

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 anos** ⇒ Aparecimento de inúmeros substitutos dos CFCs:
 - Halogenados puros;
 - Misturas binárias;
 - Misturas ternárias;
 - Refrigerantes Naturais (CO₂, GNP) (mais recentemente).

8.1. História



International Institute of Refrigeration
Institut International du Froid

10th IIR Conference on Compressors and Refrigerants



Call for Abstracts Now Open!

Delegates are invited to submit contributions online to the 10th IIR Conference on Compressors and Refrigerants.
The call for abstracts (up to 150 words) ends December 10, 2019.

Submit Your Abstract

8.1. História

- ▶ **O protocolo de Montreal fez com que:**
 - A amônia (NH_3) 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 Potential) – Potencial de destruição da camada de ozônio;
- ▶ **Índice relativo ao efeito estufa:**
 - GWP (Global Warming Potential)

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

Família	Nº	Nome	Composição química	ODP	GWP
Hidrocarbonetos halogenados					
	11	Tricloromonofluórometano	CCl ₃ F (CFC)	1	1
	12	Biclorobifluórometano	CCl ₂ F ₂ (CFC)	1	3,20
	13	Monoclorotrifluórometano	CClF ₃ (CFC)		
	22	Hidrobicloromonofluórometano	CHCl ₂ F (HCFC)	0,05	0,34
	23	Hidrot trifluórometano	CHF ₃ (HFC)	0	N/d
	32	Bihidrobifluórometano	CH ₂ F ₂ (HFC)	0	0,12
	123	Hidrobiclorobifluóretano	C ₂ HCl ₂ F ₃ (HCFC)	0,02	0,02
	125	Hidropentafluóretano	C ₂ HF ₅ (HFC)	0	0,84
	134a	Bihidrotetrafluóretano	C ₂ H ₂ F ₄ (HFC)	0	0,28
	152a	Tetrahidrobifluóretano	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	290/22/218 (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_2H_6		
290	Propano	C_3H_8		
600	Butano	C_4H_{10}		
600a	Butano normal (isobutano)	C_4H_{10}		
Compostos inorgânicos				
717	Amônia	NH_3	0	0
718	Água	H_2O	0	0
744	Bióxido 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.

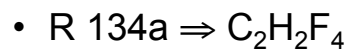
- $(C-1) (H+1) (F)$
 - Nº de átomos de C - 1
 - Nº de átomos de H + 1
 - Nº de átomos de F na molécula

- R 12 \Rightarrow CCl_2F_2
 - Na Fórmula: $(1-1) (0+1) (2) = 012$

8.4. Classificação e Nomenclatura

▶ Regra de numeração dos refrigerantes.

- (C-1) (H+1) (F)
 - Nº de átomos de C - 1
 - Nº de átomos de H + 1
 - Nº de átomos de F na molécula



– Na Fórmula: (2-1) (2+1) (4) = 134a

Isômero espacial

8.4. Classificação e Nomenclatura

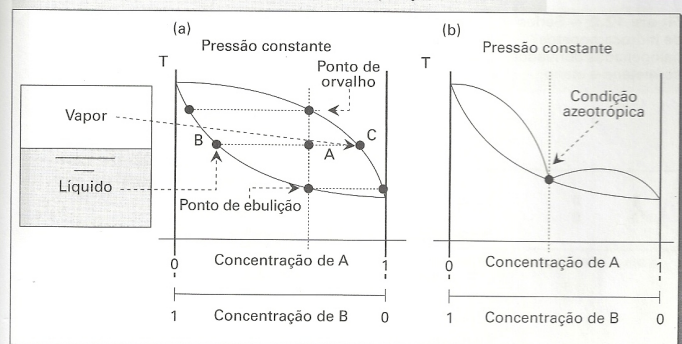
- ▶ Série 400: misturas não azeotrópicas;
- ▶ Série 500: misturas azeotrópicas;
- ▶ Série 600: compostos orgânicos;
- ▶ Série 700: inorgânicos em ordem crescente com a massa molecular
 - Exemplos:
 - R 717 \Rightarrow amônia (17 é M da NH₃)
 - R 718 \Rightarrow água (18 é M da H₂O)
 - R 744 \Rightarrow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

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

Figura 12.1 — Diagramas de equilíbrio de misturas binárias (a) não azeotrópica; (b) azeotrópica para uma dada composição da mistura.



8.5. Propriedades Físicas

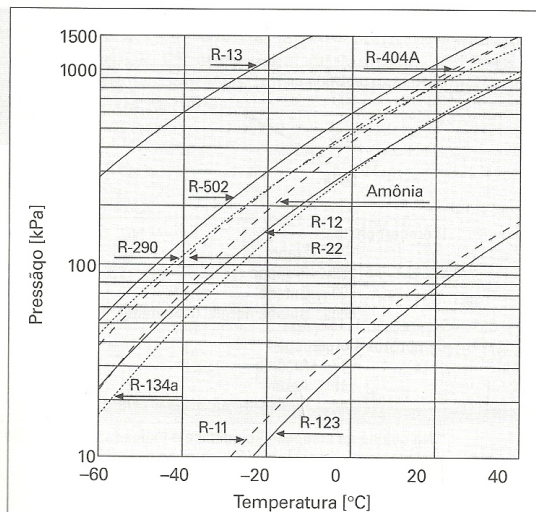
- A pressão exercida pelo refrigerante é o fator limitante para sua escolha
 - ↑ P: exigem tubulações e reservatórios com espessuras maiores;
 - ↓ P: refrigerantes com ↓ P são inadequados para aplicações de reduzidas temperaturas de evaporação pois poderá ocorrer $P < P_{atm}$ em algumas regiões do circuito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

8.5. Propriedades Físicas

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

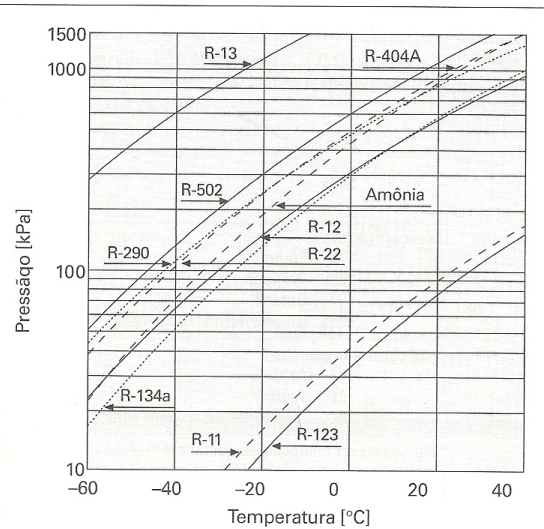


8.5. Propriedades Físicas

- ▶ 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)

8.5. Propriedades Físicas

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_{lv} [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	- 82,1	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	4.597	- 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	99,31	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	17,03	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;

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 inflamabilidade.

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.

8.6. Segurança

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.