₂ (HFC)	0	0,03
Misturas não azeotrópicas*					
	401A		22/152a/124 (53%/13%/34%)	0,03	0,22
	402A		125/290/22 (60/2/38)	0,02	0,52
	403A		290/22/118 (5/75/20)		
	404A		125/143a/134a (44/52/4)	0	0,94
	407C		32/125/134a (20/40/40)	0	0,38
	409A		22/124/142b (60/25/15)	0,05	0,3
	410A		32/125 (50/50)	0	0,45
Misturas azeotrópicas*					
	500		12/152a (73,8/26,2)		
	502		22/115 (48,8/51,2)	0,22	3,7
	507a		125/143a (50/50)		
Hidrocarbonetos					
	170	Etano	C ₂ H ₆		
	290	Propano	C ₃ H ₈		
	600	Butano	C ₄ H ₁₀		
	600a	Butano normal (isobutano)	C ₄ H ₁₀		
Compostos inorgânicos					
	717	Amônia	NH ₃	0	0
	718	Água	H ₂ O	0	0
	744	Bóxido de carbono (gás carbônico)	CO ₂		

* Na coluna da composição química é indicada a designação dos componentes e, entre parêntesis, a composição da mistura na base massa.

8.3. Características ideais de um refrigerante


- ▶ Ter características termodinâmicas favoráveis;
 - ▶ Ter estabilidade química (não degradar com variação de temperatura e pressão);
 - ▶ Não ser tóxico (os CFCs tem baixo nível de toxicidade);
 - ▶ Não ser inflamável (butano e propano ainda não são largamente empregados por serem inflamáveis);
 - ▶ Ser compatível com o óleo de lubrificação de compressores (HFCs são incompatíveis com óleos comuns de instalações frigoríficas ⇒ introdução de óleos sintéticos);
- 

8.3. Características ideais de um refrigerante

- ▶ Ter grau de compatibilidade com materiais;
 - ▶ Ser de fácil detecção (odor característico que evitará a perda);
 - ▶ Não prejudicar o meio ambiente;
 - ▶ Ter custo razoável e estar disponível comercialmente
 - ▶ Os CFCs satisfazem as necessidades descritas e por isso era tão popular o seu emprego até verificar que alguns têm alto ODP.
- 


8.4. Classificação e Nomenclatura

▶ Os refrigerantes são classificados como:

- Hidrocarbonetos halogenados;
 - Misturas não azeotrópicas de hidrocarbonetos halogenados;
 - Misturas azeotrópicas de hidrocarboneto halogenados;
 - Compostos orgânicos (butano, propano);
 - Compostos inorgânicos (CO₂, NH₃).
- 

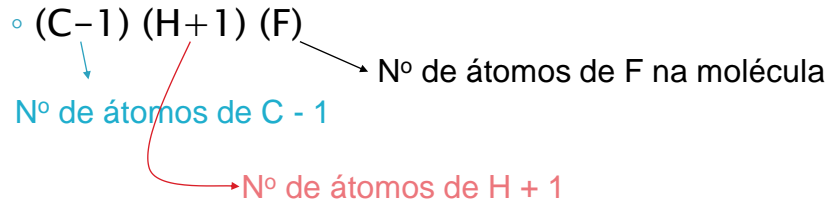
8.4. Classificação e Nomenclatura

▶ Nomenclatura:

- Os refrigerantes são designados por números de acordo com a norma ASHRAE 34-1992 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers).
- 

8.4. Classificação e Nomenclatura

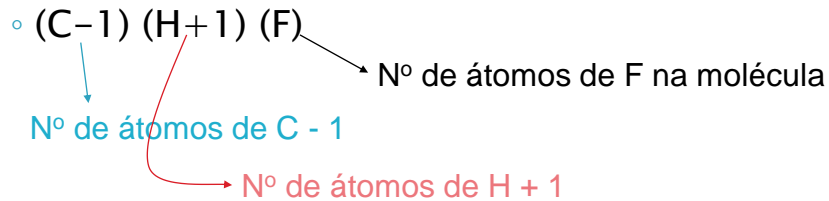
▶ Regra de numeração dos refrigerantes.



