



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Luís Gustavo Medeiros De Luca

**Equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluido refrigerante e óleo lubrificante:
R-290 + POE ISO 32 e R-1234yf + POE ISO 68**

Tese de Doutorado

Florianópolis

2025

Luís Gustavo Medeiros De Luca

**Equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluido refrigerante e óleo lubrificante:
R-290 + POE ISO 32 e R-1234yf + POE ISO 68**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, para exame de qualificação ao doutorado.

Orientador: Prof. Jader Riso Barbosa Jr., Ph.D.

Coorientador: Fernando Freitas Czubinski, Dr.

Florianópolis

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

De Luca, Luís Gustavo Medeiros
Equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluido refrigerante e óleo lubrificante: R-290 + POE ISO 32 e R 1234yf + POE ISO 68 / Luís Gustavo Medeiros De Luca ; orientador, Jader Riso Barbosa Jr., coorientador, Fernando Freitas Czubinski, 2025.
129 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Engenharia Mecânica. 3. Propriedades termodinâmicas. 4. Ciclo Rankine Orgânico. I. Barbosa Jr., Jader Riso . II. Czubinski, Fernando Freitas. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

Luís Gustavo Medeiros De Luca

**EQUILÍBRIO DE FASES E DENSIDADE DE MISTURAS DE FLUIDO
REFRIGERANTE E ÓLEO LUBRIFICANTE: R-290 + POE ISO 32 E R-1234YF +
POE ISO 68**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Moisés Alves Marcelino Neto , Dr. Eng. (Relator)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Marcelo Lanza, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Amir Antonio Martins de Oliveira Junior, Ph.D.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Jaime Andrés Lozano Cadena, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de “Doutor em Engenharia Mecânica”.

Prof. Henrique Simas, Dr. Eng.
Coordenador do Programa

Prof. Jader Riso Barbosa Jr., Ph.D.
Orientador

Florianópolis, 2025.

À minha filha, Catarina.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Rafaela, pelo amor, carinho e presença constante em todos os momentos desta jornada.

Aos meus pais, Antônio Carlos e Fátima, e aos meus irmãos, Vitor Hugo e Natália, pelo apoio incondicional, incentivo e confiança.

Ao Prof. Jader Riso Barbosa Jr., pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa, pela confiança depositada em meu trabalho e pela orientação fundamental para meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao Fernando Freitas Czubinski, pela disponibilidade, apoio e valiosos conselhos ao longo do percurso.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Moisés Alves Marcelino Neto, Prof. Marcelo Lanza, Prof. Amir Antonio Martins de Oliveira Junior e Prof. Jaime Andrés Lozano Cadena, pelas valiosas contribuições, sugestões e questionamentos que enriqueceram este trabalho.

Aos colegas do POLO, pelo companheirismo que tornou mais leve o trabalho diário e pelas amizades construídas.

Aos técnicos e colaboradores do laboratório POLO, pelo suporte essencial ao desenvolvimento desta pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina e, em especial, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pelos conhecimentos transmitidos e pelo ambiente de formação acadêmica.

Ao CNPq, CAPES, Embrapii e Petrobrás, pelo suporte financeiro que viabilizou a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Marcos Carangui Vintimila (*in memoriam*), pela amizade sincera, pelas conversas e risadas compartilhadas, que permanecem como lembrança valiosa.

RESUMO

O aumento das restrições regulatórias ao uso de hidrofluorcarbonetos (HFCs) de alto Potencial de Aquecimento Global (GWP) e a busca por alternativas para o aproveitamento de calor de baixa temperatura têm impulsionado a adoção de ciclos Rankine orgânicos (CRO) operando com fluidos de baixo impacto ambiental. Em CROs de pequena escala, que utilizam predominantemente expansores volumétricos lubrificadas, a mistura de fluido refrigerante e óleo lubrificante circula pelos componentes do ciclo, e seu comportamento termodinâmico influencia diretamente a eficiência, a confiabilidade e a modelagem do ciclo. Neste contexto, esta tese investiga experimentalmente e teoricamente o equilíbrio de fases e a densidade de misturas de fluidos refrigerantes de baixo impacto ambiental, 2,3,3,3-tetrafluorpropeno (R-1234yf) e propano (R-290), com óleos lubrificantes de poliéster (POE), visando preencher lacunas na literatura para aplicações em ciclos Rankine orgânicos. Para isso, foi utilizada uma bancada experimental que integra o método sintético visual para medição de pressão de ponto de bolha e um densímetro de tubo vibrante. Para a mistura de R-290 e POE ISO 32, as medições foram realizadas em temperaturas de 283,15 a 343,15 K e frações molares de R-290 de $0,2149 \pm 0,0245$ a $0,8140 \pm 0,0041$. O sistema exibiu miscibilidade completa em toda a faixa, com equilíbrio exclusivamente líquido-vapor. A correlação dos dados com as equações de estado Peng-Robinson (PR), Patel-Teja-Valderrama (PTV) e PC-SAFT mostrou que a PC-SAFT teve o melhor desempenho na previsão da pressão de ponto de bolha, com um desvio absoluto relativo médio (AARD) de 3,27%, enquanto as equações cúbicas apresentaram desvios maiores. Nos cálculos de densidade, a equação de estado PC-SAFT também foi superior, e a aplicação da translação de volume na equação PR melhorou significativamente sua precisão. A mistura de R-1234yf e POE ISO 68 foi analisada entre 288,15 e 348,15 K para frações molares de R-1234yf de $0,2469 \pm 0,0231$ a $0,9500 \pm 0,0039$. Para esta mistura, foi observada uma região de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). As equações de PR e PTV com regras de mistura convencionais não previram a imiscibilidade. No entanto, a combinação da PR com a regra de mistura de Huron-Vidal e o modelo NRTL conseguiu detectar o ELLV e apresentou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio de fases, com um AARD de 1,61%. Para a densidade desta mistura, a PC-SAFT demonstrou a melhor concordância (AARD de 0,75%), seguida pela PR com translação de volume (AARD de 0,85%). Adicionalmente, foram realizadas medições de calor específico para os óleos POE 32 e POE 68. A avaliação sistemática das equações de estado indicou a superioridade da PC-SAFT para correlacionar tanto as pressões de ponto de bolha quanto as densidades, além de prever fenômenos de imiscibilidade. As equações cúbicas, embora limitadas em composições extremas, tiveram seu desempenho aprimorado pela aplicação de translação de volume e regras de mistura avançadas. Para sistemas com alta não-idealidade, o uso de regras de mistura baseadas em modelos de coeficiente de atividade, como a de Huron-Vidal-NRTL, mostrou-se essencial para uma representação precisa do comportamento de fases.

Palavras-chaves: Equilíbrio de fases. Densidade. Equações de estado. Fluidos refrigerantes. Óleo lubrificante. Ciclo Rankine Orgânico.

ABSTRACT

The increasing regulatory restrictions on the use of high Global Warming Potential (GWP) hydrofluorocarbons (HFCs) and the search for alternatives for low-temperature heat recovery have driven the adoption of organic Rankine cycles (ORCs) operating with low environmental impact fluids. In small-scale ORCs, which predominantly use lubricated volumetric expanders, the mixture of refrigerant fluid and lubricating oil circulates through the cycle components, and its thermodynamic behavior directly influences the efficiency, reliability, and modeling of the cycle. In this context, this thesis experimentally and theoretically investigates the phase equilibrium and density of mixtures of low GWP refrigerants, 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234yf) and propane (R-290), with polyolester (POE) lubricating oils, aiming to fill gaps in the literature for applications in organic Rankine cycles. For this purpose, an experimental setup was developed that integrates the synthetic-visual method for bubble-point pressure measurement and a vibrating tube densimeter. For the R-290 and POE ISO 32 mixture, measurements were carried out at temperatures between 283.15 and 343.15 K and R-290 mole fractions ranging from 0.2149 ± 0.0245 to 0.8140 ± 0.0041 . The system exhibited complete miscibility over the entire range, with exclusively liquid-vapor equilibrium. The correlation of the data with the Peng-Robinson (PR), Patel-Teja-Valderrama (PTV), and PC-SAFT equations of state showed that PC-SAFT had the best performance in predicting the bubble point pressure, with a mean absolute relative deviation (AARD) of 3.27%, while the cubic equations showed larger deviations. In the density calculations, PC-SAFT was also superior, and the application of volume translation in the PR equation significantly improved its accuracy. The R-1234yf and POE ISO 68 mixture was analyzed between 288.15 and 348.15 K for R-1234yf mole fractions from 0.2469 ± 0.0231 to 0.9500 ± 0.0039 . For this mixture, liquid-liquid-vapor equilibrium (LLVE) was observed. When applied with conventional mixing rules, both the PR and PTV equations failed to capture the observed immiscibility. However, the combination of the PR with the Huron-Vidal mixing rule and the NRTL model was able to detect the LLVE and showed the best fit to the phase equilibrium data, with an AARD of 1.61%. For the density of this mixture, PC-SAFT showed the best agreement (AARD of 0.75%), followed by PR with volume translation (AARD of 0.85%). The cubic equations, although limited at extreme compositions, showed improved performance by the application of volume translation and advanced mixing rules. For systems with high non-ideality, the use of mixing rules based on activity coefficient models, such as Huron-Vidal-NRTL, proved to be essential for an accurate representation of the phase behavior. **Keywords:** Phase equilibrium. Density. Equations of state. Fluid Refrigerants. Lubricating oil. Organic Rankine Cycle.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comportamento da pressão de ponto de bolha para: (a) mistura completamente miscível e (b) parcialmente miscível. Adaptado de ASHRAE (2014).	30
Figura 2 – Efeito das características químicas de lubrificantes POE sobre as faixas de miscibilidade com o mesmo fluido refrigerante: (a) lubrificantes com diferentes viscosidades, e (b) com a mesma viscosidade ISO VG 68. Adaptado de Barthel et al. (2024)	31
Figura 3 – Temperatura de saturação da mistura de R-245fa e lubrificante POE e fração de R-245fa no líquido em função do título de vapor. Adaptado de Dickes (2020)	32
Figura 4 – Exemplo de formação dos ésteres PEC5 e PEB8.	36
Figura 5 – Densidade experimental de R-1234yf e POE ISO 32 em função da fração molar do R-1234yf. Linhas sólidas: modelo de Redlich-Kister. Adaptado de Morais et al. (2020b).	39
Figura 6 – Equilíbrio de fases para mistura de R-1234yf e POE ISO 55 a 323 K (quadrado), 333 K (círculo) e 343 K (triângulo). Linhas contínua ELV e tracejada ELL. Marcadores sem preenchimento representam medições duvidosas. Adaptado de Brocus et al. (2022).	41
Figura 7 – Ilustração esquemática da célula de equilíbrio de fases.	54
Figura 8 – Densímetro DMA HPM (Anton Paar): (a) interface mPDS5 e módulo de interface, (b) ilustração dos componentes internos.	55
Figura 9 – Bancada de medição de equilíbrio de fases e densidade.	56
Figura 10 – Bancada de medição de equilíbrio de fases e de densidade.	57
Figura 11 – Comportamento da pressão durante a despressurização isotérmica para detecção da transição de fase. O exemplo refere-se à mistura de R-290 e POE 32, a 313 K e fração molar de R-290 igual a 0,6211.	59
Figura 12 – Desvios entre as densidades medidas com o VTD e as calculadas (ρ_{EoS}) com a equação de estado da água (a), e com a do hélio (b).	62
Figura 13 – Desvios entre as densidades medidas com o VTD e as calculadas com as equações de estado do propano e do tolueno	62

Figura 14 – Diferença entre os resultados experimentais e os calculados com a equação de Tamman-Tait.	67
Figura 15 – Comportamento das densidades dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68 em função da temperatura, para as pressões de 0,1 a 5,0 MPa.	83
Figura 16 – Pressões de ponto de bolha experimentais para misturas de R-290 (1) e POE 32 (2) e curvas de pressão de ponto de bolha (linhas sólidas) e de ponto de orvalho (linhas pontilhadas) calculadas com: (a) PR, (b) PTV e (c) PC-SAFT. 85	85
Figura 17 – Desvios entre as pressões experimentais do ponto de bolha para cada fração molar de R-290 e os valores calculados para PR (circulo), PTV (diamante) e PC-SAFT (quadrado).	86
Figura 18 – Densidades experimentais e calculadas para mistura de R-290 e POE 32: (a) PR, (b) PR com volume transladado, (c) PTV e (d) PC-SAFT.	88
Figura 19 – Desvios entre as densidades experimentais para cada fração molar de R-290 e os valores calculados para PR (circulo), PR com translação de volume (triângulo), PTV (diamante) e PC-SAFT (quadrado).	89
Figura 20 – Comparação das pressões de ponto de bolha da mistura de R-290 e POE 32 com óleos lubrificantes POE com diferentes índices de viscosidade: (a) $T = 283,15$ K e (b) $T = 343,15$ K.	90
Figura 21 – Imagens do equilíbrio de fases para a mistura R-1234yf e POE 68: (a) ELL ($x_1=0,8999$; $T = 347,15$; $p = 2,80$ MPa), (b) ($x_1=0,8999$; $T = 347,15$; $p = 2,60$ MPa) e (c) ELLV ($x_1=0,8999$; $T = 303,15$; $p = 1,50$ MPa).	91
Figura 22 – Diagrama de fases da mistura de R-1234yf (1) e POE 68 (2). Curvas de pressão de ponto de bolha (linhas sólidas), ELL (linha tracejada) e de ponto de orvalho (linhas pontilhadas) calculadas com: (a) PR, (b) PTV, (c) PR-HV-NRTL, (d) PC-SAFT com parâmetros de Anoune et al. (2021) e (e) PC-SAFT com parâmetros de Esper et al. (2023). Os marcadores sem preenchimento correspondem a pontos de equilíbrio líquido–líquido–vapor.	92
Figura 23 – Desvios entre as pressões experimentais do ponto de bolha para cada fração molar de R-1234yf e os valores calculados para PR (circulo), PTV (diamante) e PC-SAFT (triângulo)	93
Figura 24 – Densidades experimentais e calculadas para mistura de R-1234yf e POE 68: (a) PR, (b) PR com volume transladado, (c) PTV e (d) PC-SAFT.	94

Figura 25 – Desvios entre as densidades experimentais para cada fração molar de R-1234yf e os valores calculados para PR (circulo), PR com translação de volume (triângulo), PTV (diamante) e PC-SAFT (quadrado).	95
Figura 26 – Comparação das pressões de ponto de bolha da mistura de R-1234yf e POE 68 com óleos lubrificantes POE com diferentes índices de viscosidade: (a) $T = 303,15\text{ K}$, (b) = $333,15\text{ K}$ e (c) $348,15\text{ K}$	97
Figura 27 – Comportamento do calor específico para POE 32 e POE 68 obtido com as equações de estado e correlação de Mermond et al. (1999): (a) POE 32 e (b) POE 68.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 6 – Óleos lubrificantes utilizados em expansores volumétricos de CRO em aplicações de baixa temperatura.	36
Tabela 7 – Trabalhos experimentais sobre equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluidos refrigerantes HC e óleo lubrificante POE.	48
Tabela 8 – Trabalhos experimentais sobre equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluidos refrigerantes HFO e óleo lubrificante POE (Parte 1).	49
Tabela 8 – Trabalhos experimentais sobre equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluidos refrigerantes HFO e óleo lubrificante POE (Parte 2).	50
Tabela 9 – Dados técnicos e pureza da amostra de fluido.	53
Tabela 10 – Parâmetros do modelo de May et al. (2014) para o VTD usado no presente trabalho.	61
Tabela 11 – Fontes de incerteza e equivalentes para pressão de ponto de bolha e densidade.	66
Tabela 12 – Comparação das medições de pressão de ponto de bolha da mistura de CO ₂ e R-1234yf com dados de Juntarachat et al. (2014) e Arami-Niya et al. (2020).	66
Tabela 13 – Parâmetros do ajuste linear dos dados experimentais de densidade e coeficiente de determinação (R^2) para os óleos lubrificantes POEs.	82
Tabela 14 – Parâmetros das equações de estado PR, PTV e PC-SAFT para os fluidos R-290 e POE32.	84
Tabela 15 – Resumo dos resultados das equações de estado para mistura de R-290 e POE 32.	88
Tabela 16 – Parâmetros das equações de estado PR, PTV e PC-SAFT para os fluidos R-1234yf e POE68.	90
Tabela 17 – Resumo dos resultados das equações de estado nos cálculos de equilíbrio de fases e densidade da mistura de R-1234yf e POE 68.	96
Tabela 18 – Desvios médios absolutos relativos (AARD) e médios absolutos (MARD) para pressão e densidade de duas misturas.	99
Tabela 19 – Desvios médios absolutos relativos (AARD) e médios absolutos (MARD) para pressão de ponto de bolha e densidade.	100
Tabela 20 – Parâmetros da correlação para c_p^0 para as equações PR e PC-SAFT.	101

Tabela 21 – Desvios médios absolutos relativos (AARD) entre os valores calculados e os dados experimentais de calor específico para cada equação.	102
Tabela A.1 – Densidades experimentais dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68.	117
Tabela A.2 – Pressões de ponto de bolha para a mistura de R-290 (1) e POE 32 (2).	118
Tabela A.3 – Densidades experimentais para a mistura de R-290 (1) e POE 32 (2).	119
Tabela A.3 – Densidades experimentais para a mistura de R-290 (1) e POE 32 (2) (continuação).	120
Tabela A.4 – Pressões de ponto de bolha experimentais para a mistura de R-1234yf (1) e POE 68 (2).	121
Tabela A.5 – Dados experimentais de densidade para a mistura de R1234yf e POE 68.	122
Tabela A.5 – Dados experimentais de densidade para a mistura de R1234yf e POE 68 (continuação).	123
Tabela B.1 – Propriedades físico-químicas dos óleos Emkarate RL 32H e RL 68H.	125

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS ROMANOS

a	Parâmetro de atração da equação de estado	Pa m ⁶ mol ⁻²
a_c	Parâmetro de atração crítico	Pa m ⁶ mol ⁻²
A	Parâmetro de calibração do densímetro	kg m ⁻³ μs ⁻²
b	Parâmetro de repulsão (co-volume)	m ³ mol ⁻¹
B	Parâmetro de calibração do densímetro	kg m ⁻³
c	Parâmetro de translação de volume	m ³ mol ⁻¹
c_p	Calor específico à pressão constante	J g ⁻¹ K ⁻¹
$C_{p,c}$	Calor específico à pressão constante do fluido de calibração	J g ⁻¹ K ⁻¹
E^x	Energia de ativação em excesso	J/mol
f	Frequência de ressonância	Hz
g^E	Energia livre de Gibbs molar em excesso	J/mol
k_{ij}	Parâmetro de interação binária	—
m	Número de segmentos da cadeia (PC-SAFT)	—
m_c	Massa do fluido de calibração	g
m_s	Massa da amostra	g
M_w	Massa molar	g mol ⁻¹
n	Número de mols	mol
p	Pressão	MPa
p_c	Pressão crítica	MPa
Q_b	Fluxo de calor medido na série em branco	mW
Q_c	Fluxo de calor medido na série com fluido de calibração	mW
Q_s	Fluxo de calor medido na série com a amostra	mW
R	Constante universal dos gases	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatura	K
T_c	Temperatura crítica	K
T_r	Temperatura reduzida	—
u	Incerteza padrão	—

U	Incerteza expandida	—
v	Volume molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V	Volume	m^3
V_c	Volume crítico	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
x	Fração molar na fase líquida	—
Z_c	Fator de compressibilidade crítico	—

SÍMBOLOS GREGOS

α	Função alfa da equação de estado	—
α_{ij}	Parâmetro de não-aleatoriedade (NRTL)	—
β	Coefficiente de expansão térmica	K^{-1}
Δ	Diferença, desvio	—
ΔT	Incremento de temperatura aplicado no experimento	K
ε	Parâmetro de energia de interação (PC-SAFT)	J
ρ	Densidade	kg m^{-3}
σ	Diâmetro do segmento (PC-SAFT)	Å
τ	Período de oscilação do densímetro	μs
τ_{ij}	Parâmetro de energia (NRTL)	—
ω	Fator acêntrico	—

