

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRO LÍQUIDO-VAPOR, DA DENSIDADE E DA VISCOSIDADE DE MISTURAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE E ISOBUTANO (R-600a)

Moisés A. Marcelino Neto

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 88040-900, Brasil.
moises@polo.ufsc.br

Jader R. Barbosa Jr.

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 88040-900, Brasil.
jrb@polo.ufsc.br

Resumo. O aquecimento global e a destruição da camada de ozônio têm motivado a substituição dos refrigerantes halogenados por fluidos refrigerantes ditos naturais, como o dióxido de carbono (R-744) e o isobutano (R-600a). Apesar da identificação e a caracterização termofísica de lubrificantes para sistemas de refrigeração que operam com refrigerantes naturais terem sido alvo de alguns estudos, ainda existe uma lacuna na literatura no que diz respeito à combinação de refrigerantes naturais e óleos sintéticos (como, por exemplo, os óleos poliol éster, POE). O presente trabalho tem por objetivo determinar experimentalmente propriedades termofísicas (solubilidade, viscosidade e densidade da fase líquida) de misturas de R-600a e um óleo sintético (POE ISO 7) para pressões de 1 a 10 bar e temperaturas de 10 a 60°C. Os dados experimentais são analisados e correlacionados à luz de modelos de coeficiente de atividade para o Equilíbrio Líquido-Vapor e correlações a partir de expansões de Redlich-Kister de primeira ordem para parâmetros em excesso associados ao volume molar e à viscosidade dinâmica.

Palavras chave: mistura óleo-refrigerante, propriedades termofísicas, refrigerantes naturais, modelagem termodinâmica

1. Introdução

A restrição imposta à utilização de substâncias Cloro-Flúor-Carbono (CFC) e Hidro-Flúor-Carbono (HFC) pelos Protocolos de Montreal e Kyoto tem motivado a pesquisa sobre fluidos refrigerantes alternativos e o projeto e dimensionamento de sistemas de refrigeração e componentes (por exemplo, compressores) confiáveis e eficientes para operarem com estes fluidos. Entre os substitutos potenciais dos refrigerantes responsáveis pelo aquecimento global e pela destruição da camada de ozônio estão os refrigerantes ditos naturais, como a amônia (NH₃), o dióxido de carbono (CO₂), a água (H₂O) e um grupo de hidrocarbonetos de cadeia curta (etano, etileno, propano, propileno, butano e isobutano). O isobutano (R-600a), fluido refrigerante já utilizado em algumas aplicações, é um refrigerante atrativo pelo seu Potencial de Depleção de Ozônio (ODP) zero, seu baixo Potencial de Aquecimento Global (GWP), seu baixo custo, e pelo seu desempenho comparável aos dos HFCs (dentre os quais destaca-se o R-134a). No entanto, o R-600a tem o inconveniente de ser inflamável em concentrações de 2 a 10% em volume em ar, o que o impede de ser adotado mais amplamente em alguns países (Vestergaard, 2003).

Em compressores de refrigeração, o fluido refrigerante entra em contato com o óleo lubrificante empregado na lubrificação de suas partes móveis. Com isso, parte do refrigerante é absorvida pelo óleo, formando uma solução líquida de propriedades físicas distintas das dos componentes puros. Devido à grande diferença entre as viscosidades do refrigerante líquido e do óleo puros, o refrigerante dissolvido pode diminuir substancialmente a viscosidade da mistura, podendo comprometer a lubrificação da folga pistão cilindro e a integridade dos mancais. Assim, o conhecimento da viscosidade e do teor de refrigerante dissolvido no óleo a uma dada temperatura é de fundamental importância para a confiabilidade extensão da vida-útil do equipamento.

Devido a fortes assimetrias moleculares, o comportamento das fases de misturas de óleo e refrigerante em equilíbrio é geralmente complexo, exibindo faixas de imiscibilidade e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Neste aspecto, o conhecimento do equilíbrio de fases e do comportamento das propriedades físicas também são importantes na seleção do par óleo-refrigerante para uma dada aplicação. Dependendo dos limites de miscibilidade da mistura, parte do óleo pode, ao migrar do compressor para as regiões de baixa temperatura do sistema, levar à formação de uma fase líquida rica em óleo que contribui para a degradação da transferência de calor no evaporador e acentua os riscos de entupimento do dispositivo de expansão.

O objetivo do presente trabalho é determinar experimentalmente a solubilidade, a viscosidade dinâmica e a densidade da fase líquida de uma mistura de R-600a e óleo lubrificante sintético poliol éster POE ISO 7 para temperaturas entre 10 e 60°C. Uma bancada experimental foi construída especialmente para este fim, de forma a realizar simultaneamente a medição destas três propriedades. Além da caracterização experimental, o presente trabalho apresenta correlações dos dados experimentais com modelos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) baseados na teoria de coeficientes de atividade (Redlich *et al.*, 1952; Heil e Prausnitz, 1966) e os resultados de solubilidade são explorados à luz do desvio do comportamento de solução ideal. Os resultados de densidade e viscosidade são primeiramente

comparados a teorias baseadas no comportamento ideal de soluções e, em seguida, correções para o desvio da idealidade são propostas a partir de expansões de Redlich-Kister de primeira ordem para o volume molar em excesso e para a energia de ativação do escoamento viscoso em excesso (Glasstone et al, 1941; Tabor, 1991).

Devido à sua importância e abrangência, diversos estudos experimentais e teóricos envolvendo equilíbrio de fases e caracterização termofísica de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes podem ser encontrados na literatura. Artigos de revisão foram recentemente publicados por Marsh *et al.* (2002) e Assael *et al.* (2003), de maneira que uma revisão extensa não será repetida aqui. O efeito de um lubrificante POE 68H sobre a pressão de equilíbrio, a densidade do líquido e a viscosidade foi apresentado por Martz e Jacobi (1994) para R-22, R-125, R-134a e R-410A em função da temperatura e da concentração. Os desvios do comportamento de mistura ideal foram interpretados usando coeficientes de atividade e se manifestaram em três caminhos: positivo, negativo e desvio misto com relação à Lei de Raoult. Seis modelos diferentes foram usados para correlacionar os dados experimentais: Wilson, Heil e Prausnitz, NRTL, UNIQUAC, e duas extensões da relação de Wilson propostas por Wang e Chao e Tsuboka e Katayama (Martz e Jacobi, 1994). Uma comparação das previsões de pressão para cada modelo sobre uma ampla faixa de concentrações e temperaturas mostrou que o modelo de Heil e Prausnitz (1966) apresentou o melhor desempenho.