- R 12 \Rightarrow CCl₂F₂
– Na Fórmula: (1-1) (0+1) (2) = 012

8.4. Classificação e Nomenclatura

▶ Regra de numeração dos refrigerantes.



- R 134a \Rightarrow C₂H₂F₄
– Na Fórmula: (2-1) (2+1) (4) = 134a
Isômero espacial

8.4. Classificação e Nomenclatura

- ▶ Série 400: misturas não azeotrópicas;
- ▶ Série 500: misturas azeotrópicas;
- ▶ Série 600: compostos orgânicos;
- ▶ Série 700: inorgânicos em ordem crescente com a massa molecular
 - Exemplos:
 - R 717 ⇒ amônia (17 é M da NH₃)
 - R 718 ⇒ água (18 é M da H₂O)
 - R 744 ⇒ CO₂

Tabela 12.1 – Relação de alguns refrigerantes, sua designação, nome e composição química.

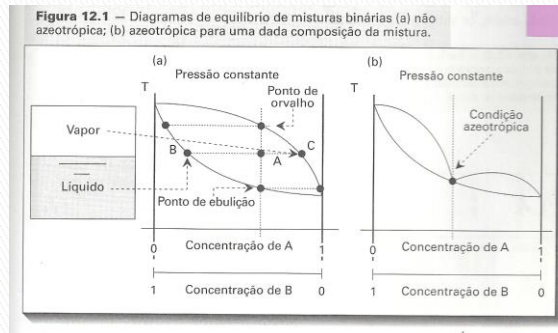
Família	Nº	Nome	Composição química	ODP	GWP
Hidrocarbonetos halogenados					
	11	Tricloromonofluoretano	CCl ₃ F (CFC)	1	1
	12	Biclorobifluoretano	CCl ₂ F ₂ (CFC)	1	3,20
	13	Monoclorotrifluoretano	CClF ₃ (CFC)		
	22	Hidrobicloromonofluoretano	CHCl ₂ F (HCFC)	0,05	0,34
	23	Hidrot trifluoretano	CHF ₃ (HFC)	0	N/d
	32	Bihidrobifluoretano	CH ₂ F ₂ (HFC)	0	0,12
	123	Hidrobiclorobifluoretano	C ₂ HCl ₂ F ₃ (HCFC)	0,02	0,02
	125	Hidropentafluoretano	C ₅ H ₂ F ₈ (HFC)	0	0,84
	134a	Bihidrotetrafluoretano	C ₂ H ₂ F ₄ (HFC)	0	0,28
	152a	Tetrahidrobifluoretano	C ₄ H ₂ F ₂ (HFC)	0	0,03
Misturas não azeotrópicas*					
	401A		22/152a/124 (53%/13%/34%)	0,03	0,22
	402A		125/290/22 (60/2/38)	0,02	0,52
	403A		290/22/118 (5/75/20)		
	404A		125/143a/134a (44/52/4)	0	0,94
	407C		32/125/134a (20/40/40)	0	0,38
	409A		22/124/142b (60/25/15)	0,05	0,3
	410A		32/125 (50/50)	0	0,45
Misturas azeotrópicas*					
	500		12/152a (73,8/26,2)		
	502		22/115 (48,8/51,2)	0,22	3,7
	507a		125/143a (50/50)		
Hidrocarbonetos					
	170	Etano	C ₂ H ₆		
	290	Propano	C ₃ H ₈		
	600	Butano	C ₄ H ₁₀		
	600a	Butano normal (isobutano)	C ₄ H ₁₀		
Compostos inorgânicos					
	717	Amônia	NH ₃	0	0
	718	Água	H ₂ O	0	0
	744	Bóxido de carbono (gás carbônico)	CO ₂		

* Na coluna da composição química é indicada a designação dos componentes e, entre parêntesis, a composição da mistura na base massa.