ABREVIACÕES

AARD	Desvio absoluto relativo médio
CRO	Ciclo Rankine Orgânico
DiPE	Di-pentaeritritol
ECA	<i>Evolutionary Centers Algorithm</i>
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EoS	Equação de estado
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

GWP	Potencial de Aquecimento Global
HC	Hidrocarboneto
HFC	Hidrofluorcarboneto
HFO	Hidrofluorolefina
HV	Huron-Vidal
HVOS	Huron-Vidal-Orbey-Sandler
MARD	Desvio absoluto relativo máximo
NPG	Neopentil glicol
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>
PAG	Polialquileno glicol
PC-SAFT	<i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>
PEC	Pentaeritritol éster
POE	Polioléster
PR	Peng-Robinson
PTV	Patel-Teja-Valderrama
PVE	Polivinil éter
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TCSS	Temperatura crítica superior de solução
TMP	Trimetilopropano
VTD	Densímetro de tubo oscilatório

SUBÍNDICES

<i>c</i>	Crítico
<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental
<i>i, j</i>	Componente i, j
<i>m</i>	Mistura
<i>r</i>	Reduzido
<i>ref</i>	Referência
<i>sat</i>	Saturação

- 1 Fluido refrigerante
- 2 Óleo lubricante

SOBRESCRITOS

- E* Excesso
- o* Fluido puro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 CICLO RANKINE ORGÂNICO DE PEQUENA ESCALA E FLUIDOS DE TRABA- LHO DE BAIXO IMPACTO AMBIENTAL	27
1.2 MISTURA DE FLUIDO REFRIGERANTE E ÓLEO LUBRIFICANTE	29
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE	33
2 REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES DE EXPANSORES VOLUMÉTRICOS	35
2.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES POE . . .	37
2.3 MISTURAS DE FLUIDOS REFRIGERANTES HIDROFLUOROLEFINAS E ÓLEOS LUBRIFICANTES	38
2.4 MISTURAS DE FLUIDOS REFRIGERANTES HIDROCARBONETOS E ÓLEOS LUBRIFICANTES	43
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE ENTRADA DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA ÓLEOS LUBRIFICANTE POE	46
2.6 SÍNTESE DA REVISÃO DA LITERATURA	47
2.7 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	50
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	53
3.1 MATERIAIS	53
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	53
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
3.4 CALIBRAÇÃO DO VTD	60
3.5 ANÁLISE DE INCERTEZAS DAS MEDIÇÕES	62

3.6	VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	66
4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	69
4.1	EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	69
4.2	EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT	72
4.3	REGRAS DE MISTURA	75
4.4	ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS E CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	DENSIDADE DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES POE 32 E 68	81
5.2	EQUILÍBRIO DE FASES E DENSIDADE PARA A MISTURA DE R-290 E POE 32	84
5.2.1	Equilíbrio de fases	84
5.2.2	Densidade	87
5.2.3	Comparação dos resultados de pressão de ponto de bolha com dados da lite- ratura	89
5.3	EQUILÍBRIO DE FASES E DENSIDADE PARA A MISTURA DE R-1234YF E POE 68	90
5.3.1	Equilíbrio de fases	90
5.3.2	Densidade	94
5.3.3	Comparação com dados da literatura	96
5.4	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS EQUAÇÕES DE ESTADO EM RE- LAÇÃO A OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES .	98
5.5	CALOR ESPECÍFICO DOS ÓLEOS POE 32 E POE 68	99
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
6.1	CONCLUSÕES	103

6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	107
APÊNDICE A–DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E EQUILÍBRIO DE FASES	117
APÊNDICE B–PROPRIEDADES BÁSICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES POE	125
APÊNDICE C–MEDIÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO A PRESSÃO CONSTANTE DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES POE	127

1 INTRODUÇÃO

1.1 CICLO RANKINE ORGÂNICO DE PEQUENA ESCALA E FLUIDOS DE TRABALHO DE BAIXO IMPACTO AMBIENTAL

O aumento das emissões de dióxido de carbono (CO_2) nas últimas décadas, impulsionado sobretudo pelo uso intensivo de combustíveis fósseis, tem estimulado a busca por fontes alternativas de energia. Entre essas fontes, destacam-se a energia heliotérmica, geotérmica, térmica oceânica e, principalmente, o calor residual gerado por processos industriais. Embora essas fontes sejam relativamente abundantes, as temperaturas em que o calor é disponibilizado são consideradas baixas¹ para conversão eficiente em trabalho mecânico utilizando tecnologias tradicionais, como o ciclo Rankine a vapor e os ciclos a gás.

Diante das limitações técnicas dos ciclos a vapor convencionais, tecnologias alternativas têm sido propostas com o objetivo de explorar eficientemente fontes térmicas a baixas temperaturas, destacando-se entre elas os ciclos Kalina, Rankine supercrítico e o Rankine Orgânico (CRO). Contudo, entre essas opções, o CRO tem se consolidado como uma das alternativas mais viáveis e promissoras, principalmente em virtude de sua relativa simplicidade operacional (ASTOLFI et al., 2017). De forma análoga ao ciclo a vapor convencional, o CRO gera trabalho a partir da expansão de um fluido de trabalho em um expensor, que é em seguida condensado, bombeado para a linha de alta pressão e, para fechar o ciclo, evaporado ao receber calor da fonte térmica. A principal diferença em relação ao ciclo convencional é na escolha do fluido de trabalho, isto é, no lugar de água, utiliza-se um fluido orgânico com temperatura de ebulição mais baixa, o que permite operação em condições desfavoráveis para um ciclo a vapor d'água. Os fluidos orgânicos usados em CROs incluem fluidos refrigerantes, álcoois e siloxanos.

A ampla gama de fluidos orgânicos viáveis como fluido de trabalho faz do CRO uma tecnologia versátil, possibilitando sua adaptação a diferentes aplicações de aproveitamento de energia térmica. A seleção do fluido de trabalho ideal mais apropriado para cada caso, no entanto, é um desafio complexo no qual se tenta estabelecer um balanço entre o desempenho do ciclo e fatores como condições de temperatura da fonte de calor, custo e disponibilidade do fluido. Como exemplo prático, a temperatura crítica do fluido orgânico deve ser próxima da

¹ Deve-se ressaltar que não há critérios estabelecidos na literatura para classificar uma aplicação em baixa, média e alta temperatura. Neste trabalho, refere-se às aplicações de baixa temperatura os sistemas em que a temperatura da fonte de calor está abaixo de 250 °C.

temperatura da fonte de calor para que o desempenho do ciclo seja otimizado. Isso ocorre porque a proximidade entre a temperatura crítica do fluido e a temperatura da fonte favorece o acoplamento térmico no evaporador, reduzindo as irreversibilidades associadas à diferença média de temperatura entre as correntes quente e fria. Nestas condições, a transferência de calor é maximizada, permitindo que o ciclo opere com maior temperatura de evaporação e, consequentemente, com maior eficiência termodinâmica. Além disso, quando a distância entre essas temperaturas é adequada, obtém-se um equilíbrio entre alta eficiência do ciclo e elevado aproveitamento da energia disponível na fonte térmica. (SALEH et al., 2007; WANG et al., 2013; VIVIAN et al., 2015; YU et al., 2016; XU et al., 2019; MONDEJAR; HAGLIND, 2020). Esta é uma das razões pelas quais tradicionalmente os fluidos refrigerantes têm sido usados em CROs, principalmente em sistemas de recuperação de calor de baixa temperatura, dada sua baixa temperatura crítica em comparação a fluidos como os siloxanos, por exemplo, mais adequados para faixas de temperatura mais elevadas (COLONNA et al., 2015; QUOILIN et al., 2013).

Atualmente, os sistemas baseados CROs voltados à recuperação de calor de baixa temperatura operam predominantemente com fluidos refrigerantes da classe dos hidrofluorocarbonetos (HFCs), principalmente os fluidos R-245fa e R-134a (WHITE; SAYMA, 2020). No entanto, a partir da entrada em vigor da Emenda de Kigali e de regulamentações regionais como o “F-gas”² na União Europeia, e o Significant New Alternatives Program³ nos EUA a produção e o consumo de HFCs vêm sendo progressivamente limitados devido aos seus altos valores de Potencial de Aquecimento Global (GWP⁴), o que tem afetado diretamente seu uso em sistemas de refrigeração e em CROs (MCLINDEN; HUBER, 2020; EYERER et al., 2016). Essa transição regulatória impulsiona a pesquisa por fluidos alternativos que tenham propriedades termodinâmicas similares a estes HFCs, e que combinem custo competitivo, segurança operacional e baixo impacto ambiental. Dentre essas alternativas, destacam-se duas classes principais de fluidos refrigerantes: os hidrocarbonetos (HCs), que oferecem bom desempenho e baixo custo, ainda que apresentem alta inflamabilidade como desvantagem; e as hidrofluorolefinas (HFOs), que foram desenvolvidas especificamente para terem baixo GWP e possuem propriedades similares às dos HFCs, permitindo a substituição direta (*drop-in*) do HFC em alguns casos, sem alterações adicionais nos componentes do ciclo (VIVIAN et al., 2015; EYERER et al., 2019b).

² Regulamento (CE) N.º 842/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 17 de Maio de 2006 relativo a determinados gases fluorados com efeito de estufa. Disponível para consulta em: <https://eur-lex.europa.eu/>

³ Environmental Protection Agency Significant New Alternatives Policy (SNAP): SNAP Regulations. Disponível para consulta em: <https://www.epa.gov/snap/snap-regulations>

⁴ Do inglês Global Warming Potential. Utilizado em políticas ambientais para quantificar o efeito de aquecimento global de uma substância em relação ao CO₂ ao longo de um “horizonte de tempo”.

1.2 MISTURA DE FLUIDO REFRIGERANTE E ÓLEO LUBRIFICANTE

Em sistemas de CRO de pequena aplicados a recuperação de calor a baixa temperatura, tipicamente com potência inferior a 50 kWe, utilizam-se expansores volumétricos por sua maior viabilidade econômica e operacional em comparação às turbinas. Embora alguns modelos de expensor operem sem a necessidade de lubrificação, a grande maioria dos equipamentos é lubrificada para reduzir o atrito, melhorar a vedação e, conseqüentemente, aumentar sua eficiência volumétrica. Durante a operação do CRO, uma fração do óleo lubrificante do expensor é liberada pelo expensor junto com o fluido refrigerante, ou seja, na prática, o fluido que percorre os componentes do ciclo é uma mistura de fluido refrigerante e óleo lubrificante, submetida a condições diversas de temperatura e pressão. Nesse sentido, a seleção adequada do óleo lubrificante ou do fluido refrigerante envolve conhecimento prévio de informações sobre o equilíbrio termodinâmico da mistura nas faixas de temperatura e pressão do ciclo, entre as quais, a massa de refrigerante solubilizada na mistura líquida e, ainda, se essa mistura é uma única fase homogênea.

A relação da composição da mistura com a temperatura e pressão, geralmente é apresentada em gráficos como aquele ilustrado na Figura 1.a, que apresenta o comportamento típico da pressão de ponto de bolha em função da fração de refrigerante em equilíbrio termodinâmico (ou a solubilidade), para diferentes condições de temperaturas. Considerando que o sistema é formado por dois componentes (fluido refrigerante e óleo lubrificante⁵) e duas fases (líquida e vapor), de acordo com a regra de fases de Gibbs, o estado deste sistema pode ser definido por dois graus de liberdade. No exemplo mostrado no gráfico, em um estado de equilíbrio termodinâmico (E_1), a pressão de ponto de bolha (p_1) pode ser conhecida se forem especificadas a fração de refrigerante na fase líquida (x_1) e a temperatura (T_1). Se a temperatura do sistema aumenta para T_2 , parte do componente 1 evapora e o equilíbrio se desloca para E_2 . De forma análoga, pode-se conhecer a nova composição (x_2), caso sejam especificadas a pressão de ponto de bolha (p_2) e a temperatura (T_2). As pressões de ponto de bolha da mistura são sempre menores que as pressões de saturação do fluido refrigerante puro (p_1^o e p_2^o) nas mesmas temperaturas.

Por sua vez, a formação de uma única fase líquida homogênea ou a separação em duas ou mais fases distintas quando o fluido refrigerante e o lubrificante são misturados definem a miscibilidade da mistura. O comportamento apresentado no gráfico da Figura 1.a é típico de

⁵ Embora um óleo lubrificante comercial contenha vários aditivos para modificação de seu desempenho, o que torna sua estrutura molecular e composição difícil de definir, é comum que o lubrificante seja tratado como um fluido puro

uma mistura completamente miscível, ou seja, aquela que mantém uma única fase líquida para qualquer composição e condição de temperatura e pressão. No entanto, diversas misturas apresentam miscibilidade parcial, em que a mistura é homogênea apenas em determinadas faixas de temperatura, pressão e composição. A Figura 1.b representa uma mistura parcialmente miscível, com três regiões: uma rica em refrigerante (à esquerda), uma central com duas fases líquidas coexistentes, e uma rica em lubrificante (à direita), sendo a fronteira entre essas regiões definida pela curva de miscibilidade (linha ABC) abaixo da temperatura crítica superior de solução (TCSS). Na região de miscibilidade parcial, a mistura líquida se separa em duas fases de composições diferentes (x'_1 e x'_2), coexistindo sob uma mesma pressão, ligeiramente inferior à de saturação do refrigerante puro.

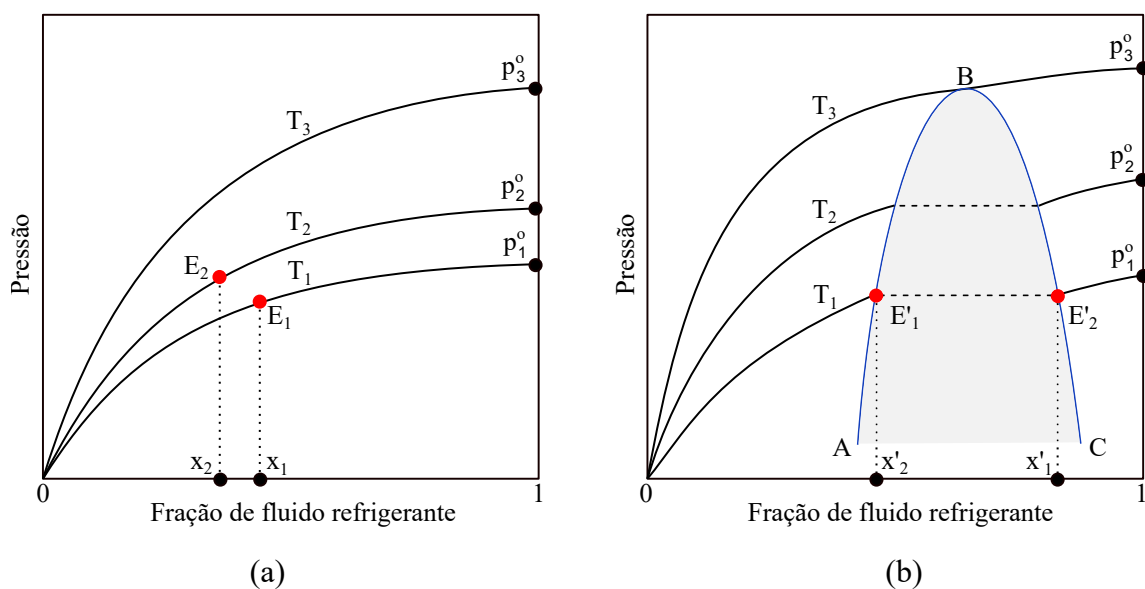


Figura 1 – Comportamento da pressão de ponto de bolha para: (a) mistura completamente miscível e (b) parcialmente miscível. Adaptado de ASHRAE (2014).

A miscibilidade - completa ou parcial - depende da natureza das interações intermoleculares entre os componentes. Fatores como tamanho molecular, polaridade, estrutura química e força de atração ou repulsão entre as moléculas afetam diretamente o comportamento da mistura (DEVOE, 2001; BARTHEL et al., 2024). Exemplos de como estas características têm efeitos determinantes nas faixas de miscibilidade da mistura são mostrados na Figura 2. Conforme ilustrado na Figura 2.a, óleos POE de maior viscosidade - propriedade associada ao aumento do tamanho ou grau de ramificação da cadeia carbônica dos ésteres - tendem a apresentar menor faixa de composição miscível com um mesmo refrigerante. Por exemplo, para lubrificantes ISO VG 32, 68 e 220, observa-se um aumento da TCSS de 238.15 K para 273.15K, mantendo-se constante a concentração de lubrificante (20 %).

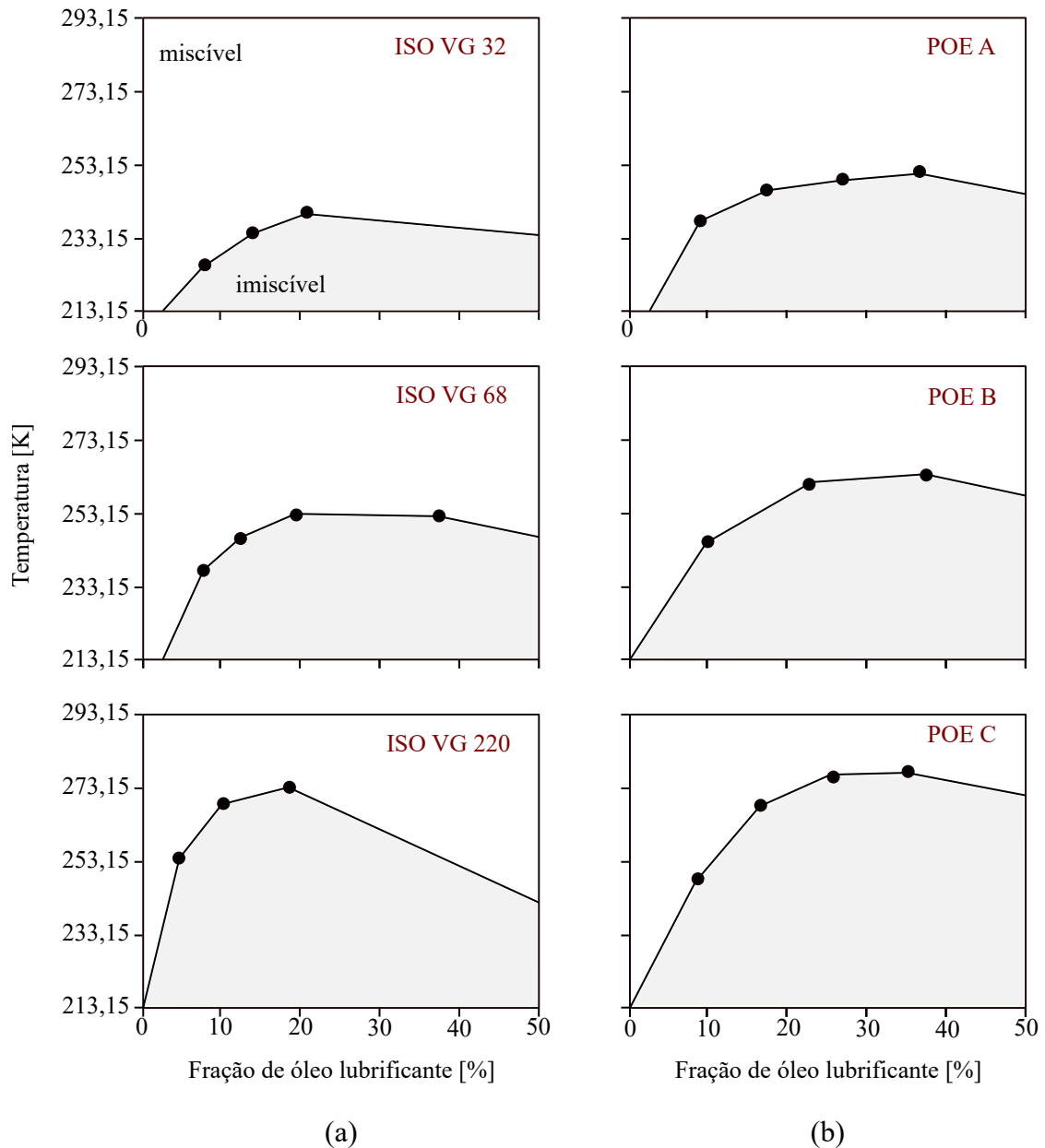


Figura 2 – Efeito das características químicas de lubrificantes POE sobre as faixas de miscibilidade com o mesmo fluido refrigerante: (a) lubrificantes com diferentes viscosidades, e (b) com a mesma viscosidade ISO VG 68. Adaptado de Barthel et al. (2024)

Além disso, diferentes composições químicas de lubrificantes POE com a mesma viscosidade podem apresentar comportamentos distintos de miscibilidade com o mesmo fluido refrigerante. Como ilustrado na Figura 2.b, óleos lubrificantes POE (A, B e C) com o mesmo índice de viscosidade ISO VG 68 podem apresentar curvas de miscibilidade distintas quando misturados com o mesmo refrigerante, devido a diferenças em sua composição de ésteres. Portanto, a viscosidade do lubrificante por si só é uma informação insuficiente para estimar *a priori* o comportamento da miscibilidade da mistura com fluido refrigerante.