Atualmente, percebe-se uma certa lacuna na literatura no que se refere à pesquisa experimental e teórica para as misturas de R-600a e óleo lubrificante. Spauschus *et al.* (1994) apresentaram dados de solubilidade e de viscosidade para misturas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com R-290 (propano) e R-600a. Verificou-se que ambos os refrigerantes exibiam solubilidade limitada em óleo polialquilenol glicol (PAG) em temperaturas de 30 a 100°C, enquanto a solubilidade em óleo POE era intermediária entre o PAG e os lubrificantes do tipo mineral e alquibenzeno.

2. Materiais e Métodos

2.1. Aparato e Procedimento Experimental

Um aparato experimental (ver Fig. 1) foi desenvolvido para medir a pressão de vapor, a solubilidade, a viscosidade e a densidade de misturas de refrigerantes e óleos lubrificantes. Primeiramente, são colocadas massas de óleo e refrigerante no interior do reservatório de equilíbrio (2), fabricado em alumínio, com diâmetro externo de 115 mm mm, espessura de parede de 12 mm mm e volume interno de aproximadamente 4 l. A temperatura de equilíbrio da mistura é estabelecida por um banho termostático (MQTB Microquímica) (1), que faz circular a água de refrigeração no tanque de acrílico (6), dentro do qual é imerso o reservatório de equilíbrio. A pressão de equilíbrio é, portanto, neste experimento, a variável dependente. Uma bomba de engrenagens (Tuthill, modelo TXS2.6) (5) faz circular a mistura líquida no aparato experimental. A mistura é inicialmente dirigida a um transdutor de vazão em massa do tipo Coriolis (Danfoss, modelo DI 1.5) (4) que registra tanto a vazão como a densidade do fluido. A jusante do transdutor de vazão encontra-se um cilindro oco soldado à parede do tanque no qual é acoplado um viscosímetro (Cambridge Applied Systems, modelo SPL 571) (3). Após circular por esta cavidade e pelo viscosímetro, a mistura retorna ao reservatório de equilíbrio, que está instrumentado com um transdutor de pressão (P) e com termopares (T1,T2,T3) que lêem as temperaturas das fases líquida e vapor. A linha de descarga da bomba de engrenagens possui uma ramificação onde se conecta um cilindro de amostras de 150 ml (7). Neste cilindro é recolhida uma amostra da mistura líquida, com a qual é medida a solubilidade do refrigerante na mistura por meio de uma análise gravimétrica. O aparato experimental é integrado a um condicionador de sinais (8) e um sistema computadorizado de aquisição e tratamento de sinais (9) em ambiente Labview.

Após o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico (evidenciado pela igualdade de temperaturas entre as fases líquida e vapor), são coletados os dados de temperatura, pressão, viscosidade e densidade da fase líquida. Na análise gravimétrica, a amostra coletada é pesada em uma balança de precisão (KNWaagen, modelo KN400). Após a total expansão da massa de refrigerante dissolvido no óleo, m_R , com o auxílio de uma bomba de vácuo (Edwards, modelo 18 CFM), o cilindro é pesado novamente para obtenção da massa de óleo, m_O , e através da Eq. (1) é calculada a solubilidade, ω .

$$\omega = \frac{m_R}{m_R + m_O} \quad (1)$$

A incerteza dos termopares calibrados é $\pm 0,2^\circ\text{C}$, a do transdutor de vazão é $\pm 1\%$ do valor da leitura da densidade, a do viscosímetro é $\pm 1\%$ do fundo escala (0,1cP para fundo de escala de 10 cP), a do transdutor de pressão é $\pm 1\%$ do fundo de escala (0,1 bar para o fundo de escala de 10 bar) e a da balança é $\pm 0,3$ g. Após uma análise de propagação das incertezas, considerando que a incerteza associada à solubilidade é função da incerteza da balança de precisão, concluiu-se que a incerteza na solubilidade para os testes realizados com a mistura de R-600a e óleo POE ISO 7 foi de $\pm 0,7$ g/kg. Testes de repetibilidade confirmaram estes níveis incerteza para a solubilidade.

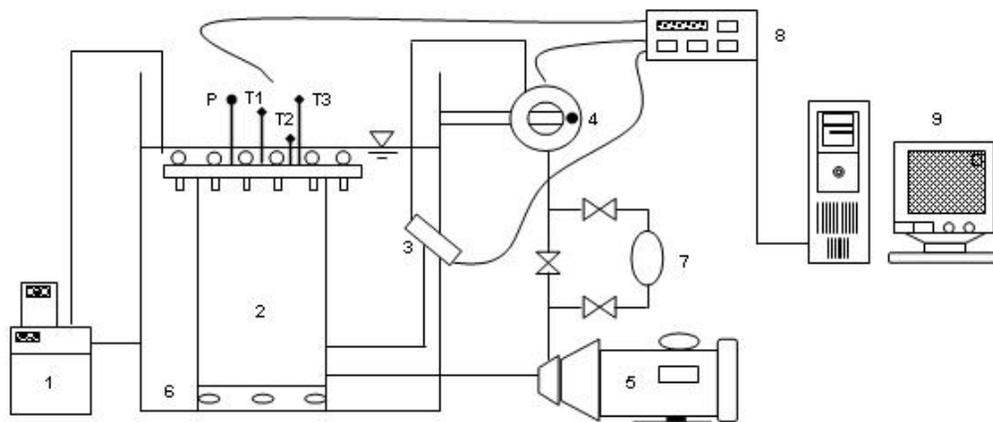


Figura 1. Diagrama da Bancada de Propriedades Termofísicas. (1) Banho termostático; (2) Reservatório de equilíbrio; (3) Viscosímetro; (4) Transdutor de vazão e densidade; (5) Bomba de engrenagens; (6) Tanque de água; (7) Cilindro de amostras; (8) Condicionador de sinais; (9) Sistema de aquisição e tratamento de sinais.

Com o intuito de validar o procedimento experimental, foram realizadas medições de pressão de vapor do refrigerante HFC134a puro e de viscosidade e densidade do óleo poliálcool éster POE ISO 10, para o qual as curvas de viscosidade absoluta e densidade em função da temperatura apresentadas pelo fabricante encontravam-se disponíveis. Os resultados destas comparações são mostrados na Tabela 1. Os dados de pressão de vapor e densidade do R-134a puro foram obtidos do programa *Engineering Equation Solver* (EES) (Klein, 2004). Verificou-se que para temperaturas de 10 a 40°C os erros médios absolutos para a pressão de vapor e para a densidade foram inferiores a 1% e o para a viscosidade foi de aproximadamente 8%.