8.4. Classificação e Nomenclatura

► Misturas azeotrópicas:

- ocorrem para concentrações definidas de uma mistura. Existe uma concentração para uma determinada temperatura onde não há separação das fases



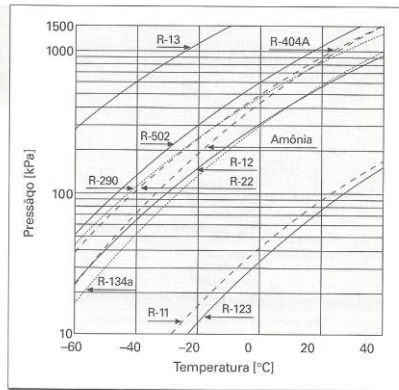
8.5. Propriedades Físicas

- A pressão exercida pelo refrigerante é o fator limitante para sua escolha
 - $\uparrow P$: exigem tubulações e reservatórios com espessuras maiores;
 - $\downarrow P$: refrigerantes com $\downarrow P$ são inadequados para aplicações de reduzidas temperaturas de evaporação pois poderá ocorrer $P < P_{atm}$ em algumas regiões do circuito podendo ocorrer penetração de ar.

8.5. Propriedades Físicas

- ▶ Os refrigerantes R404a, R502 e o R13 tem pressões superiores aos demais:
 - são usados para baixas temperaturas de evaporação
 - O refrigerante R404a foi desenvolvido para substituir o R502 .

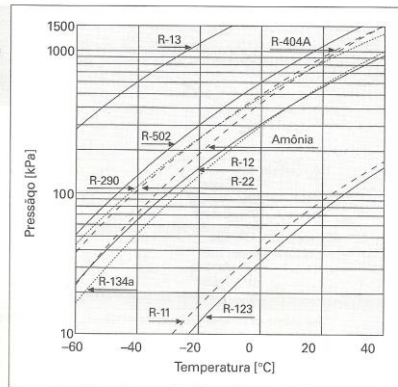
Figura 12.3 – Curvas de pressão de saturação em função da temperatura para alguns refrigerantes da Tabela 12-1



8.5. Propriedades Físicas

- ▶ Os refrigerantes R 12 e R 134a apresentam pressões menores e por isso são usados para temperaturas de evaporação mais elevadas (-20 a 0°C)

Figura 12.3 – Curvas de pressão de saturação em função da temperatura para alguns refrigerantes da Tabela 12-1



8.5. Propriedades Físicas

- ▶ As pressões exercidas pelos refrigerantes estão associadas à temperatura normal de ebulição:

- $\uparrow T_{eb} \Rightarrow \downarrow$ volatilidade tem o refrigerante \Rightarrow exerce menores pressão a uma dada T;

Tabela 12.2 – Algumas propriedades físicas dos refrigerantes da Tabela 12-13.

Refrigerante	Massa molecular	Temperatura crítica [°C]	Pressão crítica [kPa]	Ponto normal de ebulição [°C]	h_v [kJ/kmol] (pressão normal)	Ponto de fusão [°C]
R-11	137,38	198,0	4,406	23,8	24,768	-111
R-12	120,9	112,0	4,113	-29,8	19,982	-158
R-13	104,5	28,80	3,865	-81,4	15,515	-181
R-22	86,48	96,00	4,974	-40,8	20,207	-160
R-23	70,02	25,60	4,833	-62,1	17,039	-155
R-32	52,02	78,40	5,830	-51,7	19,834	-136
R-113	187,39	214,1	3,437	47,6	27,513	-35
R-123	152,9	183,8	3,674	+27,9	26,005	-107
R-125	120,0	66,30	3,631	-48,6	19,276	-103
R-134a	102,3	101,1	4,067	-26,2	22,160	-96,6
R-152a	66,05	113,5	4,492	-25,0	21,039	-117
R-401A*	94,44	108,0	4,604	-33,1	21,457	-
R-402A*	101,6	75,50	4,135	-49,2	19,721	-
R-404A*	97,6	72,15	3,735	-46,55	19,555	-
R-407C*	86,2	86,79	4,697	-43,9	21,486	-
R-409A*	97,4	107,0	4,600	-34,2	21,525	-
R-410A*	72,58	72,13	4,925	-51,54	19,718	-
R-500	98,31	105,5	4,423	-33,5	19,975	-159
R-502	111,6	82,20	4,075	-45,5	19,258	-
R-507A	98,86	70,74	3,714	-47,1	19,408	-
R-170	30,07	32,20	4,891	-88,8	14,645	-183
R-290	44,10	96,70	4,284	-42,1	18,669	-188
R-600	58,13	152,0	3,794	-0,50	22,425	-139
R-600a	58,13	135,0	3,645	-11,7	21,174	-160
R-717	170,3	133,0	11,417	-33,3	23,343	-77,7
R-718	18,02	374,0	22,064	100	40,664	0
R-744	44,01	31,1	7,372	-88,1	17,006	-