A interação entre o fluido refrigerante e o óleo lubrificante tem implicações diretas no

desempenho e na confiabilidade do CRO. A imiscibilidade, por exemplo, pode causar acúmulo de óleo nos trocadores de calor, reduzindo a transferência de calor e comprometendo o retorno do lubrificante ao expansor (YANG et al., 2019). Outro aspecto crítico é a previsão adequada das propriedades termodinâmicas da mistura nos modelos que descrevem o funcionamento do CRO. Um exemplo típico é o escoamento no evaporador. Como ilustrado na Figura 3, durante a evaporação, a concentração de óleo na fase líquida aumenta, elevando a temperatura de saturação da mistura. Assim, desprezar a presença do lubrificante leva a uma avaliação incorreta do estado do fluido na saída do evaporador — que pode conter uma fração de líquido significativa (ponto B) mesmo que a medição de pressão e temperatura sugira uma condição de superaquecimento (ponto A) — resultando em erros no cálculo da entalpia e, conseqüentemente, no desempenho estimado do ciclo (DICKES, 2020).

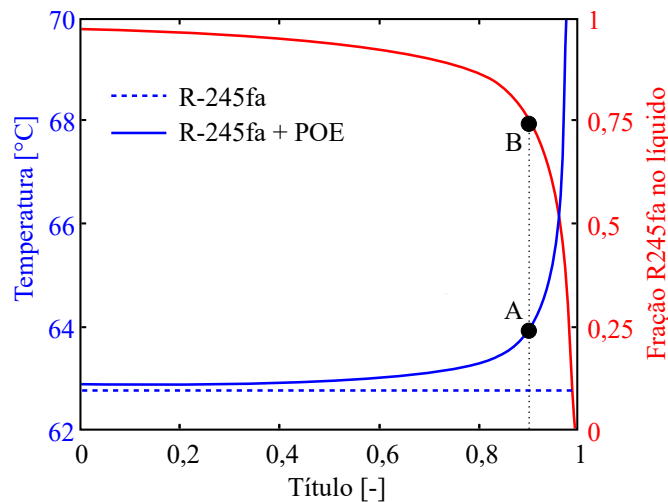


Figura 3 – Temperatura de saturação da mistura de R-245fa e lubrificante POE e fração de R-245fa no líquido em função do título de vapor. Adaptado de Dickes (2020)

A importância da correta seleção do par de fluido refrigerante e óleo lubrificante é amplamente discutida na literatura, como na revisão recente de Tijani et al. (2025) sobre óleos para bombas de calor. Os autores destacam a predominância dos lubrificantes da classe POE, devido à sua estabilidade térmica e química em altas temperaturas e à ampla compatibilidade com diferentes refrigerantes, desde os HFCs tradicionalmente empregados até alternativas de menor impacto ambiental, como HCs e HFOs. Ressaltam ainda que a miscibilidade entre os fluidos é fundamental para evitar a formação de equilíbrio líquido-líquido, que pode resultar no acúmulo de óleo nos trocadores de calor e na conseqüente degradação do desempenho do sistema. Ao mesmo tempo, enfatizam que a complexidade das interações óleo-refrigerante, associada à forte dependência da miscibilidade e da solubilidade em relação à temperatura, pressão e

composição, torna difícil prever o comportamento da mistura. Dessa forma, a caracterização experimental se mostra indispensável, uma vez que óleos de mesma classe química e viscosidade podem apresentar comportamentos distintos quando combinados ao mesmo fluido de trabalho. Nesse contexto, medidas experimentais, como curvas de equilíbrio e diagramas de miscibilidade, constituem ferramentas essenciais para descrever o comportamento específico de cada mistura e subsidiar a modelagem termodinâmica.

Dessa forma, é importante ter à disposição modelos que possam calcular adequadamente as propriedades da mistura, como propriedades de equilíbrio e volumétricas. Nesse sentido, as equações de estado oferecem uma abordagem que permite o cálculo simultâneo de propriedades volumétricas (densidade) e de equilíbrio de fases, oferecendo uma abordagem integrada da modelagem termodinâmica destas misturas, o que pode ser vantajoso para aplicações em simulações de ciclos, como o CRO, por exemplo. Contudo, a qualidade dos resultados de uma equação de estado no cálculo de propriedades de misturas com fortes não-idealidades, como as de refrigerantes e óleos lubrificantes — caracterizadas por grandes diferenças de estrutura molecular, polaridade e tamanho —, depende frequentemente de parâmetros de interação binária. Estes parâmetros, por sua vez, são ajustados a partir da disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio de fases, como pressão de ponto de bolha, por exemplo.

Levando em consideração estes aspectos e o processo de substituição de HFCs usados atualmente em CRO de pequena escala, o objetivo principal da presente tese é caracterizar e modelar o equilíbrio de fases e a densidade líquida de misturas dos fluidos refrigerantes R-290 e R-1234yf e óleos lubrificantes POE em condições de pressão e temperatura encontradas em CRO operando com fontes de calor de baixa temperatura (< 250 °C). Estes fluidos refrigerantes foram escolhidos pois são indicados como substitutos diretos (drop-in) para o R-134a e R-245fa. A escolha do óleo lubrificante da classe POE é justificada por ser o óleo lubrificante predominante em expansores volumétricos usados em CRO.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está dividida em cinco capítulos. Após este capítulo introdutório, o Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura dedicada à medição e modelagem de propriedades termodinâmicas de misturas de fluidos refrigerantes HC e HFO e óleos lubrificantes POE. Ao final do capítulo, são apresentados os objetivos específicos desta tese, com base nas lacunas identificadas na revisão bibliográfica. O Capítulo 3 descreve os materiais usados, o aparato experimental

e o procedimento executado para a realização das medições de equilíbrio de fases e densidade. Na sequência, o Capítulo 4 trata das equações de estado, apresentando de forma geral cada equação, a obtenção dos parâmetros dos fluidos puros, regras de mistura e algoritmos de otimização dos parâmetros. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos as medições e os resultados calculados pelas equações de estado. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões da presente tese e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão do estado da arte sobre solubilidade e densidade de misturas de fluidos refrigerantes hidrofluorolefinas e hidrocarbonetos e óleos lubrificantes POE. Inicialmente, são abordados os estudos envolvendo HFOs, como o R-1234yf e o R-1234ze(E). Em seguida, a revisão foca nas misturas HCs, como o R-290 e o R-600a. Posteriormente, são apresentadas as principais abordagens para obtenção de parâmetros de óleos lubrificantes POE usados em equações de estado. Por fim, é apresentada uma síntese dos trabalhos revisados, evidenciando as lacunas atuais, e estabelecendo as motivações e os objetivos e metas específicas que fundamentam esta tese.

2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES DE EXPANSORES VOLUMÉTRICOS

Entre os tipos de expansores volumétricos mais utilizados em CRO de pequena escala, destacam-se os de palhetas, parafuso, pistão e *scroll*. O desempenho do expansor, que juntamente com a seleção do fluido determina a viabilidade do CRO, é diretamente influenciado pela lubrificação. Em geral, a lubrificação é feita com óleos lubrificantes sintéticos, principalmente os da classe poliolester (POE), devido à sua compatibilidade com os fluidos HFC e seu bom desempenho em diferentes condições de operação (IMRAN et al., 2016; MORADI; CIOCCO-LANTI, 2024). A escolha do óleo lubrificante não se limita à sua classe química, mas também à sua viscosidade, classificada pela norma ISO VG, que classifica o lubrificante conforme sua viscosidade cinemática média a 40 °C (ASTM, 2018). Expansores de menor porte, como os *scrolls*, geralmente utilizam lubrificantes de baixa viscosidade, enquanto os de maior potência, como os de parafuso, podem exigir óleos mais viscosos. A Tabela 6 apresenta um levantamento de trabalhos experimentais que utilizaram expansores volumétricos lubrificados em CROs, indicando o tipo de expansor, o fluido de trabalho, a classe do óleo lubrificante e a respectiva viscosidade.

Os óleos POE são formados a partir de reações entre álcoois e ácidos carboxílicos lineares ou ramificados, conforme a reação ilustrada a Figura 4. Nessa reação, R representa a cadeia do ácido e R' a estrutura do álcool. Os álcoois mais utilizados na formulação de POEs são o pentaeritritol (PE), o di-pentaeritritol (DiPE), o neopentil glicol (NPG) e o trimetilolpropano (TMP) (ASHRAE, 2014). Entre estes, o PE é o mais comumente usado, contendo quatro grupos hidroxila (-OH) que podem reagir com ácidos carboxílicos. A Figura 4 ilustra

Tabela 6 – Óleos lubrificantes utilizados em expansores volumétricos de CRO em aplicações de baixa temperatura.

Trabalho	Compressor	Óleo lubrificante	Viscosidade (ISO VG)
Muhammad et al. (2015)	Scroll	POE	32
Nikolov e Brümmer (2017)	Parafuso	POE	32
Ziviani et al. (2018)	Parafuso	POE	100
Eyerer et al. (2019a)	Scroll	POE	170
Yang et al. (2019)	Scroll	POE	68
Eyerer et al. (2020)	Parafuso	POE	220
Qiu e Entchev (2020)	Scroll	POE	N.I.
Dickes (2020)	Scroll	POE	32
Fatigati et al. (2020)	Pistão rolante	POE	68
Rijpkema et al. (2021)	Pistão rolante	POE	32
Dawo et al. (2021)	Scroll	POE	170
Kong et al. (2022)	Parafuso	POE	32
Ananda Murthy et al. (2024)	Pistão rolante	POE	46
Moradi e Cioccolanti (2024)	Scroll	PAG	10

a formação dos ésteres de cadeia linear PEC5 (*pentaerythritol ester tetrapentanoate acid*) e ramificada PEB8 (*branched pentaerythritol tetra(2- ethylhexanoate)*), precursores de óleos lubrificantes POE, sendo que os números 5 e 8 referem-se aos números de átomos de carbono na molécula do ácido usado na reação com o PE.

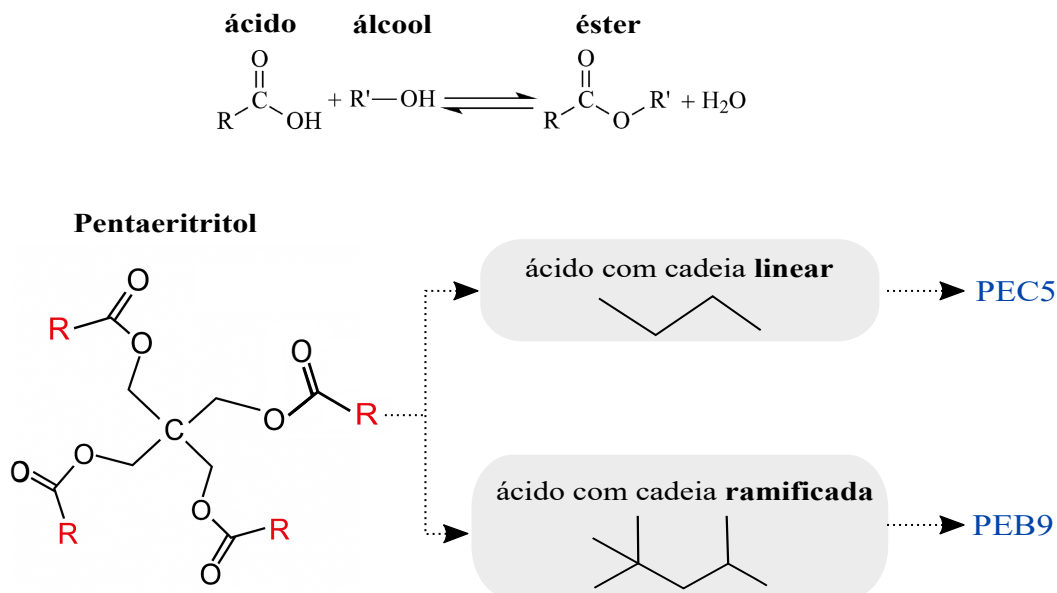


Figura 4 – Exemplo de formação dos ésteres PEC5 e PEB8.

A viscosidade do óleo POE é determinada principalmente pela estrutura dos ésteres resultante da combinação entre o tipo de álcool e o comprimento ou ramificação da cadeia do ácido. Óleos com viscosidade baixa (ISO VG 5 a 32) são geralmente produzidos com NPG ou

TMP e ácidos de cadeia curta (C5–C7), enquanto viscosidades intermediárias (ISO VG 32 a 100) envolvem o PE e ácidos de cadeia média. Para alcançar viscosidades elevadas (ISO VG 150 a 400), utiliza-se o DiPE combinado com ácidos de cadeia longa ou estruturas ramificadas complexas (RUDNICK, 2020).

2.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES POE

A pressão de vapor é uma propriedade fundamental para a modelagem termodinâmica. Contudo, dados para PECs são escassos devido à sua baixa volatilidade. Razzouk et al. (2007) mediram as pressões de vapor de quatro ésteres de pentaeritritol (PEC5, PEC7, PEC9 e PEB8) em temperaturas entre 334 e 476 K, utilizando um aparato baseado no método de saturação de gás. Razzouk et al. (2007) utilizaram seus dados experimentais de pressão de vapor e densidade para ajustar os parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson, obtendo assim a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico para os ésteres estudados.

Para o calor específico isobárico, os dados na literatura também são limitados. Fortin (2018) apresentou medições de calor específico para os ésteres PEC5, PEC7 e PEC9 e para um óleo lubrificante comercial (MIL-PRF-23699). As medições foram realizadas em uma faixa de temperatura de 263,14 K a 492,15 K, utilizando um calorímetro de varredura diferencial (DSC). Os resultados representam os únicos dados de calor específico disponíveis para óleos lubrificantes de POE.

Diferentemente do calor específico, a densidade de óleos lubrificantes POE puros foi investigada por um número maior de autores, que reportaram dados experimentais à pressão ambiente utilizando majoritariamente densímetros de tubo vibratório. No mesmo trabalho em que apresentou os dados de calor específico, Fortin (2018) mediu a densidade para os ésteres PEC5, PEC7 e PEC9, além de um óleo lubrificante comercial POE (MIL-PRF-23699), na faixa de 278,15 K a 343,15 K. Os resultados de Fortin (2018) mostraram que as densidades aumentam com a diminuição do peso molecular, seguindo a ordem relativa $POE9 < POE7 < MIL-PRF-23699 < POE5$, com incertezas expandidas relativas variando de 0,12% a 0,18%. Outros autores também contribuíram com dados para óleos comerciais de diferentes graus de viscosidade, incluindo Moraes et al. (2020b) para o POE ISO 32 (248,15 K a 348,15 K), Jia et al. (2020) (2020) para o POE ISO 75 (278,15 K a 348,15 K), Sun et al. (2021) para o POE ISO 85 (278,15 K a 348,15 K) e Lu et al. (2024) para o POE ISO 46 (283,15 K a 343,15 K).

2.3 MISTURAS DE FLUIDOS REFRIGERANTES HIDROFLUOROLEFINAS E ÓLEOS LUBRIFICANTES

O comportamento de fases de misturas contendo R-1234yf e R-134a com o óleo lubrificante POE ISO 10 foi investigado experimentalmente por Marcelino Neto e Barbosa (2014). Utilizando um aparato sintético visual, os autores mediram as pressões de ponto de bolha em temperaturas que variaram de 286,16 a 353,15 K. Os resultados indicaram equilíbrio líquido-vapor (ELV) em todas as condições testadas. Para a modelagem, foi empregada a equação de estado de Peng-Robinson (ROBINSON; PENG, 1978), cujos parâmetros para o óleo foram estimados pelo método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1994). O modelo descreveu o comportamento de ambos os sistemas com boa concordância, e a lei de Raoult também mostrou boa correlação, indicando pequenos desvios do comportamento ideal.

A miscibilidade do R-1234ze(E) com óleos lubrificantes POE ISO 68 e PVE ISO 68 foi investigada por Lee et al. (2016a) em uma faixa de temperatura entre 238,15 a 353,15 K. O estudo encontrou um comportamento de miscibilidade parcial, que dependia da concentração de lubrificante. O POE ISO 68 mostrou-se completamente miscível com R-1234ze(E) em frações mássicas de lubrificante abaixo de 20% em toda a faixa de temperatura, mas para frações de 30% ou mais foram observadas separações de fases líquido-líquido-vapor.

Morais et al. (2020a) mediram experimentalmente a solubilidade de misturas de R-1234yf e R-1234ze(E) em lubrificante POE ISO 32 usando um método gravimétrico. Resultados de análise por Ressonância Magnética Nuclear mostraram que o lubrificante é composto por quatro ésteres de pentaeritritol com diferentes comprimentos de cadeia, sendo as frações molares predominantes de PEC7 (0,46) e PEC5 (0,33), permitindo determinar a massa molar do lubrificante em $560,26 \pm 16,27 \text{ g.mol}^{-1}$. O R-1234yf demonstrou miscibilidade completa com o lubrificante, enquanto a mistura de R-1234ze(E) apresentou miscibilidade parcial a 348,15 K e 0,14 MPa. O modelo NRTL correlacionou os dados com boa capacidade de extrapolação e previu qualitativamente a separação líquido-líquido para a mistura de R-1234ze(E) e POE ISO 32.

Em trabalho posterior, Morais et al. (2020b) relataram dados experimentais de densidade e viscosidade dinâmica para as mesmas misturas. Os autores verificaram que a densidade das misturas das HFOs com o lubrificante POE diminuiu apenas 7,2% quando a temperatura aumentou de 248,15 K para 348,15 K (Figura 5), enquanto a viscosidade apresentou uma redução de 53,7% na mesma faixa de temperatura. Para a correlação dos dados de densidade, o modelo

de Redlich-Kister apresentou desvios médios absolutos relativos de 0,20% para a mistura com R-1234yf e 0,31% para a mistura com R-1234ze(E).