Tabela 1. Comparação dos valores experimentais com os dados fornecidos pelo fabricante e pelo EES.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)		Densidade (kg/m³)		Viscosidade Absoluta (cP)	
	Experimental	EES	Experimental	Fabricante	Experimental	Fabricante
10	4,10	4,14	968,1	961	33,26	33,95
20	5,64	5,72	950,7	955	22,07	20,85
30	7,66	7,70	944,3	949	14,5	13,44
40	10,13	10,17	949,8	943	10,48	9,62

2.2. Condições Experimentais

Para a mistura de R-600a e óleo POE ISO 7 foram medidas a viscosidade, a densidade e a solubilidade da mistura líquida nas faixas de temperatura de 10 a 65°C e de pressão de 1 a 10 bar. As solubilidades medidas situaram-se entre 0 e 100%. O óleo POE ISO 7 é um óleo sintético de cadeia linear. Sua massa molar é situa-se entre 300 e 500 kg/kmol, sendo o valor exato uma informação sigilosa segundo o seu fabricante.

3. Correlação dos Dados Experimentais

3.1. Equilíbrio Líquido-Vapor

Devido à dificuldade associada à definição de propriedades do ponto crítico para os óleos lubrificantes (cujas pressões de vapor são extremamente baixas), modelos de equilíbrio baseados em equações de estado são menos freqüentemente utilizados do que, por exemplo, modelos de coeficiente de atividade onde geralmente necessita-se apenas da massa molar dos componentes (Martz e Jacobi, 1994). No presente trabalho, o ELV será descrito a partir de modelos de coeficiente de atividade. Desta forma, igualando as fugacidades dos componentes na fase líquida e na fase vapor obtém-se (Elliot *et al.*, 1999),

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat} \Phi_i^{sat} P_e}{\Phi_i P} \quad (2)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i na temperatura da mistura, Φ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente i calculado na temperatura de saturação, Φ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i calculado na temperatura da mistura, Pe é o efeito Poynting que corrige a influência da pressão de vapor sobre a fugacidade da fase líquida e P é a pressão. Como a pressão de vapor do óleo a temperaturas típicas de sistemas de refrigeração é bastante baixa, por conveniência, é suposto que a fração molar de refrigerante na fase vapor é igual a um. Assim, a fração molar de equilíbrio na fase líquida pode ser calculada a partir de,

$$x_i = \frac{\Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat} \Phi_i^{sat} Pe} \quad (3)$$

Para misturas e soluções ideais, por definição, os coeficientes de fugacidade e de atividade e o efeito Poynting são iguais a um (Elliot e Lira, 1999). Neste caso, a Lei de Raoult é recuperada e, para o caso onde a fração molar de óleo no vapor é nula, tem-se,

$$x_i = \frac{P}{P_i^{sat}} \quad (4)$$

Para o caso onde há desvios significativos com relação à idealidade, os coeficientes de atividade na Eq. (3) devem ser determinados. No presente trabalho, como será mostrado a seguir, o desvio com relação ao comportamento ideal não foi demasiadamente grande, de maneira que foram propostas tentativas simples de correção do comportamento do equilíbrio de fases. Na primeira formulação, é proposto um modelo baseado na expansão de Redlich-Kister truncada no primeiro termo, ou seja, com apenas um parâmetro de ajuste (Redlich et al, 1952; Smith et al, 2000). A segunda formulação utiliza o modelo de composição local de Heil e Prausnitz (1966). Nesta formulação, os coeficientes de atividade são calculados com base no princípio de que os componentes da mistura possuem moléculas de tamanhos diferentes, e a interação entre os componentes depende tanto do tamanho de suas moléculas quanto das concentrações (Poling et al., 2000). A expansão de Redlich/Kister truncada no primeiro termo fornece,

$$\ln \gamma_i = Bx_j^2 \quad (5)$$

onde B é o parâmetro de ajuste. A expressão de Heil e Prausnitz (1966) para o coeficiente de atividade é dada por,

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ji}x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ji}}{x_i + \Lambda_{ji}x_j} - \frac{\Lambda_{ij}}{x_j + \Lambda_{ij}x_i} \right) + x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{\Lambda_{ji}}{x_i + \Lambda_{ji}x_j} \right)^2 + \tau_{ij} \frac{\Lambda_{ij}}{(x_j + \Lambda_{ij}x_i)^2} \right] \quad (6)$$

onde o valor do parâmetro de interação Λ_{ij} representa o comportamento da mistura com relação ao de uma solução ideal. Valores positivos e negativos estão associados a desvios positivos e negativos da Lei de Raoult, respectivamente. Os parâmetros de interação são dados por,

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left[(-\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT\right] \quad (7)$$

e v_i é o volume específico molar do componente i .

3.2. Densidade

O volume específico molar em excesso de uma solução é definido por,

$$v_E = v - v_{id} \quad (8)$$

onde v_{id} é o volume específico molar de uma solução ideal dado por,

$$v_{id} = \sum x_i v_i \quad (9)$$

onde v_i é o volume molar do componente i . No presente trabalho, uma expansão de Redlich-Kister truncada no primeiro termo foi utilizada para correlacionar o volume molar em excesso,

$$v_E = C x_i x_j \quad (10)$$

onde C é o parâmetro de ajuste do modelo. A partir da Eq. (8), a densidade da mistura líquida é determinada, resultando em,

$$\rho = M/v \quad (11)$$

onde M é a massa molar da mistura.