* A temperatura de ebulição normal das misturas não azeotrópicas corresponde àquela de formação da primeira bolha de vapor à pressão atmosférica normal ("boiling point").

8.5. Propriedades Físicas

- ▶ As temperaturas de fusão dos refrigerantes são baixas (com exceção da água), não geram preocupações operacionais;
- ▶ As temperaturas de evaporação e condensação determinam o refrigerante a ser utilizado:
 - refrigerantes com baixa temperatura de ebulição devem ser usados para baixa temperatura de evaporação;
 - refrigerantes com alta temperatura de ebulição, devem ser usado para alta temperatura de evaporação;

8.5. Propriedades Físicas

Tabela 12.3 – Características de desempenho relativo ao ciclo básico de compressão a vapor de diversos refrigerantes. Temperaturas de evaporação e condensação respectivamente iguais a -15°C e 30°C .

	R-12	R-134a	R-22	R-404A	R-502	R-717
Pressão de evaporação [kPa]	182,5	164,1	295,6	364,3	348,6	236,3
Pressão de condensação [kPa]	744,6	770,9	1191	1418	1319	1171
Relação entre pressões	4,08	4,70	4,03	3,89	3,78	4,96
Efeito frigorífico [kJ/kg]	116,4	147,4	162,9	113,4	104,4	1102
Vazão de refrigerante [kg/s/kW]	0,0086	0,0068	0,0061	0,0088	0,0096	0,00091
Volume específico do líquido [l/kg]	0,7738	0,8417	0,8519	1,02	0,8385	1,68
Vazão volumétrica de líquido [l/s/kW]	0,0066	0,0057	0,00523	0,0090	0,0080	0,0015
Diâmetro da linha de líquido para 1 kW de refrigeração e perda de carga de 0,02 K/m [mm]	5,19	4,75	4,22	4,73	4,87	2,34
Volume específico do vapor na aspiração do compressor [l/kg]	91,03	119,9	77,62	54	50	508,5
Vazão volumétrica de vapor de aspiração no compressor [l/s/kW]	0,782	0,813	0,477	0,476	0,479	0,461
COP	4,70	4,61	4,66	4,17	4,35	4,75

8.6. Segurança

- ▶ Ao se considerar a segurança no uso de refrigerante aborda-se:
 - a toxicidade;
 - o potencial carcinogênico/mutagênico;
 - a flamabilidade.



8.6. Segurança

- ▶ Norma ASHRAE 34–92 classifica os refrigerantes com relação à toxicidade e inflamabilidade em 2 grupos:
- ▶ 1º Grupo:
 - Classe A: toxicidade não foi identificada;
 - Classe B: evidência de toxicidade.



8.6. Segurança

- ▶ 2º Grupo:
 - Classe 1: não foi observado propagação de chama em ar;
 - Classe 2: pode ser inflamável dependendo da concentração;
 - Classe 3: alta inflamabilidade.

Tabela 12.4— Classificação dos refrigerantes quanto aos padrões de segurança da norma ASHRAE 34-92².

Refrigerante	Classe	Refrigerante	Classe
R-11	A1	R-404A	-
R-12	A1	R-407A	-
R-13	A1	R-410A	-
R-22	A1	R-500	A1
R-23	A1	R-502	A1
R-32	A2	R-507a	A1
R-113	A1	R-170	A3
R-123	B1	R-290	A3
R-125	A1	R-600	A3
R-134a	A1	R-600a	A3
R-152a	A2	R-717	B2
R-401A		R-718	A1
R-402A		R-744	A1

8.6. Segurança

▶ Para amônia

Tabela 12.6— Resposta fisiológica ao vapor de amônia⁹.