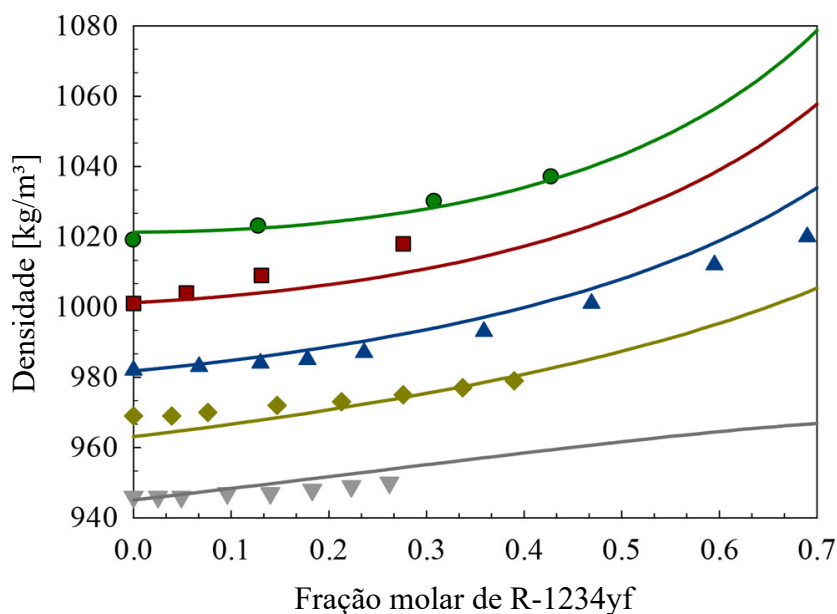


Figura 5 – Densidade experimental de R-1234yf e POE ISO 32 em função da fração molar do R-1234yf. Linhas sólidas: modelo de Redlich-Kister. Adaptado de Morais et al. (2020b).

Em Jia et al. (2020), a solubilidade de R-1234yf e R-1234ze(E) em um lubrificante POE ISO 75 foi medida usando método isocórico entre 278,15 K e 348,15 K. Os autores determinaram a composição do óleo lubrificante POE ISO 75 através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), com base na qual calcularam a massa molar do lubrificante como $347 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ambos os fluidos refrigerantes demonstraram miscibilidade completa com o POE 75. O R-1234ze(E) apresentou maior solubilidade que o R-1234yf, e ambos foram mais solúveis em POE do que em PAG. O modelo NRTL correlacionou os dados com desvios médios absolutos de 1,04% para R-1234yf e POE ISO 75 e 1,18% para R-1234ze(E) e POE ISO 75.

Em um trabalho posterior com os mesmos fluidos refrigerantes, Sun et al. (2021) mediram a solubilidade de R-1234ze(E) e R-1234yf no óleo lubrificante POE ISO 85. A composição e proporção do óleo lubrificante POE ISO 85 foram analisadas por GC-MS, determinando-se a massa molar do lubrificante como $282,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os dados foram correlacionados pelo modelo NRTL, que apresentou desvio médio absoluto de 0,70% para R-1234ze(E) e POE ISO 85 e 1,63% para R-1234yf e POE ISO 85. As densidades do lubrificante foram medidas e correlacionadas por uma equação do tipo Tait.

Jia et al. (2023) investigaram o equilíbrio de fases do R-1243zf com dois óleos lubrificantes minerais (SUNISO 3GS e 4GS) e um POE ISO 68 entre 283,15 K e 343,15 K

usando método isocórico. A composição do óleo lubrificante POE ISO 68 foi analisada por GC-MS, determinando-se a massa molar média do lubrificante como $394,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O R-1243zf mostrou-se completamente miscível com todos os lubrificantes testados. O modelo NRTL correlacionou os dados com desvio relativo médio de 0,97% para R-1243zf e POE ISO 68.

Mais recentemente, Lu et al. (2024) mediram a solubilidade de R-1234ze(E), R-1243zf e R-1234yf em lubrificante POE ISO 46. As composições do POE46 foram analisadas por GC-MS, com base na qual se calculou a massa molar média do lubrificante como $405,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A ordem de solubilidade encontrada foi R-1234ze(E) > R-1243zf > R-1234yf, sendo que a menor solubilidade do R-1234yf foi atribuída a interações repulsivas mais fortes devido à sua estrutura molecular. Adicionalmente, os autores compararam a solubilidade dos HFOs estudados com outros óleos lubrificante POE com diferentes graus de viscosidade, e verificaram que a solubilidade dos HFOs tende a diminuir com o aumento do grau de viscosidade do lubrificante. Os autores correlacionaram os dados com os modelos NRTL e Wilson, concluindo que o modelo NRTL apresentou maior precisão, com desvios médios absolutos inferiores a 0,71%.

Brocus et al. (2022) analisaram experimentalmente o equilíbrio de fases de cinco fluidos refrigerantes (R-32, R-134a, R-1234yf, R-1336mzz(Z) e R-1233zd(E)) em quatro óleos lubrificantes POE (ISO entre 55 e 220), utilizando um método sintético visual. Para algumas misturas, incluindo R-32, R-134a e R-1234yf com lubrificantes POE ISO 55, POE ISO 80 e POE ISO 170, foi observada a formação de equilíbrio líquido-líquido. A diferença no tamanho molecular entre fluidos foi atribuída como a principal contribuição para a não-idealidade das misturas e consequente formação de equilíbrio líquido-líquido. Os autores reportaram dificuldade em distinguir experimentalmente os fenômenos líquido-líquido devido à similaridade dos índices de refração entre as duas fases líquidas, o que tornou algumas medições incertas no sentido do tipo de equilíbrio de fases formado (Figura 6). Os autores correlacionaram os dados experimentais com a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong modificada por Yokozeki (2001) para considerar a diferença significativa de tamanho molecular entre refrigerantes e lubrificantes e identificar a formação de equilíbrio líquido-líquido.

A solubilidade de R-1234ze(E) e R-1336mzz(E) em lubrificantes PAG ISO 68 e POE ISO 68 foi investigada por Zhang et al. (2024) usando método isocórico. As composições dos lubrificantes foram analisadas por GC-MS, determinando-se a massa molar do POE68 como $347,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os dados foram correlacionados com o modelo NRTL, demonstrando boa correlação com desvios relativos máximos abaixo de 3%. O trabalho observou que, para o R-1234ze(E), a solubilidade em óleos lubrificantes POE tende a ser maior em lubrificantes com

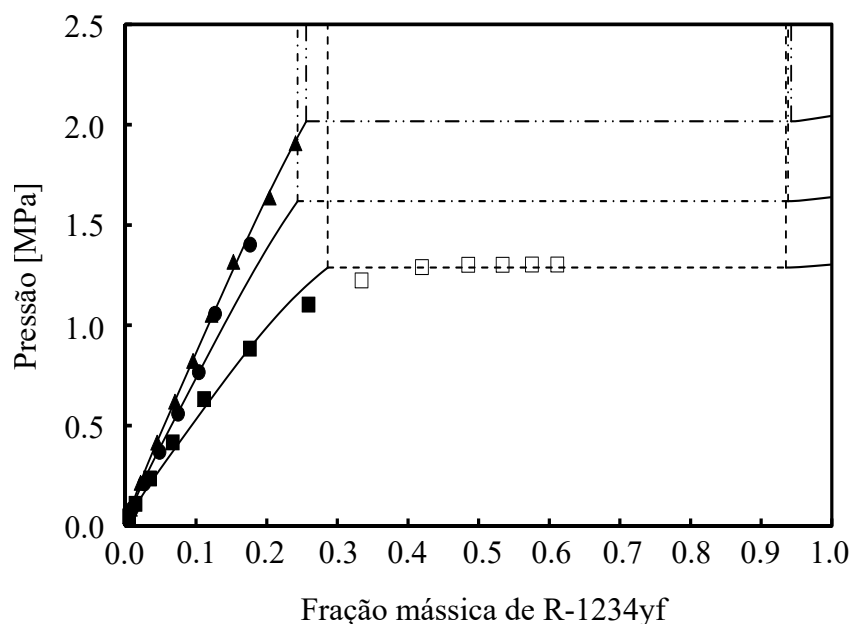


Figura 6 – Equilíbrio de fases para mistura de R-1234yf e POE ISO 55 a 323 K (quadrado), 333 K (círculo) e 343 K (triângulo). Linhas contínua ELV e tracejada ELL. Marcadores sem preenchimento representam medições duvidosas. Adaptado de Brocus et al. (2022).

viscosidade mais elevada.

Leclercq et al. (2024) apresentaram dados experimentais de pressão de ponto de bolha e densidade para a mistura de R-1233zd(E) e POE ISO 32. A correlação dos dados de pressão de ponto de bolha foi realizada utilizando a equação de estado cúbica de Patel-Teja-Valderrama (VALDERRAMA, 1990), sendo os parâmetros críticos e o fator acêntrico do óleo lubrificante estimados conforme a metodologia proposta por Yang et al. (2023). Os diferentes modelos aplicados à predição da pressão de ponto de bolha apresentaram desempenho semelhante, com boa concordância em relação aos dados experimentais. Para a densidade, entretanto, o modelo empírico apresentou melhor ajuste, ainda que o modelo termodinâmico tenha fornecido resultados satisfatórios com um número significativamente menor de parâmetros ajustáveis. Os autores destacaram que modelos termodinâmicos, por incorporarem parâmetros com significado físico, demandam menor quantidade de dados experimentais e apresentam maior capacidade de extração, enquanto modelos empíricos requerem ampla base de dados para manter sua precisão em faixas extensas de temperatura e pressão.

A complexidade dos óleos lubrificantes POE comerciais, cujas composições exatas são frequentemente desconhecidas, dificultam o entendimento sobre a interação entre os componentes das misturas com fluido refrigerante. Por isso, diversos autores optam por utilizar ésteres de pentaeritritol (PECs) para representar o óleo lubrificante POE. Por terem informações estrutu-

rais conhecidas, dados experimentais com PECs e fluidos refrigerantes permitem compreender sistematicamente a influência da estrutura molecular no comportamento de fase, solubilidade e outras propriedades dessas misturas.

Em Sun et al. (2014) os autores mediram experimentalmente a solubilidade do R-1234ze(E) em PEC5, medida no intervalo de 283,15 K a 353,15 K utilizando o método isocórico. Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson acoplada às regras de mistura Huron-Vidal (HURON; VIDAL, 1979), utilizando a equação NRTL para representar a energia de Gibbs em excesso. O modelo apresentou desvio médio absoluto de 0,92% e desvio relativo máximo de 3,94%.

Expandindo os estudos com R-1234ze(E), Sun et al. (2015) estudaram a solubilidade do R-1234ze(E) em precursores de óleo lubrificante POE de cadeia mais longa, PEC7 e PEC9. As medições foram realizadas pelo método isocórico entre 283,15 K e 353,15 K, e os dados foram correlacionados usando a equação de Peng-Robinson com regras de mistura HVOS e equação WILSON. Os resultados mostraram que a solubilidade foi significativamente maior no PEC7 do que no PEC9, coerente com a tendência observada por Wang et al. (2015) e Wang et al. (2016), e que contrasta com a tendência observada para o R-600a.

Em outro trabalho do mesmo grupo, Wang et al. (2015) mediram a solubilidade do refrigerante R-1234ze(E) em ésteres de cadeia mais longa, o PEC6 e o PEC8. Desta vez, os dados foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura HVOS (MICHELSEN, 1990) e a equação de Wilson (WILSON, 1964), resultando em desvios médios absolutos inferiores a 1%. Ao comparar os resultados com os ésteres homólogos PEC5 a PEC9, os autores verificaram que a solubilidade do R-1234ze(E) diminui com o aumento do comprimento da cadeia do éster para frações molares de fluido refrigerante superiores a aproximadamente 0,3. Em um trabalho posterior, Wang et al. (2016) investigaram a solubilidade de R-1234yf e R-1234ze(E) em PECs de cadeia mais curta (PEC4 e PEC5), entre 293,15 K a 353,15 K. Os dados foram correlacionados com a equação de Peng-Robinson, com regra de mistura HVOS e equação Wilson, apresentando desvios médios absolutos de 1,38% para R-1234yf e PEC4, 1,24% para R-1234yf e PEC5 e 0,68% para R-1234ze(E) e PEC4. O R-1234ze(E) demonstrou maior solubilidade que R-1234yf em PEC5 na mesma pressão, enquanto a solubilidade do R-1234yf em PEC5 foi menor que a do R-134a.

Para o R-1234yf, Sun et al. (2017b) investigaram a solubilidade nos ésteres PEC6, PEC7 e PEC8. Os dados com a equação de Peng-Robinson, regras de mistura HVOS e modelo Wilson. O modelo apresentou boa concordância com desvios médios absolutos entre 1,19% e 1,39%.

A análise da influência da estrutura molecular revelou que na região de baixa fração molar ($< 0,75$), a solubilidade aumenta de PEC6 para PEC8, enquanto na região de alta fração molar ($> 0,75$), a tendência se inverte. No geral, as frações molares do R-1234yf nos PECs mostraram dependência fraca do tamanho molecular dos PECs, com solubilidade superior à prevista pela lei de Raoult.

Luo et al. (2023) mediram a solubilidade de R-1243zf em PEC6 e PEC8, correlacionando os dados com modelos NRTL e Krichevsky-Kasarnovsky. A análise de indicou que R-1234yf exibe forte desvio positivo da lei de Raoult, enquanto R-1243zf e R-1234ze(E) apresentam desvio negativo em baixas concentrações, sugerindo forças coesivas mais fortes entre refrigerante e PECs nessas regiões específicas.

Mais recentemente, Lu et al. (2025) investigaram a solubilidade do R-1234yf em ésteres de dipentaeritritol (DiPEs), que possuem uma viscosidade mais elevada. Os autores observaram que a solubilidade do R-1234yf, em fração molar, era significativamente maior nos DiPEs (com seis grupos éster) do que nos ésteres de pentaeritritol de cadeia linear (PECs, com quatro grupos éster), indicando que o número de grupos funcionais na molécula do lubrificante impacta a solubilidade. Os dados experimentais foram correlacionados ao modelo de coeficiente de atividade NRTL, que apresentou desvios relativos absolutos médios inferiores a 1% para todas as misturas estudadas.

2.4 MISTURAS DE FLUIDOS REFRIGERANTES HIDROCARBONETOS E ÓLEOS LUBRIFICANTES

Apesar dos hidrocarbonetos, como o isobutano (R-600a), propano (R-290) e propileno (R-1270), serem fluidos refrigerantes naturais usados há muito mais tempo que as HFOs, poucos trabalhos que analisem seu comportamento com misturas com óleos lubrificantes POE têm sido publicados na literatura.

Para o R-600a, Marcelino Neto e Barbosa (2008) determinaram experimentalmente a solubilidade, a densidade e a viscosidade da mistura desse fluido com óleo lubrificante POE ISO 7. A solubilidade foi medida gravimetricamente e a densidade com medidor de vazão mássica baseado no efeito Coriolis. Vários modelos foram avaliados para o cálculo da solubilidade, incluindo Heil-Prausnitz, Flory-Huggins e a equação de estado de Peng-Robinson. O modelo Flory-Huggins mostrou o melhor desempenho geral, seguido por Heil-Prausnitz e pela lei de Raoult, embora esta última tenha sido recomendada por sua simplicidade em casos onde se

admitem desvios de até 5,0%. Para a densidade, a inclusão do parâmetro de translação de volume na equação de estado de Peng-Robinson melhorou significativamente seu desempenho. Os autores não verificaram imiscibilidade na mistura nas faixas de temperatura e composição estudadas.

Em um estudo focado no desenvolvimento de um método mais rigoroso para o cálculo de propriedades termodinâmicas, Marcelino Neto e Barbosa (2013) aplicaram a abordagem de funções de residuais (*departure functions*) utilizando a equação de estado de Peng-Robinson. A metodologia, que utilizou o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1994) para estimar as propriedades críticas dos óleos POE e AB (alquilbenzeno), foi demonstrada para misturas de R-600a com os óleos AB ISO 5 e POE ISO 7. Ao gerar diagramas termodinâmicos, os autores verificaram que as misturas com lubrificante POE apresentaram menores desvios em relação ao comportamento do R-600a puro. Essa diferença foi atribuída à maior solubilidade do R-600a no lubrificante AB, explicada em parte pela polaridade das moléculas, uma vez que tanto o R-600a quanto o lubrificante AB são apolares, enquanto o lubrificante POE é polar.

A influência da estrutura dos ésteres na solubilidade do R-600a foi sistematicamente investigada por Sun et al. (2015) e Sun et al. (2017a), onde os autores analisaram uma série de PECs com diferentes comprimentos de cadeia (PEC4, PEC5, PEC6, PEC7 e PEC8). Os resultados de ambos os estudos mostraram que a solubilidade do R-600a é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia do éster, sendo maior em PECs de maior peso molecular. Para a correlação dos dados, foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson combinada com regras de mistura avançadas (LCVM e HVOS), obtendo-se desvios médios absolutos inferiores a 1,2%.

Em um estudo comparativo posterior, Sun et al. (2020) mediram e modelaram a solubilidade de dois fluidos R-1234yf e R-600a, no éster de pentaeritritol de cadeia longa, PEC9 em sete isotermas de 293,15 K a 348,15 K. A comparação direta mostrou que a solubilidade do R-600a em PEC9 é significativamente maior que a do R-1234yf. Os autores também reportaram uma análise da influência da estrutura do PEC sobre a solubilidade dos dois fluidos, comparando com resultados PECs de menor cadeia publicados em estudos anteriores. Verificou-se que, para R-600a, a solubilidade aumenta consideravelmente com o aumento do comprimento da cadeia, e, para R-1234yf, essa tendência se inverte em frações molares mais altas, destacando que o efeito da estrutura do lubrificante na solubilidade é dependente do fluido refrigerante e de sua concentração na mistura. Para ambos os fluidos refrigerantes, os autores confirmaram a completa miscibilidade com o PEC9.

Em relação ao R-290, um dos trabalhos pioneiros sobre misturas com óleos lubrificantes

POE foi o de Spauschus et al. (1994). Os autores reportaram dados de solubilidade e viscosidade de misturas com óleos lubrificantes PAG ISO 100, AB ISO 100 e POE ISO 120. Os resultados mostraram a miscibilidade completa da mistura de R-290 e óleo lubrificante POE.

O estudo de Czubinski et al. (2020) apresentou dados de pressão de ponto de bolha e viscosidade para a mistura de R-290 e POE ISO 22. Os resultados experimentais indicaram miscibilidade completa na faixa estudada. Para a modelagem do equilíbrio de fases, o trabalho comparou as equações de estado de Peng-Robinson e PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*) (GROSS; SADOWSKI, 2001). Para ambas as equações, os parâmetros do lubrificante POE foram ajustados a dados de densidade fornecidos pelo fabricante. Para ambas as equações, foram implementadas regras de mistura de van der Waals com um parâmetro de interação binária ajustado aos dados experimentais. A PC-SAFT apresentou uma concordância ligeiramente superior (desvio médio de 6,56%) em comparação com a equação de Peng-Robinson (desvio médio de 8,39%), especialmente em frações molares mais altas de R-290.

Sun et al. (2023) investigaram a solubilidade do R-290 em três tipos de óleos lubrificantes, PAG ISO 68, POE ISO 75 e PVE ISO 68, no intervalo de 283,15 K a 343,15 K. Os autores reportaram que não foi observada imiscibilidade em nenhuma das misturas estudadas. Os dados foram correlacionados com o modelo NRTL, apresentando desvios relativos médios de 0,61% para R-290 e PAG ISO 68, 0,31% para R-290 e POE ISO 75 e 0,30% para R-290 e PVE ISO 68.

Resultados similares de miscibilidade para o R-290 foram também reportados por Notturno et al. (2023), que conduziram um estudo comparativo com óleos lubrificantes POE ISO 68 e PAG ISO 96 utilizando células de equilíbrio para medir a fração mássica do refrigerante no líquido, equipadas com janelas de visualização. Através de método visual, os autores confirmaram que as misturas de R-290 com lubrificante POE são miscíveis em uma ampla faixa de temperatura e concentrações. As misturas apresentaram tendência similar de aumento de pressão com temperatura e fração de refrigerante, sendo que os limites de miscibilidade foram definidos visualmente pela observação da presença ou ausência de interface líquido-líquido.