3.3. Viscosidade Dinâmica

Partindo da relação clássica de Eyring para a viscosidade dinâmica de uma substância pura (Tabor, 1991), tem-se para uma solução binária,

$$\mu v = N_a h \exp\left[\left(\sum x_i G_i^+ + G^{+e}\right)/RT\right] \quad (12)$$

onde μ é a viscosidade da mistura, N_a é o número de Avogadro, h é a constante de Planck, G_i^+ é a energia de ativação para o escoamento da substância i pura e G^{+e} é a energia de ativação do escoamento viscoso em excesso. Para uma solução ideal, é possível mostrar que,

$$\ln(\mu v) = \sum x_i \ln(\mu_i v_i) \quad (13)$$

Sendo razoável a seguinte aproximação para soluções ideais,

$$\ln(v) \approx \sum x_i \ln(v_i) \quad (14)$$

é possível escrever,

$$\ln(\mu) = \sum x_i \ln(\mu_i) \quad (15)$$

As Eqs. (13) e (15) formam a base para o desenvolvimento de correlações semi-empíricas. A expressão dada pela Eq. (15) é atribuída a Grunberg e Nissan (1949), na qual geralmente é introduzido um parâmetro de ajuste na forma (considerando a solução binária),

$$\ln(\mu) = x_1 \ln(\mu_1) + x_2 \ln(\mu_2) + x_1 x_2 d_{12} \quad (16)$$

Katti e Chaudhri (1964) propuseram o ajuste de um parâmetro na Eq. (13) a fim de incorporar os efeitos de não idealidade,

$$\ln(\mu v) = x_1 \ln(\mu_1 v_1) + x_2 \ln(\mu_2 v_2) + x_1 x_2 \frac{D}{RT} \quad (17)$$

o qual representa um modelo de primeira ordem para a energia de ativação do escoamento viscoso.

3.4. Implementação e Ajuste dos Parâmetros dos Modelos

Os modelos apresentados acima foram implementados no programa *Engineering Equation Solver* (EES) (Klein, 2004), onde modelos para o cálculo de propriedades termodinâmicas do refrigerante puro se encontram disponíveis. Para correlacionar os dados experimentais com os modelos, foi realizado um procedimento de busca do mínimo global da função objetivo de mínimos quadráticos,

$$Ob = \sum_{i=1}^n (\theta_{cal,i} - \theta_{exp,i})^2 \quad (18)$$

onde θ representa a pressão, volume específico molar ou a viscosidade dinâmica. No procedimento de otimização e busca dos valores mínimos das funções objetivo, foram utilizados os algoritmos de busca e otimização disponíveis no EES. Os intervalos de variação dos parâmetros de ajuste para os modelos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Intervalos de variação dos parâmetros de ajuste dos modelos.

Modelo	Parâmetro	Intervalo
Redlich-Kister γ	B	-1 a 1
Heil e Prausnitz γ	$\lambda_{21} - \lambda_{11}, \lambda_{12} - \lambda_{22}$	-10000 a 10000
Redlich-Kister ρ	C	-1000 a 1000
Redlich-Kister μ	D	-100000 a 100000

4. Resultados

4.1. Equilíbrio Líquido-Vapor

A Fig. 2 exibe o comportamento da pressão de ponto de bolha em função da solubilidade e da temperatura obtida aplicando a Lei de Raoult (Eq. 4).

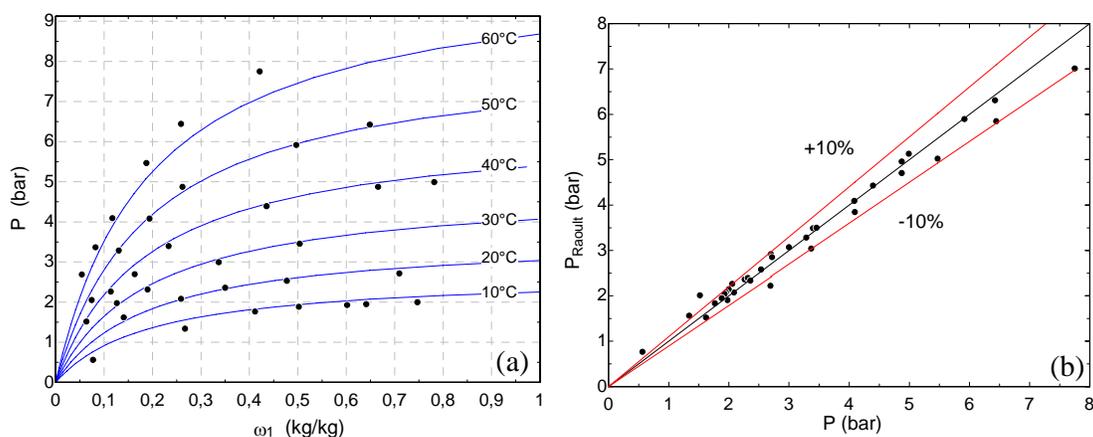


Figura 2. ELV experimental e previsões da Lei de Raoult.

A Fig. 2 mostra que a Lei de Raoult prediz os dados de ELV na faixa de temperaturas indicada com um boa precisão. O erro médio quadrático (RMS), Eq. 19, associado à este modelo é de 0,82 %.

$$RMS = \frac{100}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\theta_{cal,i} - \theta_{exp,i})^2}{\theta_{exp,i}^2}} \quad (19)$$

A esta boa concordância podem ser atribuídas as baixas temperaturas e baixas pressões. É notável a pior concordância para a isoterma de 60°C. Numa tentativa de melhorar a concordância com os dados experimentais foi implementado o modelo de Redlich-Kister de primeira ordem. Os resultados deste modelo são apresentados na Fig. 3.

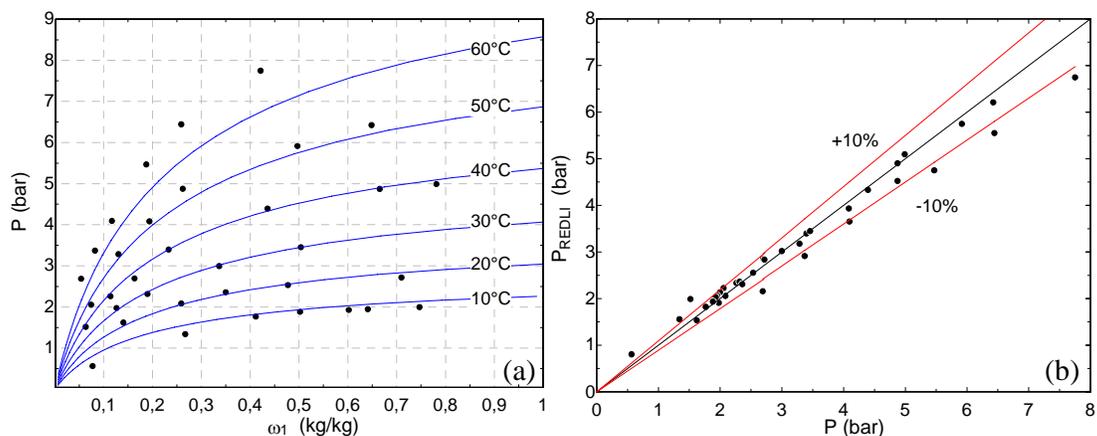


Figura 3. ELV experimental e previsões com o modelo de Redlich-Kister para o coeficiente de atividade.