Exposição	Quantidade (ppm)
Concentração mínima percebida pelo cheiro	53
Concentração máxima para exposição prolongada	100
Concentração máxima para 1/2 a 1 hora de exposição	300-500
Concentração mínima que provoca irritação na garganta	408
Concentração mínima que provoca irritação nos olhos	698
Concentração mínima que provoca tosse	1.720
Concentração perigosa para 1/2 hora de exposição.	2.500-4.500
Concentração fatal em curto período de exposição	5.000-10.000

8.7. Compatibilidade com Materiais

▶ Metais:

- Os halogenados normalmente podem ser usados para maioria dos metais (aço, ferro fundido, latão, cobre, etc). Não se recomenda magnésio, zinco e ligas de alumínio com mais de 2% de Mg. Cobre, latão e outras ligas de Cu não pode ser usado para amônia;

▶ Elastômeros: (usados para vedação)

- Antes da utilização consulta-se o fornecedor do refrigerante ou óleo para saber qual o indicado;
- Ex. Neoprene: incha na presença de HFCs.

8.7. Compatibilidade com Materiais

▶ Plásticos e Vernizes:

- Quanto mais moléculas de Cl_2 no refrigerante maior será o ataque aos plásticos;
- **Recomenda-se:** consultar o fornecedor ou um teste de compatibilidade com o refrigerante;
- Vernizes usados em enrolamentos de motores elétricos de compressores herméticos e semi-herméticos: é necessário verificar sua compatibilidade com os refrigerantes.

8.8. Interação com o óleo de lubrificação

- ▶ Para qualquer sistema frigorífico o óleo entra em contato com o refrigerante e percorre várias regiões do circuito;
- ▶ O óleo escolhido inadequadamente poderá afetar todo o sistema;
- ▶ Misturas refrigerantes/óleo normalmente é estudado pelos fabricantes de compressores.

8.8. Interação com o óleo de lubrificação

- ▶ **Função do óleo no compressor:**
 - Lubrificação;
 - Resfriamento.
- ▶ **Dois tipos principais:**
 - Minerais
 - Sintéticos



8.8. Interação com o óleo de lubrificação

- ▶ **Sintéticos:**
 - PAG: Glicóis polialcalinos;
 - POE: Esteres poliólicos.
- ▶ **Minerais:**
 - Naftênicos;
 - Parafínicos;
 - Aromáticos.
- ▶ **Semi- sintéticos:** glicóis polialcalinos (alquil benzenos) + minerais naftênicos



8.8. Interação com o óleo de lubrificação

- ▶ **Semi-sintéticos indicados para:**
 - HCFCs;
- ▶ **Sintéticos (POEs e PAGs) indicados para:**
 - HFCs;
 - Alquil benzenos (PAG) indicados para: R22 e R502;
 - São altamente higroscópicos, oxidativos têm difícil manipulação, concentram ↑ quantidade de H₂O quando expostos ao ar ⇒ corrosão, formação de placas em cobre.



8.8. Interação com o óleo de lubrificação

- ▶ **Classificação quanto à miscibilidade com refrigerantes:**
 - Miscíveis: solúveis à qualquer temperatura;
 - Parcialmente miscíveis: miscíveis acima de uma determinada temperatura;
 - Imiscíveis: quando não formam soluções homogêneas.



8.9. Amônia x Refrigerantes Halogenados

AMÔNIA

- ▶ As instalações têm que estar afastada de áreas muito povoadas, escolas, hospitais;
- ▶ Pessoal técnico especializado é necessário;
- ▶ Custo inferior;

HALOGENADOS

- ▶ Custo de 10 a 40 vezes mais que amônia;
- ▶ Em instalações de amônia o óleo não miscível é removido em regiões de baixa velocidade;
- ▶ Em instalações com halogenados o óleo está sempre em contato com o refrigerante líquido.

8.9. Amônia x Refrigerantes Halogenados

- ▶ Pequenas quantidades de H₂O em amônia pode ser tolerada, enquanto que em halogenados pode ocorrer congelamento nas válvulas de expansão.