Mais recentemente, Hou et al. (2025) mediram a solubilidade de R-1270 em óleos lubrificantes PAG ISO 46, POE ISO 68 e AB ISO 100 usando método isocórico em temperaturas entre 283,15 K e 323,15 K. O R-1270 mostrou-se miscível com todos os lubrificantes em todas as faixas de fração mássica e temperatura. Os resultados indicaram que o R-1270 exibiu a maior solubilidade no óleo lubrificante PAG ISO 46, enquanto as solubilidades nos lubrificantes POE

ISO 68 e AB ISO 100 foram similares. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo NRTL, exibindo desvios relativos médios menores que 2,0% e máximos menores que 3,0% para todas as misturas.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE ENTRADA DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA ÓLEOS LUBRIFICANTE POE

A caracterização adequada dos óleos lubrificantes representa um dos desafios na modelagem termodinâmica de misturas fluidos refrigerante e óleo lubrificante, sendo uma das principais fontes de incerteza. Em Conde (1996), o autor apresenta uma revisão abrangente de correlações empíricas para a estimativa de propriedades termofísicas de óleo lubrificante puro, como densidade, temperatura crítica e pressão crítica, e de misturas com fluido refrigerante. Conde (1996) destacou a dificuldade em obter a massa molar dos óleos lubrificantes com precisão suficiente, com valores frequentemente indicados na literatura sem referências claras ao método utilizado, e que as estimativas da massa molar dos lubrificantes implicam em incertezas difíceis de serem avaliadas nas propriedades termofísicas calculadas com base nesses valores.

Em Huber et al. (2002) os autores propuseram uma metodologia para estimar a massa molar de óleos lubrificantes comerciais à base de POE quando essa informação não é disponibilizada pelos fabricantes. O procedimento iterativo proposto utiliza correlações lineares dos parâmetros da equação de estado SSAFT (FU; SANDLER, 1995) em função da massa molar de PECs puro, massas molares entre 300 e 800 g.mol⁻¹. O procedimento iterativo inicia-se com uma aproximação da massa molar do lubrificante. Este valor é usado nas correlações para obter os parâmetros preliminares da equação de estado. Em seguida, calcula-se a densidade do lubrificante e compara-se com um único ponto experimental de densidade conhecido, geralmente fornecido pelo fabricante. O processo é repetido, ajustando-se sistematicamente a massa molar até que o desvio entre a densidade calculada e a experimental seja minimizado. O procedimento foi aplicado para seis lubrificantes POE comerciais com diferentes graus de viscosidade ISO (32, 68, 100) e apresentou desvios médios absolutos de 0,3% nas densidades calculadas, concluindo que ter o valor da massa molar média ou de um único ponto de densidade é suficiente para estabelecer os parâmetros da equação e calcular densidades sob uma ampla gama de condições, desde que o lubrificante seja composto majoritariamente por PECs.

Seguindo procedimento similar, Razzouk et al. (2007) também propuseram um método sistemático para obter os parâmetros da equação PC-SAFT para PECs, ajustando correlações li-

neares entre os parâmetros da equação e a massa molar dos ésteres. A partir dessas correlações, Fouad e Vega (2019) utilizaram a equação PC-SAFT para modelar a solubilidade de fluidos refrigerantes (HFO, HC e CO₂) em PECs. O modelo considera lubrificantes POE comerciais como um "pseudo-componente", utilizando apenas a massa molar para prever os parâmetros SAFT. Outro aspecto importante reportado pelos autores foi que o parâmetro de interação binária das misturas exibe uma relação aproximadamente linear com a massa molar dos PECs, permitindo assim obter uma ferramenta preditiva para o cálculo da solubilidade, desde que se conheça a massa molar do óleo lubrificante.

Recentemente, Yang et al. (2023) desenvolveram uma metodologia para estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico de óleos lubrificantes com quatro dados de densidade. As propriedades críticas foram estimadas através da equação de Rackett modificada e o fator acêntrico foi ajustado às mesmas medições de densidade para obter as propriedades críticas usando a equação de estado cúbica de Patel-Teja-Valderrama (VALDERRAMA, 1990). Outra abordagem para a estimativa de parâmetros é o uso de métodos de contribuição de grupo, usado por Marcelino Neto e Barbosa (2013) e Marcelino Neto et al. (2014). O método foi empregado para calcular o fator acêntrico e as propriedades críticas de lubrificantes POE, utilizando esses parâmetros na equação de estado de Peng-Robinson para modelar o equilíbrio de fases de misturas com R-600a e R-1234yf.

2.6 SÍNTESE DA REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica demonstra que os estudos sobre misturas de fluidos refrigerantes com óleos lubrificantes POE têm-se concentrado predominantemente nas HFOs, devido à necessidade de caracterizar esta nova geração de fluidos. Em contrapartida, os trabalhos com HCs como o R-290, apesar de sua relevância como refrigerantes naturais de baixo impacto ambiental, são menos numerosos. As Tabelas 7 e 8 sintetizam os trabalhos experimentais relacionados a misturas de HC e HFO e óleos lubrificantes POE.

Para a determinação experimental do comportamento de fases, observa-se a prevalência dos métodos sintético visual, isocórico e gravimétrico. Para medições de densidade, tanto do lubrificante puro quanto das misturas, os trabalhos utilizam majoritariamente densímetros de tubo vibrante. No entanto, um aspecto importante a se ressaltar é a menor quantidade de dados experimentais de densidade para as misturas de fluidos refrigerante HFO e HC e lubrificante em comparação com dados de equilíbrio de fases. A obtenção de ambas as propriedades para uma

Tabela 7 – Trabalhos experimentais sobre equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluidos refrigerantes HC e óleo lubrificante POE.

Referência	Mistura	Método	Modelo	Faixas
Marcelino Neto e Barbosa (2008)	R-600a+POE 7	Grav.+ Coriolis	Heil–Prausnitz, Flory–Huggins,PR + Peneloux	T: 283-333 K; w: 0.05-0.95
Sun et al. (2015)	R-600a+PEC5 R-600a+PEC7	Isocórico	PR-LCVM-van Laar	T: 293-348 K; x: 0.10-0.85
Sun et al. (2017a)	R-600a+PEC4 R-600a+PEC6 R-600a+PEC8	Isocórico	PR+HVOS+ Wilson	T: 293-348 K; x: 0.07-0.85
Sun et al. (2017b)	R-600a+Esqualano DME+Esqualano	Isocórico	NRTL	T: 293-348 K; x: 0.12-0.88
Czubinski et al. (2020)	R-290+POE 22	Sintético visual	PR e PCSAFT	T: 283–353 K
Notturmo et al. (2023)	R-134a+POE R-290+POE R-290+PAG	Sintético visual	Emp.polinomiais+ Heil	T: 233-373 K; w: 0.04-0.95
Sun et al. (2023)	R-290+PAG 68 R-290+POE 75 R-290+PVE 68	Isocórico	NRTL	T: 283-343 K; x: 0.12-0.88
Hou et al. (2025)	R-1270+POE 68	Isocórico	NRTL	T: 283-323 K; x: 0.12-0.76

mesma mistura é limitada, representando uma lacuna importante na literatura.

Na correlação dos dados experimentais de solubilidade, há uma preferência por modelos de coeficiente de atividade, como o NRTL e o Wilson. Estes modelos são frequentemente acoplados a equações de estado por meio de regras de mistura avançadas para descrever o comportamento não ideal das misturas. Uma avaliação sistemática realizada recentemente de Tang et al. (2025) mostrou que as regras de mistura (especialmente PR-WS-NRTL e PR-HVOS-Wilson) são as mais adequadas para correlação de dados de misturas de fluido refrigerante e lubrificantes POE.

A literatura apresenta uma diversidade de abordagens para estimar parâmetros do óleo lubrificante como massa molar, propriedades críticas e fator acêntrico. Estas incluem correlações empíricas, métodos de contribuição de grupos e procedimentos iterativos baseados em equações de estado. Recentemente, observa-se uma tendência na divulgação de massas molares de óleos lubrificantes POE comerciais determinadas experimentalmente por cromatografia.

Tabela 8 – Trabalhos experimentais sobre equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluidos refrigerantes HFO e óleo lubrificante POE (Parte 1).

Referência	Mistura	Método	Modelo	Faixas
Marcelino Neto e Barbosa (2014)	R-1234yf+POE 10	Isocórico	PR	T: 286-353 K
Sun et al. (2014)	R-1234ze(E)+PEC5	Isocórico	PR+HV+NRTL	T: 283-353 K; x: 0.07-0.93
Sun et al. (2015)	R-1234ze(E)+PEC7 R-1234ze(E)+PEC9	Isocórico	PR+HVOS+ Wilson	T: 283-353 K; x: 0.07-0.93
Wang et al. (2015)	R-1234ze(E)+PEC6 R-1234ze(E)+PEC8	Isocórico	PR+HV+NRTL	T: 283-353 K; x: 0.07-0.93
Wang et al. (2016)	R-1234yf+PEC4 R-1234yf+PEC5 R-1234ze(E)+PEC4	Isocórico	NRTL	T: 283-353 K; x: 0.07-0.93
Sun et al. (2017b)	R-1234yf+PEC6 R-1234yf+PEC7 R-1234yf+PEC8	Isocórico	PR+HVOS+ Wilson	T: 293-348 K; x: 0.07-0.85
Lee et al. (2016b)	R-1234ze+POE 68 R-1234ze+PVE68	Sintético visual	PR+HV+NRTL	T: 293-353 K; x: 0.10-0.90
Zhai et al. (2017)	R-1234ze+3GS R-1234ze(E)+POE	Isocórico	NRTL	T: 283-333 K; x: 0.10-0.90
Morais et al. (2020a)	R-1234yf+POE 32 R-1234ze+POE32	Gravim.	NRTL	T: 298-348 K; x: 0.10-0.90
Jia et al. (2020)	R-1234yf+POE75 R-1234ze+POE75	Isocórico	NRTL	T: 303-353 K; x: 0.10-0.90
Sun et al. (2020)	R-1234yf+PEC9 R-600a+PEC9	Isocórico	NRTL	T: 293-348 K; x: 0.13-0.90
Sun et al. (2021)	R-1234ze+POE 85 R-1234yf+POE85	Isocórico	NRTL	T: 288-348 K; x: 0.09-0.92
Luo et al. (2023)	R-1243zf+PEC6 R-1243zf+PEC8	Isocórico	NRTL+K-K	T: 278-343 K
Jia et al. (2023)	R-1243zf+POE 68	Isocórico	NRTL	T: 283-343 K

Tabela 8 – Trabalhos experimentais sobre equilíbrio de fases e densidade de misturas de fluidos refrigerantes HFO e óleo lubrificante POE (Parte 2).

Referência	Mistura	Método	Modelo	Faixas
Lu et al. (2024)	R-1234ze+POE 46 R-1243zf+POE 46 R-1234yf+POE 46	Isocórico	NRTL	T: 298-353 K; x: 0.10-0.90
Leclercq et al. (2024)	R-1234ze+POE 68 R-1234yf+POE 68	Isocórico	NRTL	T: 293-353 K; x: 0.10-0.90
Sun et al. (2024a)	R-1233zd+PEC4 R-1233zd+PEC6 R-1233zd+PEC8	Isocórico	NRTL	T: 298-343 K; x: 0.30-0.82
Sun et al. (2024b)	R-1243zf+PAG 68 R-1243zf+POE 85 R-1243zf+PEC4	Isocórico	NRTL	T: 298-343 K; x: 0.12-0.78
Lu et al. (2025)	R-1234yf+DiPEC5 R-1234yf+DiPEC7 R-1234yf+DiPEiC9	Isocórico	NRTL	T: 288-348 K; x: 0.09-0.92
Brocus et al. (2022)	R-1234yf+POE 80 R-1234yf+POE 55 R-1234yf+POE 170 R-1233zd+POE 220	Sintético visual	SRK	T: 323-383 K
Zhao et al. (2021)	R-1234ze+PVE 32 R-1234ze+POE 32	Isocórico	PR	T: 313-353 K

Contudo, os valores reportados variam significativamente, mesmo para óleos lubrificantes de grau de viscosidade similar, o que evidencia a complexidade e a diversidade de ésteres na composição desses fluidos.

2.7 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

A revisão da literatura apresentada evidencia um progresso significativo no estudo das propriedades termofísicas de misturas de fluidos refrigerantes de baixo impacto ambiental com óleos lubrificantes. No entanto, a análise detalhada dos trabalhos publicados revela lacunas importantes que motivam a presente tese.

Observa-se uma concentração de estudos sobre solubilidade envolvendo HFOs, como o R-1234yf e o R-1234ze(E). Em contrapartida, a literatura é notavelmente escassa em trabalhos que investigam o comportamento de misturas com HCs, especialmente o R-290, apesar de sua relevância como refrigerante natural de GWP desprezível. Esta disparidade justifica a ne-

cessidade de gerar novos dados experimentais para misturas de R-290 com óleos lubrificantes POE.

Outra lacuna identificada é a escassez de dados experimentais de densidade para misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes em fase líquida. Conforme apresentado nas seções anteriores, a maioria dos estudos foca na determinação de dados de equilíbrio de fases, com apenas um número limitado de trabalhos reportando medições de densidade. A obtenção simultânea de dados de equilíbrio de fases e de densidade para as mesmas misturas é fundamental, pois permite uma avaliação mais rigorosa e consistente de modelos termodinâmicos, que devem ser capazes de descrever ambas as propriedades com precisão.

Diante disso, a presente tese visa preencher as lacunas identificadas, contribuindo com novos dados experimentais e uma avaliação de modelos termodinâmicos para as misturas. Portanto, o objetivo principal da presente tese é caracterizar o equilíbrio de fases e a densidade líquida de misturas dos fluidos refrigerantes HC e HFO e óleos lubrificantes POE, e avaliar modelos termodinâmicos baseados em equações de estado em relação à capacidade em calcular as propriedades medidas e identificar o tipo de equilíbrio observado experimentalmente. Para alcançar este objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram planejados:

- (i) Projetar, construir e validar uma bancada experimental para medição de equilíbrio de fases e densidade de líquido comprimido, utilizando o método sintético e um densímetro de tubo vibratório, respectivamente, permitindo a obtenção de dados de pressão de ponto de bolha e densidade em amplas faixas de temperatura e composição.
- (ii) Caracterizar experimentalmente o equilíbrio de fases (pressão de ponto de bolha e miscibilidade) e a densidade das misturas binárias: R-290 e POE ISO 32, e R-1234yf e POE ISO 68.
- (iii) Correlacionar os dados experimentais de equilíbrio de fases com as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (com e sem a aplicação de translação de volume para o cálculo de densidade) e Patel-Teja-Valderrama, e com a equação molecular PC-SAFT, avaliando o desempenho das equações de estado na predição das propriedades experimentais.
- (iv) Comparar diferentes abordagens de obtenção dos parâmetros dos óleos lubrificantes para as equações de estado, avaliando a sensibilidade dos resultados calculados em relação à metodologia utilizada, como o ajuste simultâneo a dados de densidade ou o uso de correlações da literatura.

Os fluidos refrigerantes foram selecionados por serem apontados como substitutos dos fluidos HFCs R-134a e R245fa, amplamente usados em CRO de pequena escala (EYERER et al., 2016; NAVARRO-ESBRÍ et al., 2017; ALBà et al., 2021; WHITE; SAYMA, 2020; BIANCHI et al., 2022). A seleção das viscosidades dos óleos lubrificantes que compõem as misturas levou em conta as lacunas identificadas na revisão bibliográfica e a relevância para CRO, considerando as viscosidades típicas encontradas em expansores volumétricos.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta a metodologia experimental utilizada para determinar as pressões de ponto de bolha e densidades das misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes. Inicialmente, são descritos os materiais utilizados e o aparato experimental, composto por uma célula de equilíbrio de fases para medições de pressão de ponto de bolha e um densímetro de tubo vibrante para determinação da densidade em fase líquida. Em seguida, são detalhados os procedimentos experimentais, o método de calibração do densímetro, a análise de incertezas das medições e, finalmente, a validação da metodologia através de comparações com dados experimentais da literatura.

3.1 MATERIAIS

Os fluidos empregados neste trabalho são detalhados na Tabela 9. Os óleos lubrificantes POE utilizados foram o Emkarate RL 32H, com grau de viscosidade ISO 32, e o Emkarate RL 68H, com grau de viscosidade ISO 68, designados a partir daqui como POE 32 e POE 68, respectivamente. Dados sobre as propriedades físico-químicas sobre ambos os óleos lubrificantes podem ser encontradas na Tabela B.1. Antes das medições, foram submetidos a um processo de degaseificação sob vácuo e agitação constante a água, o tolueno e os óleos lubrificantes. Os demais fluidos foram utilizados como foram recebidos.

Tabela 9 – Dados técnicos e pureza da amostra de fluido.

Material	Fabricante	Pureza
Dióxido de carbono	Linde	99.999 %
Hélio	Linde	99.9999 %
Água	Sigma-Aldrich	99.997 %
R-1234yf	Honeywell	99.9 %
Propano	Air Liquide	99.99 %
Tolueno	Sigma-Aldrich	99.9 %
Emkarate RL 32H	Lubrizol	–
Emkarate RL 68H	Lubrizol	–

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

As pressões de ponto de bolha foram medidas utilizando o método visual-sintético, no qual uma mistura de composição previamente definida é preparada em uma célula de equilíbrio,

e seu comportamento de fases é observado, seguido por medições de propriedades de equilíbrio como temperatura e pressão (FONSECA et al., 2011). A bancada experimental para os testes de equilíbrio de fases foi desenvolvida por Marcelino Neto e Barbosa (2014) e posteriormente modificada por Czubinski et al. (2020). O principal componente da bancada é a célula de equilíbrio (Figura 7), que consiste em um vaso de pressão cilíndrico com diâmetro interno de 17,3 mm e externo de 50 mm, com seu volume interno dividido em duas câmaras por um pistão móvel. A câmara frontal recebe a amostra de fluido sob investigação e é equipada com duas janelas de safira, uma para a iluminação e outra para observação visual de todo o volume interno da câmara. Na parte superior da mesma câmara, são conectadas as tubulações que fazem a ligação com a bomba seringa, e com os sensores de temperatura e pressão, e, na parte inferior, há uma terceira conexão usada para a ligação com o VTD.

A temperatura da amostra foi medida com um termômetro de resistência de platina de 100 ohm (Omega, modelo PR-10E-3-100-1/16), calibrado ao longo de toda a faixa de medição. As medições de pressão foram realizadas com um sensor de pressão (HBM, modelo P3 Top Class) com faixa de medição de 5 MPa, calibrado com uma balança de peso morto (modelo DH-Budenberg 580EHX). Uma jaqueta térmica, acoplada a um banho termostático, faz o controle da temperatura da amostra e garante uma estabilidade de $\pm 0,03$ K.

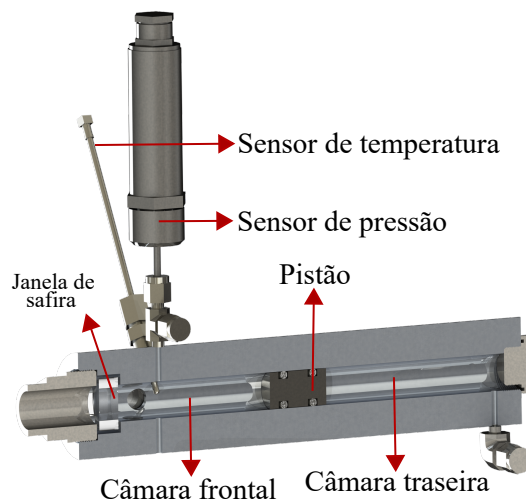


Figura 7 – Ilustração esquemática da célula de equilíbrio de fases.

A densidade das amostras foi medida utilizando um densímetro de tubo vibrante (*Vibrating Tube Densimeter - VTD*) comercial (Anton Paar, modelo DMA HPM), mostrado na Figura 8.a. Neste tipo de instrumento, a densidade do fluido é correlacionada à frequência de vibração de um tubo contendo a amostra, que oscila dentro de um campo eletromagnético (MAJER; PÁDUA, 2003).