Com o ajuste do coeficiente B da expansão de Redlich-Kister, observa-se, com uma certa surpresa, que a concordância do modelo frente aos dados experimentais torna-se ligeiramente pior. O erro médio quadrático (RMS) associado à este modelo é de 0,95 % para o valor otimizado de B igual a 0,2293. Após uma análise dos dados e do processo de otimização concluiu-se que a razão para esta aparente discrepância reside na influência dos valores dos coeficientes de fugacidade e do efeito Poynting (Eq. 3), inexistentes na Lei de Raoult, sobre o valor de B que minimiza a função objetivo. Como os coeficientes de fugacidade e o efeito Poynting dependem da temperatura, acredita-se que pequenas variações desta grandeza entre os pontos de uma mesma isoterma (associadas à incerteza experimental) impeçam que o RMS do modelo com a expansão de Redlich-Kister seja menor que o obtido com a Lei de Raoult, mesmo que exista um grau de liberdade a mais no primeiro modelo.

A Fig. 4 apresenta os resultados de ELV obtidos com o modelo de Heil e Prausnitz (1966). O RMS associado ao ajuste deste modelo aos dados experimentais foi de 0,77 %, retratando um melhor desempenho global do modelo de composição local com 2 parâmetros de ajuste ($\lambda_{21} - \lambda_{11} = -3761$, $\lambda_{12} - \lambda_{22} = 4658$). Entretanto observa-se alguns pontos com um desvio maior do que aqueles exibidos nos modelos mais simplificados.

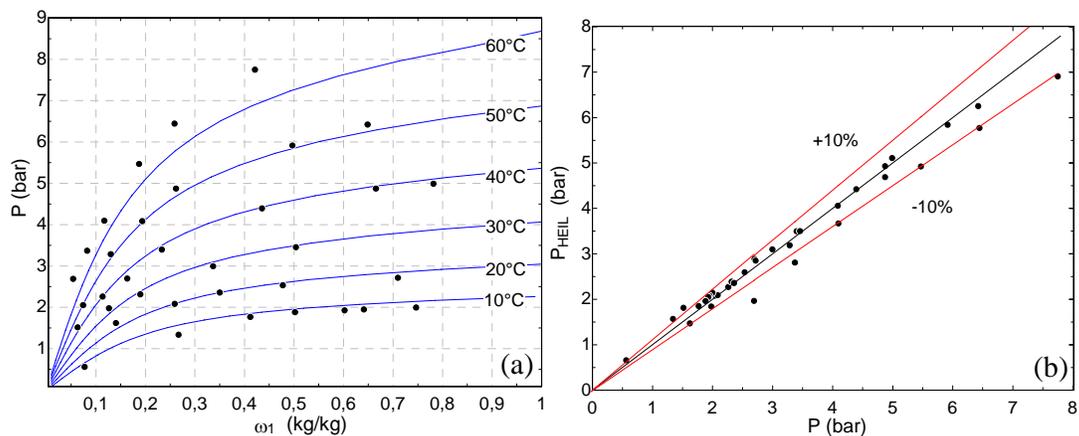


Figura 4. ELV experimental e previsões com o modelo de Heil e Prausnitz (1966).

4.2. Densidade

As Figs. 5.a-c mostram o comportamento da densidade experimental comparada ao modelo ideal (volumes específicos aditivos) em função da temperatura para valores de 60, 50 e 40°C. Observa-se, para todos os casos, um desvio com relação à idealidade no qual o modelo ideal subestima a densidade experimental, caracterizando, portanto, um comportamento predominante de forças de atração molecular (Elliot e Lira, 1999). Apesar do desvio observado, o modelo ideal prediz os dados com um desvio médio absoluto (DMA) de 2,82%. O desvio médio absoluto é definido a partir da seguinte expressão,

$$DMA = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(\theta_{cal,i} - \theta_{exp,i})}{\theta_{exp,i}} \right| \quad (21)$$

As Figs. 6.a-c apresentam resultados do modelo para densidade no qual o desvio da idealidade é considerado com o modelo de Redlich-Kister de primeira ordem (Eq. 10). O valor otimizado da constante C foi de $-0,03236 \text{ m}^3/\text{kmol}$. Como pode ser observado, a corroboração dos dados experimentais é melhorada com a introdução da correção. O DMA do modelo ajustado é de 1,19%. Claramente, uma expansão contendo mais termos poderia se ajustar melhor aos dados experimentais em virtude de um maior número de coeficientes que, certamente, captariam a assimetria do volume molar específico em excesso com relação à fração molar observada ao longo de toda a faixa de temperaturas e ilustrada na Fig. 7 para a isoterma de 40°C. Entretanto, a opção do presente trabalho é manter em um mínimo número de parâmetros de ajuste necessários a uma descrição adequada dos dados experimentais dentro das faixas de incertezas estimadas.

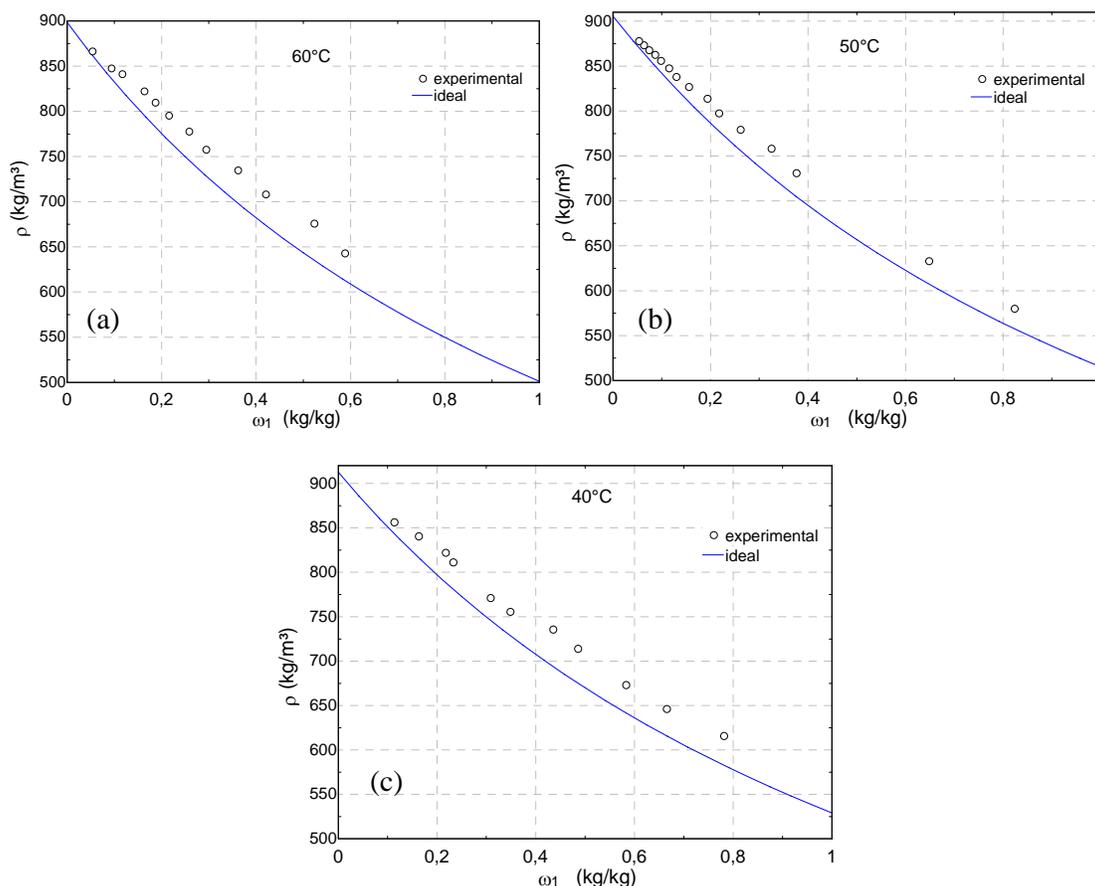


Figura 5. Densidade experimental e previsões com o modelo ideal.

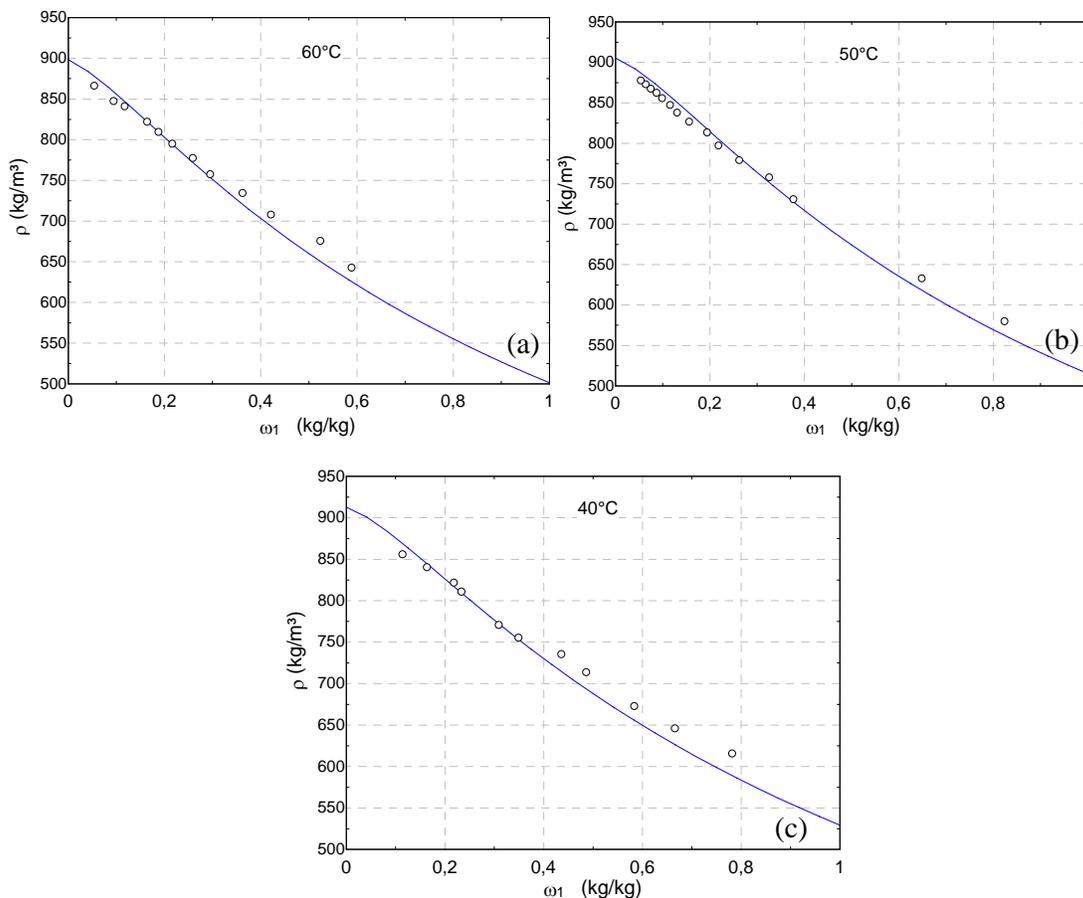


Figura 6. Densidade experimental e previsões do modelo considerando a não idealidade.

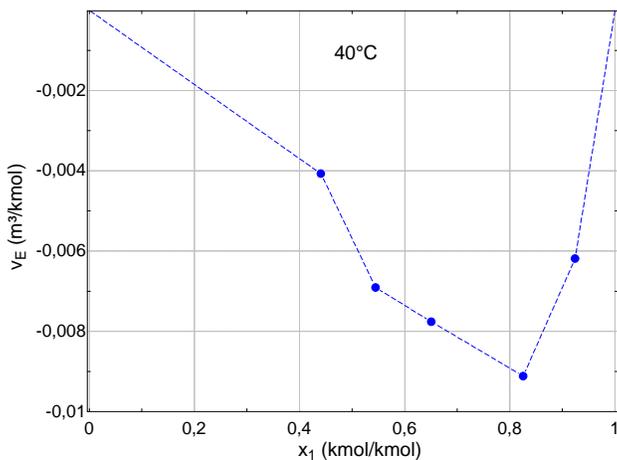


Figura 7. Volume específico molar em excesso a 40°C.

4.3. Viscosidade Dinâmica

Resultados experimentais de viscosidade comparados ao modelo de solução ideal (Eq. 13) são mostrados na Fig. 8.a-c em função da fração molar de refrigerante. Observa-se uma discrepância significativa entre os dados do modelo e os experimentais indicando um forte desvio com relação ao comportamento ideal. Em termos da energia de ativação para o escoamento viscoso em excesso (ver Fig. 9 novamente para a isoterma de 40°C), observa-se um desvio positivo caracterizando uma predominância de interações mais fortes entre moléculas de espécies distintas do que entre

moléculas da mesma espécie (Grunberg e Nissan, 1949). Este comportamento é característico de todas as temperaturas, onde uma assimetria é observada com um pico em frações molares de refrigerante entre 0,6 e 0,7.