O principal elemento do VTD consiste em um tubo vazado e dobrado em sua parte central para que tenha a forma de "U", com as extremidades fixadas em um bloco de metal que isola o tubo de vibrações externas (Figura 8.b). O VTD possui um sistema eletrônico que modula a perturbação produzida por um elemento de acionamento - responsável pela vibração do tubo - de tal forma a encontrar a frequência de ressonância de vibração. Uma corrente alternada é fornecida à bobina de acionamento para produzir uma força sobre um ímã capaz de movimentá-lo periodicamente, impactando-o no tubo a cada ciclo, provocando a vibração do tubo perpendicular a seu plano. Ao oscilar, o tubo movimenta o ímã da bobina de captação e induz uma corrente alternada com período correspondente ao da oscilação mecânica do tubo. O sinal elétrico emitido pela bobina de captação é transmitido a um contador de frequência, localizado na unidade de avaliação. Esta unidade, por sua vez, conecta-se a um módulo de interface (Anton Paar, modelo mPDS 5), que exibe os dados finais: a temperatura do fluido no tubo e o seu período de oscilação, com resoluções de 0,01 K e 0,001 μ s, respectivamente.

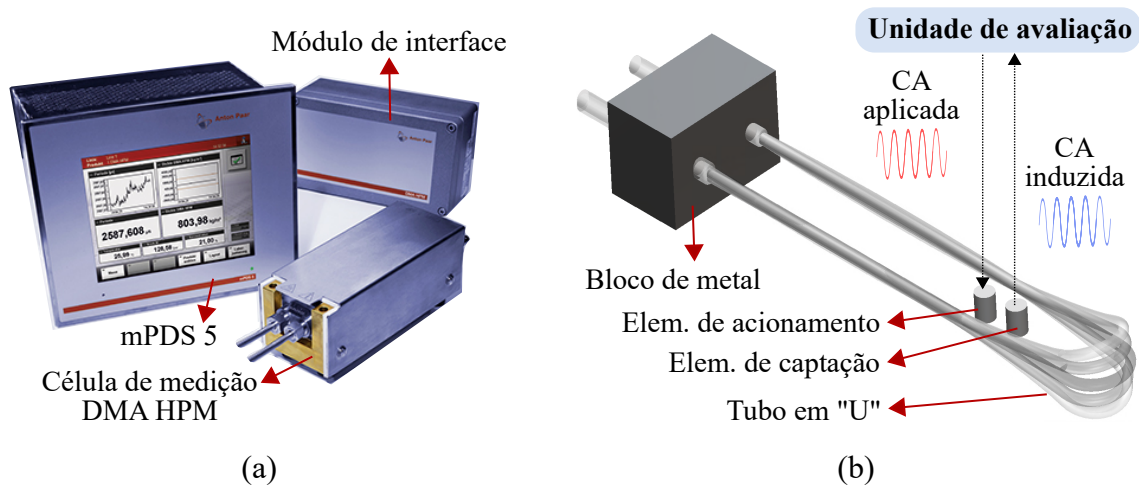


Figura 8 – Densímetro DMA HPM (Anton Paar): (a) interface mPDS5 e módulo de interface, (b) ilustração dos componentes internos.

A Figura 9 mostra a bancada de medição de equilíbrio de fases e de densidade. Além da célula de equilíbrio e do VTD, os equipamentos auxiliares que compõem a bancada incluem uma bomba seringa (Teledyne; modelo: 260D), usada para injeção do óleo lubrificante e controle da pressão da amostra, banhos termostáticos, cilindro com fluido refrigerante e sistema de aquisição de dados. Todos os componentes e tubulações foram isolados termicamente, a fim de evitar gradientes térmicos entre a amostra no interior do tubo e a parcela contida ao longo das tubulações.

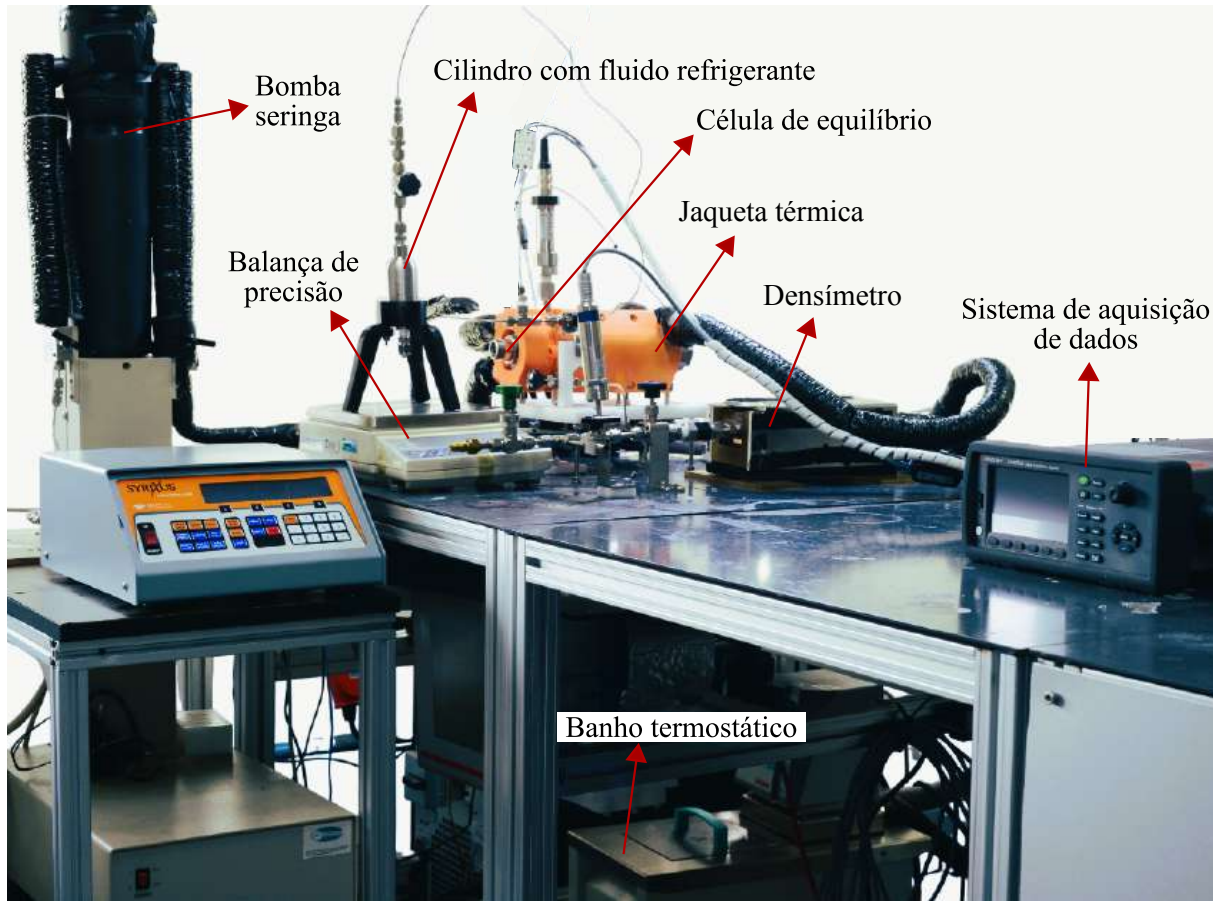


Figura 9 – Bancada de medição de equilíbrio de fases e densidade.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de fazer as medições, foi feita a limpeza de todo o sistema com solvente para remoção de resíduos de óleo lubrificante e outras impurezas. Em seguida, todo o sistema foi evacuado por uma bomba de vácuo (Edwards; modelo: E2M18). Após a evacuação, o sistema foi pressurizado com nitrogênio a aproximadamente 3 MPa para verificação de vazamentos nas conexões, tubulações e na célula de equilíbrio. A pressão foi monitorada durante um período mínimo de 12 horas. Caso fosse observado decaimento significativo de pressão, as conexões eram verificadas e o procedimento de teste de vazamento repetido. As etapas seguintes, que compreendem a preparação da mistura e a realização das medições, serão detalhadas tendo como referência o diagrama da bancada experimental ilustrado na 10.

No início da preparação da mistura, o fluido refrigerante foi transferido para um cilindro de aço inoxidável de 50 cm³ previamente evacuado. Primeiramente, a massa do cilindro foi aferida em uma balança semi-analítica (Sartorius, modelo Quintix 613). Em seguida, o cilindro foi posicionado sobre uma balança de precisão (Shimadzu, modelo UX2200H) e conectado à célula

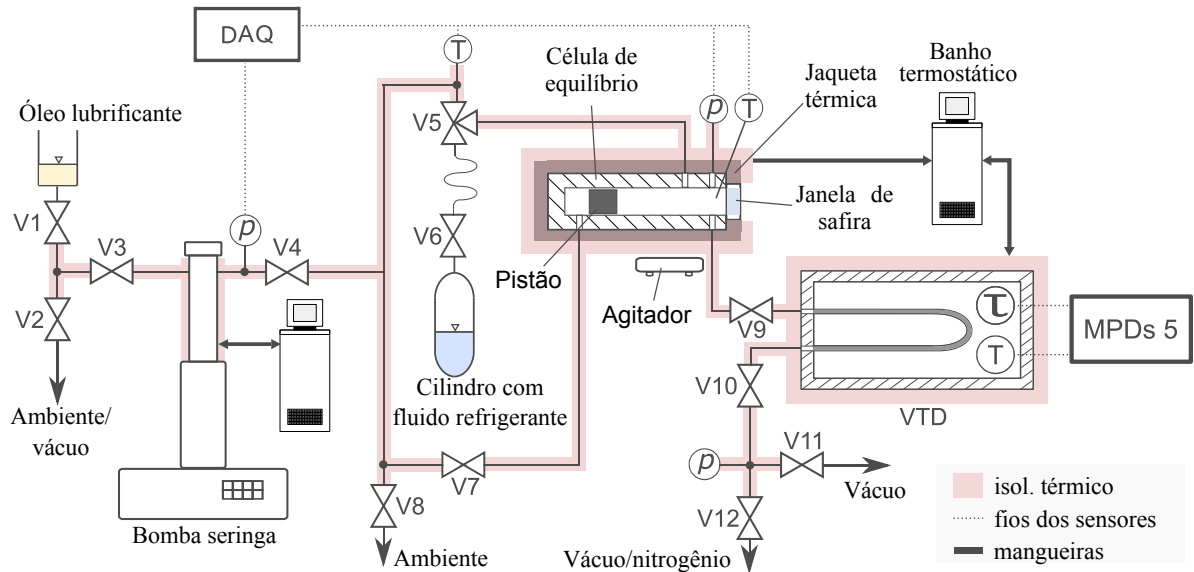


Figura 10 – Bancada de medição de equilíbrio de fases e de densidade.

de equilíbrio por meio de uma válvula de três vias (V5). Com a célula previamente evacuada, a válvula do cilindro foi aberta para inserir o fluido refrigerante até que a balança indicasse a massa alvo. Para determinar a massa efetivamente transferida, o cilindro foi então desconectado e sua massa novamente medida com a balança semi-analítica. Como correção final, a massa de refrigerante residual na fase vapor, contida no volume da tubulação entre as válvulas V5 e V6 (volume estimado em aproximadamente $1,25 \text{ cm}^3$), foi estimada analiticamente e subtraída da diferença das massas inicial e final do cilindro.

Após inserir o fluido refrigerante, a válvula V4 foi aberta para conectar a célula de equilíbrio à bomba seringa. Esta foi utilizada para injetar o volume de óleo lubrificante necessário para atingir a composição predefinida da mistura. Durante a injeção, a bomba seringa e a célula de equilíbrio foram mantidas na mesma temperatura por um banho termostático. Esta condição isotérmica é essencial para a determinação precisa da massa de óleo transferida. A bomba foi programada para operar no modo de pressão constante, mantendo uma pressão aproximadamente $0,5 \text{ MPa}$ acima da pressão de saturação do refrigerante nas condições de carregamento. A massa de lubrificante adicionada à câmara foi calculada a partir do volume deslocado pela bomba e da densidade do óleo lubrificante, determinada com base na temperatura e pressão registradas durante o processo.

Ao final da preparação, a mistura foi isolada do sistema fechando-se a válvula V5. A válvula V7 foi aberta para conectar a câmara posterior da célula à bomba seringa. Nesta configuração, o óleo lubrificante proveniente da bomba seringa atua como fluido hidráulico pressuri-

zador, permitindo o controle do volume da câmara frontal através do deslocamento do pistão. A pressão foi ajustada, movimentando-se o pistão para frente (reduzindo o volume da câmara frontal), até que uma fase homogênea fosse observada visualmente. O critério adotado foi ajustar a pressão para um valor suficientemente elevado (tipicamente 1,0 a 1,5 MPa acima da pressão de saturação esperada) para garantir a que mistura permaneça na fase de líquido comprimido. A mistura foi continuamente agitada por meio de um agitador magnético até que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. O equilíbrio foi indicado pela estabilidade temporal (ausência de uma clara tendência de aumento ou diminuição) das medições de pressão e temperatura. O tempo típico necessário para atingir a homogeneização completa foi de aproximadamente 7 horas sob agitação contínua, podendo variar dependendo da composição.

Após o período de homogeneização, a temperatura da célula de equilíbrio foi ajustada para o valor desejado e mantida constante por aproximadamente duas horas. Uma vez que a estabilidade da temperatura atingiu $\pm 0,02$ K durante um período de 10 minutos, iniciou-se o procedimento de medição do ponto de bolha. Para isso, a bomba seringa foi programada para operar no modo de vazão constante, promovendo a despressurização isotérmica da mistura. A pressão foi gradualmente diminuída através do recuo do pistão (aumento do volume da câmara frontal) a uma taxa controlada de $0,03 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ até que a formação da fase vapor fosse detectada na câmara frontal. A transição de fase foi identificada através de dois métodos complementares: (i) observação visual do surgimento de bolhas através das janelas de safira; e (ii) mudança abrupta na inclinação do gráfico de pressão em função do tempo, indicando que a pressão de ponto de bolha havia sido alcançada. A Figura 11 ilustra o comportamento típico da pressão durante o processo de despressurização isotérmica, evidenciando a mudança abrupta de inclinação no momento da transição de fase. A observação visual foi o método primário de detecção em todas as condições experimentais.

Após a detecção da transição de fase, o deslocamento do pistão foi imediatamente interrompido, e o agitador magnético foi desligado. As leituras de pressão e temperatura foram então registradas continuamente por 10 minutos e, posteriormente, calculadas as médias para determinar a pressão de ponto de bolha na temperatura correspondente. As medições foram repetidas três vezes em cada temperatura selecionada para verificar a repetibilidade. Após cada medição, a pressão era elevada novamente para restabelecer a condição de fase única, e o procedimento de despressurização era repetido. O desvio máximo observado entre as medições repetidas foi utilizado nos cálculos de incerteza experimental.

Após a conclusão de todas as medições de pressão de ponto de bolha para uma determi-

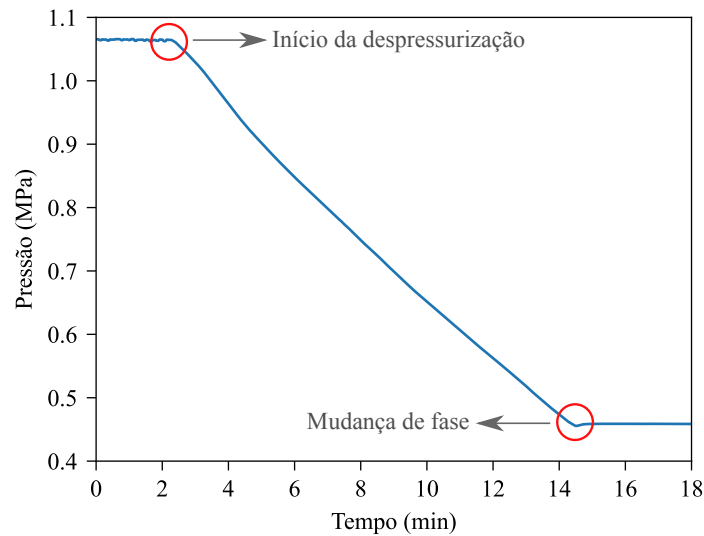


Figura 11 – Comportamento da pressão durante a despressurização isotérmica para detecção da transição de fase. O exemplo refere-se à mistura de R-290 e POE 32, a 313 K e fração molar de R-290 igual a 0,6211.

nada composição, parte da amostra foi transferida para o VTD para a realização das medições de densidade. Para garantir que a pressão da mistura permanecesse acima do ponto de bolha durante a transferência, evitando qualquer mudança de fase, seguiu-se o procedimento descrito por Czubinski et al. (2019). Inicialmente, a seção entre as válvulas V9 e V10 (previamente evacuada) foi pressurizada com nitrogênio a uma pressão próxima à da mistura na célula de equilíbrio. Em seguida, a válvula V9 foi aberta, e a bomba seringa foi ajustada para uma vazão constante inferior a $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Simultaneamente, a válvula V12 foi ajustada para regular e manter a pressão do nitrogênio aproximadamente constante. O volume total deslocado da mistura foi de aproximadamente 9 mL, o que equivale a três vezes o volume combinado do VTD e da tubulação entre as válvulas V9 e V10.

As medições de densidade foram realizadas sob condições isotérmicas, em diferentes níveis de pressão, aumentados incrementalmente. Para cada ponto de medição, a amostra foi ajustada à temperatura e pressão desejadas, aguardando-se um período de estabilização de aproximadamente duas horas. O equilíbrio foi considerado atingido quando as flutuações de pressão, temperatura e período de oscilação se mostraram inferiores a 0,003 MPa, 0,02 K e $0,015 \mu\text{s}$, respectivamente. Uma vez estabilizado o sistema, os dados foram registrados por 10 minutos para o cálculo do valor médio. O procedimento foi repetido ao menos duas vezes em cada condição para garantir a repetibilidade.

3.4 CALIBRAÇÃO DO VTD

De acordo com Majer e Pádua (2003), o modelo físico mais comumente usado para descrever a vibração do tubo considera o tubo como um sólido vazado de massa m_{VTD} e volume V_{VTD} , preenchido com um fluido de densidade ρ e suspenso por uma mola com rigidez D em um ambiente evacuado. De acordo com esta aproximação, a densidade do fluido contido no tubo pode ser escrita explicitamente como uma função linear do quadrado do período de oscilação, ou seja:

$$\rho = \frac{D}{4\pi V_{VTD}} \tau^2 - \frac{m_{VTD}}{V_{VTD}}. \quad (3.1)$$

Do ponto de vista teórico, obter a densidade do fluido contido no interior do tubo por meio do cálculo do período de oscilação do tubo do VTD depende fundamentalmente da caracterização precisa dos parâmetros físicos do tubo. Dada a complexidade de medir diretamente estes parâmetros, opta-se na prática por um modelo matemático similar ao da Equação 3.1, mas com parâmetros A e B que possam ser ajustados a partir de dados de densidade “conhecidos” (MAJER; PÁDUA, 2003):

$$\rho = A\tau^2 - B. \quad (3.2)$$

O procedimento de calibração destes parâmetros pode ser realizado de duas maneiras. Na forma mais tradicional, o fluido de referência é usado para determinar os valores de A e B quase nas mesmas condições de pressão e temperatura nas quais a densidade da amostra de fluido deve ser determinada. A segunda alternativa de calibração consiste em definir faixas de condições de pressão e temperatura semelhantes (mas não idênticas) àquelas em que a densidade da amostra será medida, que sejam capazes de estabelecer adequadamente a relação de A e B com a pressão e temperatura (MAY et al., 2014). A principal diferença desta forma de calibração em relação aos métodos mais clássicos é que, em vez de obter valores discretos de A e B em cada condição de temperatura e pressão, os parâmetros são definidos por funções contínuas, $A(p, T)$ e $B(p, T)$, através de polinômios formulados empiricamente ou de funções que agregam informações físicas da estrutura mecânica do tubo (BOUCHOT; RICHON, 2001).