Adicionalmente ao modelo ideal (Eq. 13), foram testados também os modelos de Grunberg e Nissan (1949) com e sem o parâmetro de ajuste d_{12} . Os valores do DMA associado a estes modelos foram de 16,50 e 54,74% respectivamente.

As Figs. 10.a-c mostram resultados do modelo para a viscosidade no qual o desvio da idealidade é considerado com o modelo de Redlich-Kister de primeira ordem (Eq. 17). O valor otimizado da constante D foi de 10,646 J/mol. Com a introdução da correção dos efeitos de desvio da idealidade, o DMA foi reduzido para 13%. Os mesmos comentários sobre o ajuste de uma expansão contendo mais termos (caso da densidade) podem ser repetidos para a viscosidade.

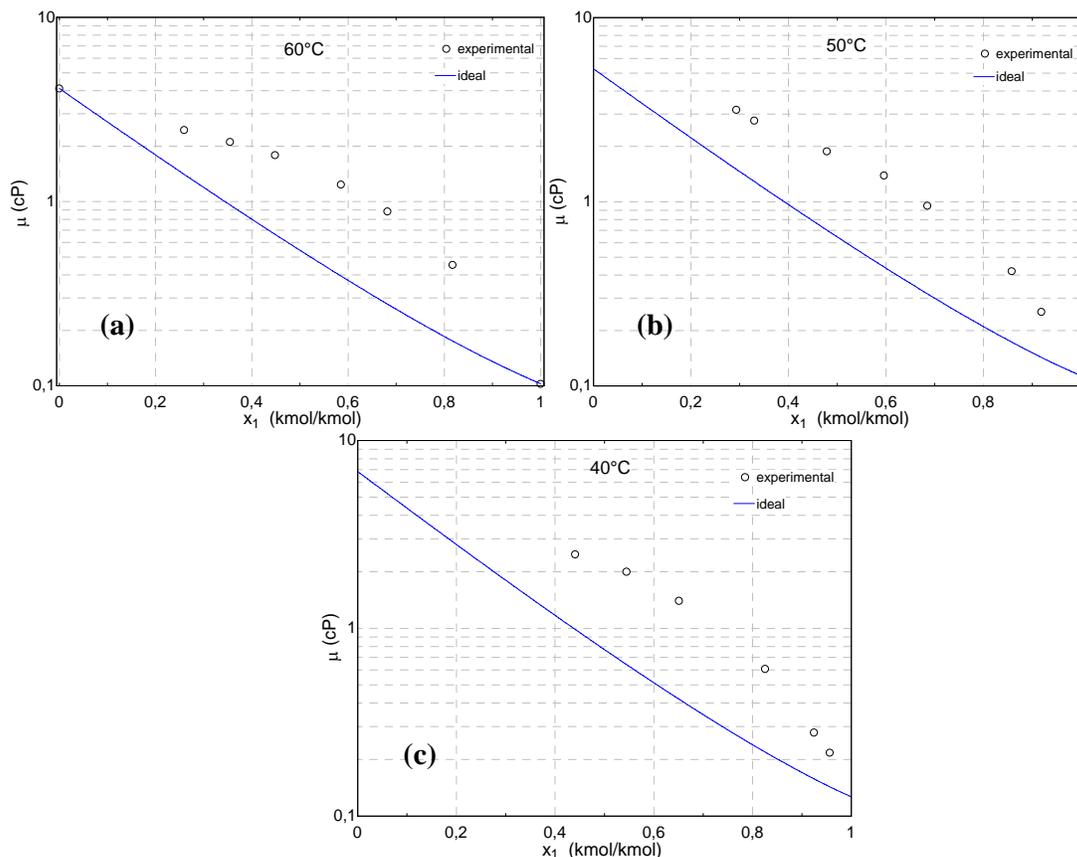


Figura 8. Viscosidade experimental e previsões do modelo ideal.

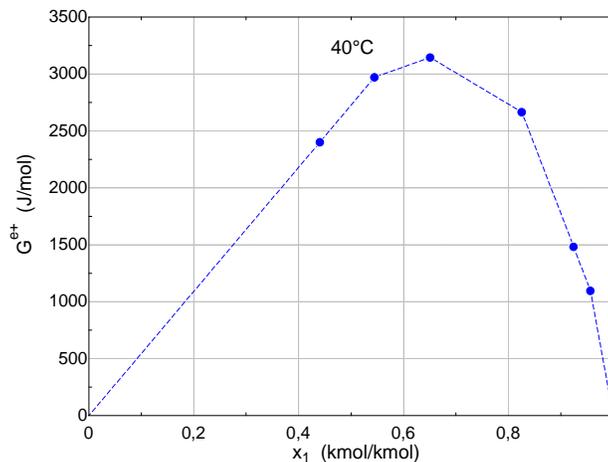


Figura 9. Energia de ativação do escoamento viscoso em excesso a 40°C.