May et al. (2014) revisaram os procedimentos de calibração disponíveis e as funções para ajuste dos parâmetros de VTD, e elaboraram um procedimento de calibração baseado em um modelo teórico de vibração do tubo considerando-o viga uniforme em balanço. O objetivo principal foi incorporar a relação de dependência dos parâmetros mecânicos do tubo com as condições de pressão e temperatura às funções usadas para modelar os parâmetros A e B , para

assim diminuir o número de medições necessárias para a calibração dos parâmetros, evitando assim o excesso de parâmetros ajustáveis. Seguindo a abordagem destes autores, os parâmetros do VTD são expressos como:

$$\rho(p, T) = A(p, T) \tau^2 - B(p, T), \quad (3.3)$$

onde,

$$A(p, T) = \left(\frac{\rho_{00}}{\tau_{00}^2} \right) \left[\frac{(1 + \beta_\tau p)}{(1 + \varepsilon_{\tau 1} T + \varepsilon_{\tau 2} T^2)^2 (1 + \alpha_V T + \beta_V p)} \right], \quad (3.4)$$

e,

$$B(p, T) = \frac{\rho_{00}}{(1 + \alpha_V T + \beta_V p)}. \quad (3.5)$$

Os parâmetros τ_{00} , $\varepsilon_{\tau 1}$, e $\varepsilon_{\tau 2}$ foram determinados pelo ajuste de dados de vácuo na faixa de temperatura de 283 K a 353 K, enquanto os parâmetros restantes (ρ_{00} , α_V , β_V , β_τ) foram obtidos pelo ajuste de dados de densidade experimental para água e hélio em temperaturas de 283 K a 353 K e pressões de até 5 MPa. Esses fluidos foram selecionados pois suas densidades podem ser calculadas com baixa incerteza utilizando equações de estado de referência de cada fluido, especificamente a de Wagner e Pruß (2002) para a água e a de Ortiz-Vega et al. (2020) para o hélio. Os parâmetros, cujos valores estão listados na Tabela 10, foram ajustados por meio da minimização das diferenças das densidades determinadas pela Equação 3.3 e aquelas calculadas com as equações de estado dos fluidos de referência.

Tabela 10 – Parâmetros do modelo de May et al. (2014) para o VTD usado no presente trabalho.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$\varepsilon_{\tau 1}$	$1.28663 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	α_v	$3.56249 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
$\varepsilon_{\tau 2}$	$5.04293 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-2}$	β_v	$3.57689 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$
τ_{00}	$2.58586 \cdot 10^3 \mu\text{s}$	β_τ	$-5.21913 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$
ρ_{00}	$1.68154 \cdot 10^4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		

Os desvios entre a densidade medida pelo VTD e a calculada pelas respectivas equações de estado da água e do hélio são mostrados na Figura 12. Os desvios máximos foram considerados na análise de incerteza de calibração do VTD.

A calibração do VTD foi verificada com medições de densidade de propano e de tolueno nas mesmas faixas de operação dos fluidos de calibração. A comparação com a equação de

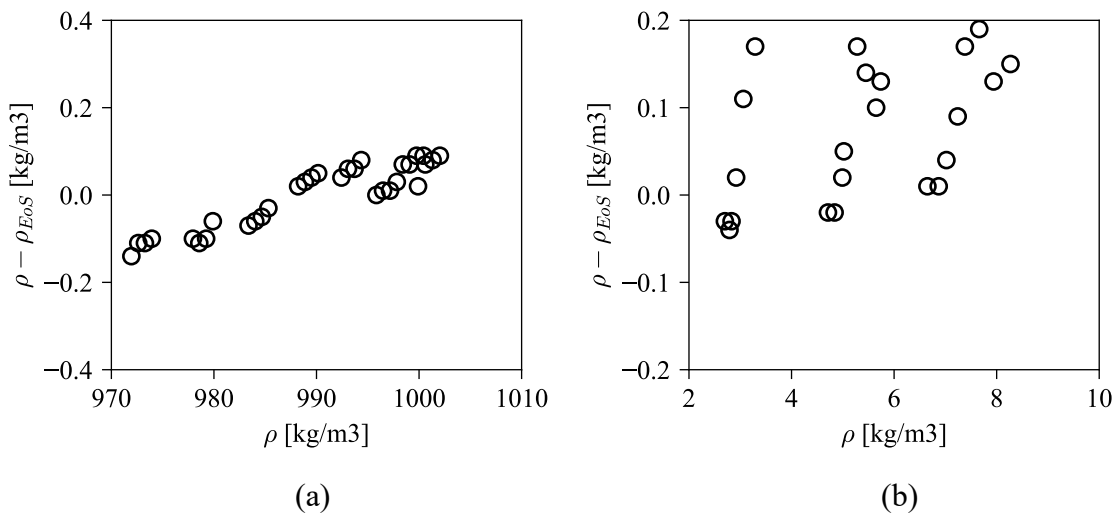


Figura 12 – Desvios entre as densidades medidas com o VTD e as calculadas (ρ_{EoS}) com a equação de estado da água (a), e com a do hélio (b).

estado do Lemmon et al. (2009) mostrou um desvio máximo de $-0,41 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para o propano. De forma análoga, as medições com tolueno apresentaram um desvio máximo de $0,14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ em relação à equação de Lemmon e Span (2006).

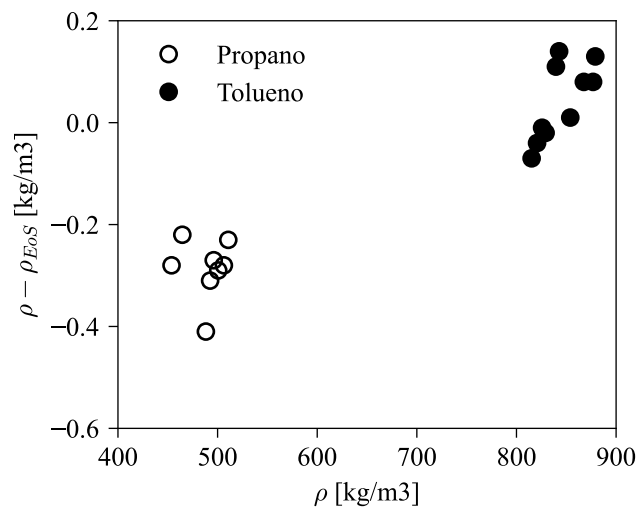


Figura 13 – Desvios entre as densidades medidas com o VTD e as calculadas com as equações de estado do propano e do tolueno

3.5 ANÁLISE DE INCERTEZAS DAS MEDIÇÕES

A seguir, são apresentadas as fontes de incerteza das medições de pressão de ponto de bolha e da densidade. A incertezas padrão combinadas associadas às medições foram estimadas seguindo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, contido na norma ISO/IEC (2008).

As incertezas de medição são reportadas com pelo menos dois algarismos significativos, conforme recomendação desta norma.

A incerteza padrão combinada na pressão de ponto de bolha, $u(p)$, foi calculada como a raiz da soma dos quadrados das incertezas associadas à temperatura, pressão e fração molar da mistura:

$$u^2(p) = u^2(p_{sp}) + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2 u^2(T) + \left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1). \quad (3.6)$$

A incerteza padrão das medições de temperatura, $u(T)$, foi de 0,17 K ($k = 2$), incluindo incertezas da calibração do sensor de temperatura (termômetro de referência e as constantes de ajuste da equação de Callendar–Van Dusen, usada para relacionar a resistência com a temperatura), da medição da resistência e das flutuações de temperatura durante os experimentos. O sensor de pressão foi calibrado *in situ* usando uma balança de peso morto (DH-Budenberg modelo 580EHX) em uma faixa de 1 a 50 bar. A incerteza padrão na pressão, $u(p_{sp})$, foi estimada em 0,01 MPa ($k = 2$), com base na calibração do sensor e nas flutuações de pressão.

A incerteza da fração molar de cada componente da mistura em uma dada composição é derivada das fontes de incertezas dos procedimentos de injeção do fluido refrigerante e do óleo lubrificante na célula de equilíbrio. Denominando o fluido refrigerante como o componente 1, a incerteza da fração molar pode ser derivada a partir da sua definição, $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, onde n_1 e n_2 são os números de mols dos componentes 1 e 2. Assim, a incerteza da fração molar pode ser definida por:

$$\begin{aligned} u^2(x_1) &= \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1}\right)^2 u^2(n_1) + \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2}\right)^2 u^2(n_2) \\ &= \frac{(1 - x_1)^2}{n^2} u^2(n_1) + \frac{x_1^2}{n^2} u^2(n_2). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Utilizando a relação, $m = nM$, a incerteza em relação ao número de mols ($u(n_1)$ e $u(n_2)$) pode ser substituída pela incerteza da massa de cada componente:

$$u^2(m_i) = \left(\frac{\partial m_i}{\partial n_i}\right)^2 u^2(n_i) + \left(\frac{\partial m_i}{\partial M_i}\right)^2 u^2(M_i) = M_i^2 u^2(n_i). \quad (3.8)$$

Substituindo a Equação 3.7 na Equação 3.8, e relação $m_i/x_i = mM_i/M$, chega-se à expressão:

$$u^2(x_1) = x_1^2(1 - x_1)^2 [u_r^2(m_1) + u_r^2(m_2)]. \quad (3.9)$$

onde $u_r(m_i)$ é a incerteza relativa da massa do componente i , $u_r(m_i) = u(m_i)/m_i$.

Portanto, para o cálculo da incerteza da fração molar do componente 1 é necessário calcular a incerteza da massa inserida de ambos os componentes. No caso do fluido refrigerante,

a massa efetivamente inserida na célula é dada pela diferença entre a variação da massa contida no cilindro e a massa que permanece no volume entre a válvula V5 a válvula V6 - aqui chamado de volume morto (VM):

$$m_1 = m_{cil,ini} - m_{cil,fin} - m_{VM}. \quad (3.10)$$

Logo, a incerteza padrão da massa do componente, $u(m_1)$, é calculada através da seguinte expressão:

$$u^2(m_1) = \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_{cil,ini}} \right)^2 u^2(m_{cil,ini}) + \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_{cil,fin}} \right)^2 u^2(m_{cil,fin}) + \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_{VM}} \right)^2 u^2(m_{VM}), \quad (3.11)$$

ou ainda,

$$u^2(m_1) = u^2(m_{cil,ini}) + u^2(m_{cil,fin}) + u^2(m_{VM}). \quad (3.12)$$

A incerteza do procedimento de medição da massa do cilindro contendo o fluido refrigerante é igual à incerteza da balança semi-analítica, $u(bal)$:

$$u(m_{cil,ini}) = u(m_{cil,fin}) = u(bal). \quad (3.13)$$

A massa do fluido contida no volume morto, m_{VM} , pode ser calculada através da medição do volume morto e da densidade do fluido nas condições de pressão (igual à pressão no interior da célula) e temperatura:

$$m_{VM} = \rho_{1,VM} V_{VM} \quad (3.14)$$

Logo, a incerteza da massa de fluido contida no volume morto, $u(m_{VM})$, é dada por:

$$u^2(m_{VM}) = \left(\frac{\partial m_{VM}}{\partial \rho_{1,VM}} \right)^2 u^2(\rho_{1,VM}) + \left(\frac{\partial m_{VM}}{\partial V_{VM}} \right)^2 u^2(V_{VM}) \\ = (V_{VM})^2 u^2(\rho_{1,VM}) + (\rho_{1,VM})^2 u^2(V_{VM}). \quad (3.15)$$

O procedimento de medição do volume morto, V_{VM} , consiste em inserir com a bomba seringa o volume necessário de fluido para preencher o volume morto até uma certa pressão que garanta a condição de líquido comprimido. A incerteza da medição do volume morto é definida pela incerteza dos volumes indicados pela bomba, antes e após o preenchimento do volume morto. Por sua vez, a incerteza da densidade do fluido contido no volume morto, $u(\rho_{1,VM})$, é a combinação das fontes das medições de temperatura e pressão do fluido, e à incerteza do cálculo da densidade usando a equação de estado do respectivo fluido refrigerante:

$$u^2(\rho_{1,VM}) = \left(\frac{\partial \rho_{1,VM}}{\partial T_{1,VM}} \right)^2 u^2(T_{1,VM}) + \left(\frac{\partial \rho_{1,VM}}{\partial p_{1,VM}} \right)^2 u^2(p_{1,VM}) + u^2(EoS). \quad (3.16)$$

A massa do óleo lubrificante, por sua vez, é determinada pelo volume deslocado pela bomba seringa, V_2 , e pela densidade do lubrificante, $m_2 = \rho_2 V_2$. Assim, a incerteza em relação a massa inserida, $u(m_2)$ é dada por:

$$u^2(m_2) = \left(\frac{\partial m_2}{\partial \rho_2} \right)^2 u^2(\rho_2) + \left(\frac{\partial m_2}{\partial V_2} \right)^2 u^2(V_2) = V_2^2 u^2(\rho_2) + \rho_2^2 u^2(V_2). \quad (3.17)$$

A incerteza do volume inserido corresponde à incerteza do deslocamento volumétrico da bomba seringa e $u(\rho_2)$ à incerteza dos dados experimentais de densidade dos óleos lubrificantes.

A incerteza padrão combinada associada às medições de densidade, $u(\rho)$, foi calculada como a raiz da soma dos quadrados das incertezas associadas as medições de temperatura, pressão, período de oscilação e da calibração do VTD:

$$u_\rho^2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,\tau}^2 u^2(T) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,\tau}^2 u^2(p_{ps}) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)_{T,p}^2 u(\tau)^2 + u^2(\rho_{cal}). \quad (3.18)$$

A incerteza na temperatura, $u(T)$, foi de 0,12 K ($k = 2$), considerando a incerteza do sensor integrado a célula de medição (conforme especificado pelo fabricante do VTD) e as flutuações de temperatura durante as medições. A incerteza no período de oscilação, $u(\tau)$, foi de 0,015 μs ($k = 2$), correspondendo à flutuação máxima observada. A incerteza de calibração, $u(\rho_{cal})$, inclui as incertezas da equação de estado de referência dos fluidos de calibração, $u(\rho_{EoS})$, e do modelo usado para os cálculos, $u(\rho_{mod})$. A incerteza da equação de estado corresponde à incerteza absoluta máxima da densidade calculada para a água a 283,10 K e 4,98 MPa ($k = 2$), conforme reportado por Wagner e Pruß (2002). A incerteza do modelo foi estimada como o dobro do desvio absoluto máximo entre as densidades medidas e as calculadas com a EoS de referência (0,19 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para o hélio), assumindo uma distribuição retangular.

A Tabela 11 resume as fontes consideradas e os valores de incerteza expandida ($k = 2$), assim como seus equivalentes em pressão e densidade.

É importante notar que a viscosidade das amostras de misturas de fluidos refrigerantes e óleos lubrificantes difere significativamente daquela dos fluidos usados na calibração do VTD. Portanto, para levar em conta os efeitos da viscosidade, correções de densidade foram calculadas usando o procedimento reportado por (FANDIÑO et al., 2005). Utilizando a correlação de viscosidade dinâmica para POE 32 de (MORAIS et al., 2020b), a correção máxima de densidade foi de 0,45 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a 283,15 K, diminuindo para 0,08 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a 348,15 K. No entanto, dada a falta de uma correlação de viscosidade confiável para as misturas estudadas e considerando que a correção máxima é significativamente menor que a incerteza expandida reportada, essas correções não foram incluídas nos resultados de densidade apresentados.

Tabela 11 – Fontes de incerteza e equivalentes para pressão de ponto de bolha e densidade.

Pressão de ponto de bolha		
Fonte	Incerteza expandida (k = 2)	Equivalente em pressão (MPa)
Temperatura	0,17 K	0,003
Pressão	0,003 MPa	0,003
Fração molar	0,0041 a 0,0245	0,004 a 0,043
Densidade		
Fonte	Incerteza expandida (k = 2)	Equivalente em densidade (kg/m³)
Temperatura	0,12 K	0,41
Pressão	0,003 MPa	0,11
Período	0,015 μ s	0,25
Calibração	0,66 kg/m ³	0,66
Fração molar	0,0006 a 0,0190	0,49 a 1,37

3.6 VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes das medições com as misturas, o procedimento experimental foi avaliado comparando dados medidos com dados de referência disponíveis na literatura. Para isso, realizaram-se primeiramente medições de equilíbrio de fases com a mistura de CO₂ e R-1234yf. A comparação dos resultados com os dados de Juntarachat et al. (2014) e Arami-Niya et al. (2020), apresentada na Tabela 12, mostrou desvios absolutos inferiores a 0,016 MPa, dentro da faixa da incerteza expandida das medições experimentais.

Tabela 12 – Comparação das medições de pressão de ponto de bolha da mistura de CO₂ e R-1234yf com dados de Juntarachat et al. (2014) e Arami-Niya et al. (2020).

x_1 [-]	T [K]	p [MPa]	$U(p)$ [MPa]	p_{ref} [MPa]	$p - p_{ref}$ [MPa]	$100(p - p_{ref})/p_{ref}$
0,1274	292,97	1,078	0,022	1,080	-0,02	-0,20
0,1676	338,23	3,016	0,034	3,032	-0,16	-0,52
0,1953	323,22	2,485	0,034	2,499	-0,14	-0,57
0,2043	292,96	1,390	0,023	1,390	0,00	-0,02

Em seguida, o procedimento de transferência da mistura da célula de equilíbrio para o VTD foi avaliado medindo a densidade de uma mistura de CO₂ e tolueno (fração molar de CO₂ = 0,2011) na fase líquida, entre 293,27 K e 333,19 K. Os resultados foram comparados com a equação de Tamman-Tait (DYMOND; MALHOTRA, 1988), cujos parâmetros foram ajustados com dados experimentais de Sanchez-Vicente et al. (2020) medidos entre 283,15 e 473,15 K, e fração molar de CO₂ de 0,2030. Como mostra a Figura 14, a comparação com

os dados interpolados reportados pelos autores apresentou um desvio máximo de $1,26 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, valor menor que a incerteza de medição da densidade das misturas, de $2,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k = 2$).

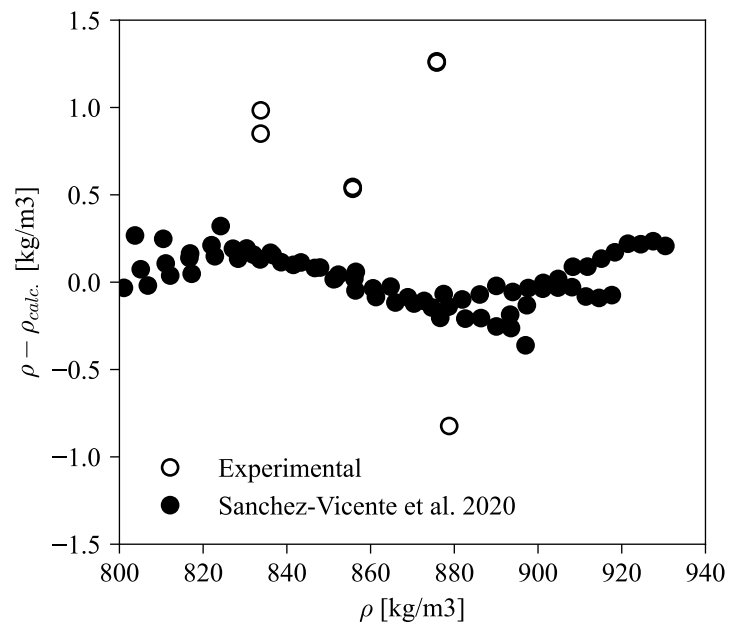


Figura 14 – Diferença entre os os resultados experimentais e os calculados com a equação de Tamman-Tait.

4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Desde os estudos pioneiros de Boyle de 1662, que concluiu que, para um dado gás a temperatura constante, o produto da pressão pelo volume, pV , é constante ("lei de Boyle"), a primeira EdE a descrever de forma unificada as fases líquida e gasosa de um fluido foi proposta por Johannes D. van der Waals, em 1873. A equação estabelece que as variáveis p , v e T de um fluido se relacionam através da seguinte expressão:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (4.1)$$

onde R é a constante universal, a é o parâmetro de atração e b o parâmetro de repulsão, também chamado de co-volume (ou volume molecular efetivo). No lado direito do sinal, o primeiro termo representa os efeitos de repulsão e o segundo os efeitos de atração sobre a pressão do fluido. Ao reescrever a Equação 4.1 em forma polinomial, obtém-se uma equação cúbica (de terceira ordem) em relação ao volume.