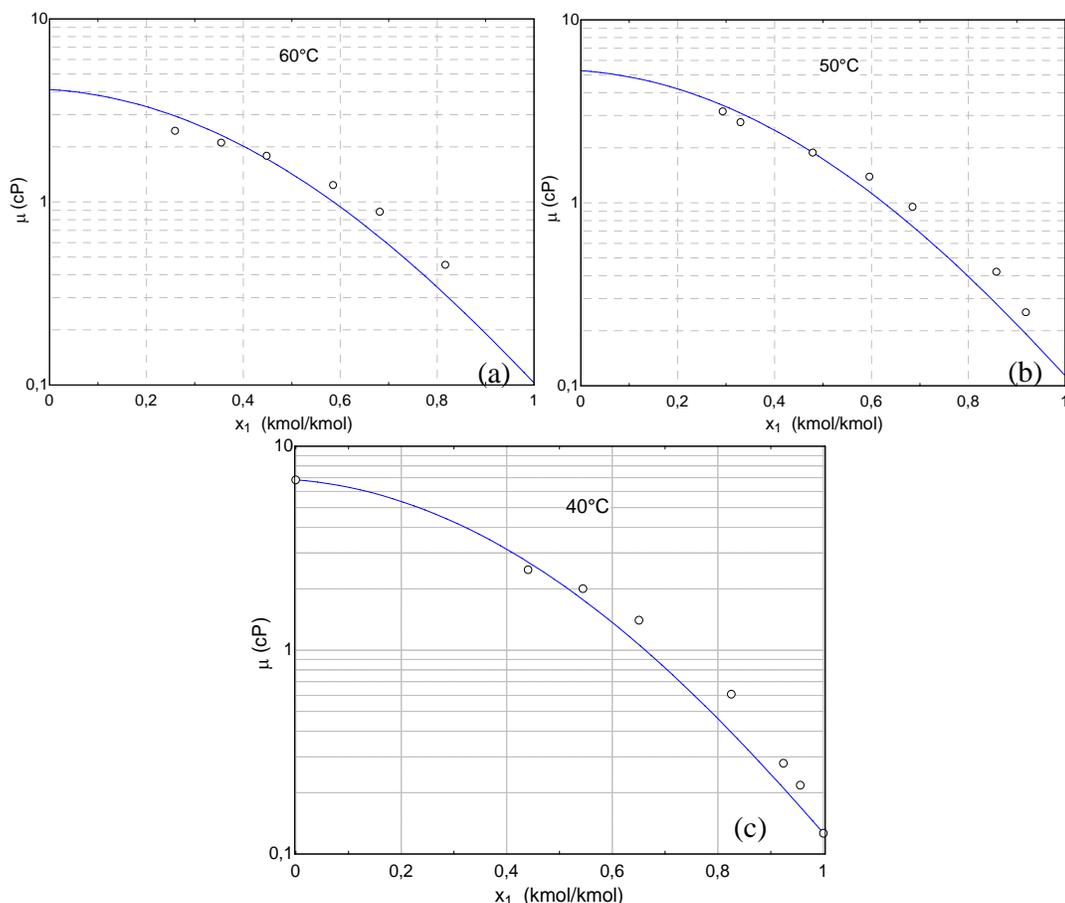


Figura 10. Viscosidade experimental e previsões do modelo considerando a não idealidade.

5. Conclusões

O presente trabalho apresentou dados experimentais de solubilidade, densidade e viscosidade de misturas de fluido refrigerante R-600a (isobutano) e óleo lubrificante (POE ISO 7) em temperaturas de 10 a 60°C. Uma bancada experimental foi especialmente construída para realizar medições das três propriedades de forma simultânea. Modelos termodinâmicos foram ajustados aos dados experimentais e desvios com relação ao comportamento ideal foram observados em todas as propriedades avaliadas.

A solubilidade (ELV) foi correlacionada com o modelo de expansão de Redlich-Kister de primeira ordem (RMS = 0,95%) e com o modelo de Heil e Prausnitz (1966). O desempenho deste último foi melhor em termos de RMS (igual a 0,77%), apesar de exibir um espalhamento dos dados nitidamente maior. As demais propriedades foram correlacionadas com modelos de expansão de Redlich-Kister de primeira ordem em virtude da simplicidade deste modelo. Os desvios da idealidade associados ao volume molar em excesso e à energia de ativação do escoamento viscoso exibiram comportamentos negativo e positivo, respectivamente, sendo tais efeitos muito mais importantes para a viscosidade.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, FINEP e Embraco SA. Os autores agradecem a Rosângela Machado (Embraco SA) pelo fornecimento e auxílio na caracterização das amostras de óleo puro, e a Fabiano Vambommel e Alexandre Pereira pelo apoio técnico.

6. Referências

- Assael, M.J.; Oliveira, C.M.B.P.; Wakeham, W.A.; 2003, "Towards the Viscosity of Refrigerant/Oil Mixtures", Fluid Phase Equilibria 210, 5-19.
 Elliott, J.R.; Lira, C.T.; 1999, "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice Hall PTR, EUA, 660p.

- Grunberg, L.; Nissan, A.H.; 1949, Nature 164, 799-800.
Heil, J.F.; Prausnitz, J.M.; 1966, "Phase Equilibria in Polymer Solutions", A.I.Ch.E. Journal, Vol 12, n° 4.
Katti, P.K.; Chaudry, M.M.; 1964, J. Chem. Eng. Data 9, 442-443
Marsh, K.N.; Kandil, M.E.; 2002, "Review of Thermodynamics Properties of Refrigerants + Lubricant Oils", Fluid Phase Equilibria, Vol. 199, 319-334.
Martz, W.L.; Jacobi A.M.; 1994, "Refrigerant-Oil Mixtures and Local Composition Modeling", Dissertação de Mestrado, *University of Illinois at Urbana-Champaign*.
Redlich, O.; Kister, A.T.; Turnquist, C.E.; 1952, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. n° 2, vol. 48, pp. 49-61.
Spauschus, H.O; Henderso, D.R; Grasshoff, H.D; 1994, "Lubricants for Hydrocarbons Refrigerants", International Conference: New Applications of Natural Working Fluids in Refrigeration and Air-Conditioning.
Tabor, D.; 1991, "Gases, Liquids and Solids and Others States of Matter", Third Edition, Cambridge University Press.
Vestergaard, N.P; 2003, "CO₂ Refrigerant for Industrial Refrigeration", R & D Manager Danfoss Industrial Refrigeration.

EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION OF VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM, DENSITY AND VISCOSITY OF MIXTURES OF LUBRICANT OIL AND ISOBUTANE (R-600a)

Moisés A. Marcelino Neto

Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianopolis, SC, 88040-900, Brazil.
e-mail: moises@polo.ufsc.br

Jader R. Barbosa Jr.

Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianopolis, SC, 88040-900, Brazil.
e-mail: jrb@polo.ufsc.br

Abstract. Global warming and ozone depletion awareness are motivating the research on the so-called natural refrigerants, such as carbon dioxide (R-744) and isobutane (R-600a), as substitutes for HFCs and CFCs. Despite the number of advanced studies already available in the literature dealing with thermophysical properties of natural refrigerants, there is a dearth of specific studies on the combination of R-600a with synthetic oils (such as polyol esters – POEs). In the present work, thermophysical properties (solubility, viscosity and density) of R-600a and a polyol ester oil (POE RL7H) were determined experimentally at pressures and temperatures ranging from 1 to 10 bar and 10 to 60°C, respectively. The experimental data are analysed and correlated in the light of activity coefficient models for ELV and models based on first-order Redlich Kister expansions are proposed for the excess molar volumes and for the excess activation energy for viscous flow.

Key words: oil-refrigerant mixtures, thermophysical properties, natural refrigerants, modelling