Mais de uma centena de equações de estado cúbicas foram publicadas desde que J. D. van der Waals propôs sua equação, com uma série de modificações propostas a fim de melhorar sua capacidade de predição (VALDERRAMA, 2003). A maioria dessas propostas consiste em modificar os termos de atração e de repulsão, e expressá-los como funções de outras variáveis. A modificação de maior sucesso, proposta em Redlich e Kwong (1949), foi no termo atrativo na equação de van der Waals, introduzindo uma função dependente da temperatura, a chamada função alfa, $\alpha(T)$. Soave (1972) propôs uma melhoria significativa à equação de Redlich e Kwong (1949) ao introduzir uma dependência de temperatura mais complexa para o parâmetro de atração. Através dessa modificação, o parâmetro a é expresso como um produto de uma constante a_c (função somente de propriedades críticas do fluido) e a função alfa:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (4.2)$$

O sucesso da equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) na correlação de equilíbrios de fase para hidrocarbonetos puros e em misturas impulsionou o desenvolvimento de novas melhorias nas equações cúbicas. Dentre elas, a modificação mais notável foi a proposta por Peng e Robinson em 1976. Ao empregar uma expressão diferente para o denominador do termo atrativo e uma forma funcional distinta para os parâmetros a e b , a equação de Peng-Robinson (PR)

permite melhores previsões de volumes molares na região de líquido e uma representação mais acurada do equilíbrio vapor-líquido para muitas misturas (VALDERRAMA, 2003). Tais vantagens a transformaram na equação cúbica mais utilizada atualmente na academia e na indústria (KONTOGEORGIS et al., 2019). A equação de PR para um fluido puro é expressa pela seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha(T, \omega)}{v(v + b) + b(v - b)}, \quad (4.3)$$

onde os parâmetros são definidos por:

$$a_c = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right), \quad (4.4)$$

$$b = 0,07780 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right), \quad (4.5)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + m(\omega)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2. \quad (4.6)$$

A Equação 4.6 é a função alfa proposta por Soave (1972), caracterizada pelo fator acêntrico ω e a temperatura crítica do fluido puro. Em Robinson e Peng (1978), os autores recomendaram gerar valores para m de acordo com o valor do fator acêntrico da substância: para aqueles compostos cujos fatores acênticos são menores ou iguais ao do n-decano ($\omega = 0,491$), m é gerado pela mesma equação proposta em Peng e Robinson (1976); e para moléculas mais pesadas, a sugestão é estimar m por um polinômio de terceira ordem em relação ao fator acêntrico (PINA-MARTINEZ et al., 2019):

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2, \quad \text{se } \omega \leq \omega_{n\text{-decano}}, \quad (4.7a)$$

$$m = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3, \quad \text{se } \omega > \omega_{n\text{-decano}}. \quad (4.7b)$$

As equações cúbicas de PR e SRK predizem um fator de compressibilidade constante no ponto crítico ($Z_c = p_c V_c / RT_c$), independentemente da natureza do fluido: para Soave-Redlich-Kwong, $Z_c = 0,333$; e para Peng-Robinson, $Z_c = 0,307$. Os valores reais podem variar significativamente, especialmente para fluidos polares e associantes: para metano, $Z_c = 0,286$; para propano, e para água, $Z_c = 0,229$. Essa é uma das razões de as previsões das densidades de líquido saturado de fluidos puros dessas equações apresentarem desvios em relação aos dados experimentais. Para mitigar esta limitação, Pénéloux et al. (1982) introduziram um parâmetro adicional nas equações cúbicas com o objetivo de minimizar o desvio entre o volume molar líquido previsto e os obtidos experimentalmente. A introdução do parâmetro empírico, c , conhecido como termo de correção (ou translação) contribui para diminuir o desvio da densidade calculada em relação aos dados experimentais, sem alterar os cálculos de pressão de saturação.

Uma investigação sobre o impacto da translação de volume em outras propriedades termodinâmicas pode ser encontrada nos trabalhos de Jaubert et al. (2016) e Privat et al. (2016).

A aplicação do parâmetro c requer que o volume molar do fluido puro calculado através da equação de estado cúbica, v_{EdE} , seja substituído pelo volume molar transladado, v_{cor} (ou corrigido):

$$v_{cor} = v_{EdE} - c. \quad (4.8)$$

O parâmetro de translação é igual à diferença entre o volume molar previsto pela equação de estado, v_{EdE} , e o de volume molar experimental de líquido saturado, v_{exp} , em uma temperatura reduzida, $T_r = 0,7$ (GMEHLING et al., 2015):

$$c = v_{EdE} - v_{exp}(T_r = 0,7). \quad (4.9)$$

Para corrigir essa deficiência, diversos autores propuseram equações cúbicas de estado com três ou quatro parâmetros ajustáveis. A equação cúbica de três parâmetros mais popular foi proposta por Patel e Teja (1982), sendo definida como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b) + c(v - b)}, \quad (4.10)$$

onde a , b e c são os parâmetros da equação, determinados por parâmetros dependentes do fluido. Valderrama (1990) generalizou as equações para obtenção dos três parâmetros em termos do fator acêntrico e do fator de compressibilidade no ponto crítico:

$$a_i = \Omega_{a,i} \frac{R^2 T_{c,i}^2}{p_{c,i}} = \Omega_{a,i} = (0,66121 - 0,76105 Z_{c,i}) \frac{R^2 T_{c,i}^2}{p_{c,i}}, \quad (4.11)$$

$$b_i = \Omega_{b,i} \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} = \Omega_{b,i} = (0,02207 + 0,20868 Z_{c,i}) \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}}, \quad (4.12)$$

$$c_i = \Omega_{c,i} \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} = \Omega_{c,i} = (0,57765 - 1,87080 Z_{c,i}) \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}}. \quad (4.13)$$

A principal vantagem da equação generalizada é sua capacidade melhorada de representar simultaneamente o equilíbrio de fases e as propriedades volumétricas, especialmente para compostos com fatores acênicos elevados. A equação de estado generalizada de Patel–Teja proposta por Valderrama (1990) foi uma das modificações mais importantes e amplamente utilizadas da equação original de Patel–Teja (PT) para fluidos polares e não polares (VALDERRAMA, 1990). Essa modificação proposta ficou amplamente conhecida como equação de estado de Patel–Teja–Valderrama (PTV). Segundo Li e Yan (2009), a equação PTV, juntamente

com as equações de Peng–Robinson (PR) e Soave–Redlich–Kwong (SRK), está entre as mais amplamente aplicadas na indústria de óleo e gás.

No presente trabalho, as pressões de ponto de bolha e as densidades do líquido foram correlacionadas utilizando a equação de estado cúbica de PR e a equação de PTV. Ambas as equações requerem parâmetros de fluido puro como entrada. Para a equação de estado de PR, esses parâmetros incluem a T_c , a p_c e o ω , enquanto que para a equação de PTV, além destes parâmetros, é necessário o volume crítico (v_c).

Para os fluidos refrigerantes R-290 e o R-1234yf, foram adotados os parâmetros nas equações de estado de Lemmon e Span (2006) e Richter et al. (2011), respectivamente. Com relação aos parâmetros do óleo lubrificante POE 32, considerou-se que o lubrificante é uma mistura hipotética com propriedades médias de ésteres lineares de pentaeritritol (PEC) e, possivelmente, ésteres PEC ramificados, embora se saiba que aditivos estão presentes em sua composição. Essa hipótese baseia-se na análise de Ressonância Magnética Nuclear de um óleo lubrificante similar (Emkarate RL 32-3MAF) do mesmo fabricante, apresentada por Morais et al. (2020b). Para o POE 68, considerou-se a mesma hipótese, embora provavelmente este lubrificante não seja totalmente composto por PEC, dado seu índice de viscosidade mais elevado. Para ambos os lubrificantes, os parâmetros foram calculados de acordo com procedimento sugerido em Yang et al. (2023). Os parâmetros críticos foram ajustados aos dados experimentais de densidades experimentais usando uma equação de Rackett modificada:

$$\rho_{atm} = \rho_c Z_c^{-(1-T/T_c)^{2/7}}, \quad (4.14)$$

onde Z_c foi assumido como 0,2563, conforme sugerido para ésteres por Vetere (1992). A pressão crítica foi então calculada a partir da definição de Z_c utilizando os valores obtidos de T_c e ρ_c . Por fim, os fatores acêntricos foram ajustados às equações de PR e PTV usando novamente os dados experimentais de densidade à equação de estado PTV. Para fins de comparação, além desta abordagem, os parâmetros críticos e os fatores acêntricos de cada óleo lubrificante também foram obtidos através de ajuste simultâneo aos dados de densidade usando cada equação de estado. Os resultados dos cálculos da pressão de ponto de bolha e da densidade para cada conjunto de parâmetros são apresentados no próximo capítulo.

4.2 EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT

As equações cúbicas discutidas anteriormente são ferramentas bem estabelecidas na indústria e fornecem bons resultados para vários sistemas. No entanto, sua capacidade preditiva

tende a ser limitada pela falta de uma descrição detalhada do fluido, principalmente em sistemas mais complexos formados por componentes de moléculas de cadeia longa e/ou ramificadas como por exemplo os pentaeritritóis.

Uma abordagem alternativa para modelagem de propriedades termodinâmicas de compostos mais complexos é a chamada *Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)*, proposta por Chapman et al. (1989). Na abordagem SAFT, as moléculas são modeladas como cadeias de associação formadas por segmentos esféricos (também chamados de monômeros), com sítios atrativos de curto alcance, usados para mediar interações de associação. Ao considerar as moléculas como cadeias, qualquer assimetria em relação à sua forma pode ser levada em consideração, ao contrário dos métodos baseados no modelo de van der Waals no qual as moléculas são consideradas esféricas (GOODWIN et al., 2010).

As diferentes escolhas possíveis para o fluido de referência deram origem a numerosas versões da SAFT. A PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*), publicada por Gross e Sadowski (2001), considera uma cadeia de segmentos de esferas rígidas como o sistema de referência para a aplicação da teoria de perturbação, ao invés de esferas duras. A formulação da PC-SAFT é baseada na expressão da energia de Helmholtz residual, que é decomposta em diferentes contribuições: o termo de referência de cadeias de esferas rígidas, o termo de dispersão, associado às interações atrativas entre segmentos, e o termo de associação, que descreve interações específicas como ligações de hidrogênio. Neste trabalho, não foi considerado o termo de associação, dado que os sistemas investigados não apresentam este tipo de interação específica. Assim, a caracterização dos fluidos é realizada unicamente a partir dos três parâmetros fundamentais da PC-SAFT: número de segmentos da cadeia (m), diâmetro efetivo do segmento (σ) e energia de interação entre segmentos (ε/k_B) (GOODWIN et al., 2010).

A base física da equação constitui sua maior vantagem, sendo a origem de suas capacidades preditivas, sua versatilidade de aplicação e possibilidade de extensão de sua formulação teórica. O significado físico dos parâmetros da SAFT é vantajoso por permitir o uso de valores independentes da temperatura que, para uma dada família homóloga, exibem tendências que podem ser facilmente estimadas. Esta característica é particularmente útil para prever o comportamento de componentes mais pesados ou até mesmo polímeros, onde dados experimentais podem ser escassos ou inexistentes.

Um exemplo desta aplicação foi apresentado por Razzouk et al. (2007), que desenvolveram correlações lineares dos parâmetros da PC-SAFT com a massa molecular para uma série de pentaeritritóis (PEs). Os autores demonstraram que os parâmetros m , $m\sigma^3$ e $m\varepsilon/k$ seguem

tendências lineares com o aumento da massa molecular, de acordo as seguintes equações:

$$m = 0,0119M_w + 5,0094, \quad (4.15)$$

$$m\sigma^3 = 1,8165M_w - 200,01, \quad (4.16)$$

$$m\varepsilon/k = 4,22M_w + 775,42. \quad (4.17)$$

Baseando-se no trabalho de Razzouk et al. (2007), Fouad e Vega (2019) investigaram teoricamente a solubilidade de diversos refrigerantes de baixo *GWP*, entre eles R-1234yf, R-1234ze(E) e R-600a, em PECs, utilizando as relações dos parâmetros da PC-SAFT para estimar os parâmetros dos PECs com indisponibilidade de dados experimentais.

No presente trabalho, os valores dos parâmetros da PC-SAFT usados para o fluido refrigerante R-290 foram obtidos de Gross e Sadowski (2001). Para o R-1234yf, foram usados dois conjuntos diferentes de valores, disponíveis em Esper et al. (2023) e em Anoune et al. (2021). Para os óleos lubrificantes POE 32 e 68, novamente considerando que ambos são misturas de PECs, foram usadas as relações de Razzouk et al. (2007) para a obtenção dos parâmetros.

Como as massas molares dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68 são desconhecidas, adotou-se a abordagem de Huber et al. (2002), citado no Capítulo 2, no qual M_w é estimada de forma iterativa a partir de, pelo menos, um dado experimental de densidade. De acordo com o procedimento descrito pelos autores, inicialmente assume-se um valor aproximado de M_w com o qual são calculados os parâmetros da equação de estado usando as Equações 4.15 a 4.17. Em seguida, a densidade é calculada nas mesmas condições do dado experimental. O procedimento foi avaliado calculando-se o valor de M_w do óleo lubrificante (Emkarate RL 32-3MAF) reportado por Morais et al. (2020b), conforme resultados de análise de Ressonância Magnética Nuclear. O valor de M_w resultante do procedimento iterativo calculado pela PC-SAFT foi de $574,62 \text{ g.mol}^{-1}$, situando-se dentro da faixa de incerteza da medição por RMN ($560,26 \pm 16,27 \text{ g.mol}^{-1}$).

A fim de avaliar o efeito do número de pontos de densidade sobre o valor calculado de M_w , dois diferentes conjuntos de dados foram usados para o procedimento iterativo de ajuste: (i) com base nas medições experimentais de densidade obtidas neste estudo e (ii) utilizando os valores de densidade a 293,15 K disponíveis na ficha técnica do POE 32 e do POE 68. De forma análoga à comparação das formas de obtenção dos parâmetros das equações cúbicas, os parâmetros da PC-SAFT também foram ajustados simultaneamente às densidades experimentais dos lubrificantes, com o intuito de avaliar os resultados dos dois procedimentos de cálculo.

4.3 REGRAS DE MISTURA

Para que se possam aplicar as equações de estado na correlação e na predição do equilíbrio de fases de misturas, deve-se introduzir uma relação de dependência composicional nos parâmetros das equações. Isto é feito por meio de regras de mistura e combinação entre os parâmetros das equações de estado, utilizadas para obter estimativas dos parâmetros de uma equação de estado a partir dos parâmetros dos componentes puros que compõem a mistura.

Para uma mistura de n componentes, o conjunto mais simples de regras de mistura para os parâmetros a e b nas equações de estado de dois parâmetros como a de PR é definido como:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (4.18)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (4.19)$$

onde x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j , respectivamente. os índices ii e jj indicam os parâmetros da substância pura e os índices ij representam os parâmetros que definem as interações cruzadas entre os componentes da mistura. Essas regras de mistura são conhecidas como regras de mistura do tipo "um fluido" (*one fluid*) de van der Waals. Para equações de três parâmetros (como a de Patel-Teja-Valderrama), uma regra de mistura semelhante é aplicada ao parâmetro c . Para interações entre componentes diferentes ($i \neq j$), são utilizadas regras de combinação geométrica para o cálculo de a_{ij} , e médias aritméticas para b_{ij} e c_{ij} :

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}), \quad (4.20)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}, \quad (4.21)$$

$$c_{ij} = \frac{c_{ii} + c_{jj}}{2}. \quad (4.22)$$

O parâmetro de interação binária, k_{ij} , é um fator empírico adicionado para aumentar a precisão nos cálculos de equilíbrio de fases (VLE) para misturas binárias. Esse parâmetro ajustável é obtido por regressão de dados experimentais de VLE da mistura de interesse. Em princípio, uma única isotérma ou até mesmo um único ponto experimental pode ser suficiente para estimar k_{ij} . Contudo, para aplicações práticas, dados em várias isotérmicas costumam ser usados para determinar o valor mais adequado de k_{ij} . Para reduzir a incerteza em sistemas nos quais um dos componentes está em condição supercrítica, pode-se adotar um k_{ij} dependente da temperatura. Além disso, já foram propostos parâmetros binários também nas regras de combi-

nação das Equações 4.21 e 4.22. Apesar de proporcionarem alguma melhora na correlação, esse tipo de abordagem aumenta o número de parâmetros ajustáveis e, em geral, deve ser evitada.

Na equação PC-SAFT, para o cálculo de propriedades de mistura, são necessários os parâmetros binários σ_{ij} e ε_{jj} . Esses parâmetros podem ser aproximados por meio de regras de combinação, através de relações mais conhecidas como regras de Lorentz-Berthelot, definidas por:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad (4.23)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}(1 - k_{ij}). \quad (4.24)$$

De forma similar a equações cúbicas, é introduzido um parâmetro de interação binária ajustável, k_{ij} , para melhorar a representação de misturas não ideais.

Uma das formas de melhorar a capacidade das equações de estado cúbicas é por meio de regras de mistura que permitem a incorporação de uma expressão para a energia de Gibbs em excesso (ou seja, um modelo de coeficiente de atividade) dentro da equação de estado (ORBEY; SANDLER, 1998). O objetivo é estabelecer uma relação entre os parâmetros da equação de estado (a e b), a composição da mistura e um modelo de energia de Gibbs em excesso (NRTL, Wilson, etc). Com a combinação desses modelos, pode-se estender a aplicação de equações de estado à descrição de misturas com alto grau de não idealidade, além do que é possível com os modelos de mistura de van der Waals e suas variantes (KONTOGEOGRIS; COUTSIKOS, 2012).

Para derivar a maioria dos modelos de coeficiente de atividade em equações de estado, parte-se da igualdade da energia de Gibbs molar em excesso, g^E , ou da energia de Helmholtz molar em excesso, a^E , calculadas através de uma equação de estado e de um modelo de coeficiente de atividade, em uma pressão de referência, p_{ref} :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{p_{ref}}^{\text{Eq. de estado}} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{p_{ref}}^{\text{Modelo de } \gamma}, \quad (4.25)$$

$$\left(\frac{a^E}{RT}\right)_{p_{ref}}^{\text{Eq. de estado}} = \left(\frac{a^E}{RT}\right)_{p_{ref}}^{\text{Modelo de } \gamma}. \quad (4.26)$$

A escolha da pressão de referência (p_{ref}), pressão infinita e pressão zero, é o que define as diferentes regras de mistura (KONTOGEOGRIS; COUTSIKOS, 2012). A regra de mistura de Huron-Vidal (HV) foi a primeira a ser desenvolvida com base nessa abordagem. Ela se baseia na premissa de que a igualdade entre a energia de Gibbs de excesso da equação de estado e a do modelo de coeficiente de atividade ocorre a uma pressão que tende ao infinito ($p \rightarrow \infty$). De

acordo com a regra de mistura de HV, os parâmetros a e b são expressos, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$a(x) = b(x) \left[\sum_{i=1}^C x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) - DG_m^E \right], \quad (4.27)$$

$$b(x) = \sum_{i=1}^C x_i b_i. \quad (4.28)$$

Na Equação 4.27, D é uma constante que depende da equação de estado utilizada. Para o caso específico da equação de estado de Peng-Robinson, tem-se que (KONTOGEOGRIS; COUTSIKOS, 2012):

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g^{E,\infty}}{0.6232}. \quad (4.29)$$

Devido à sua derivação, a regra de Huron-Vidal é mais consistente quando combinada com modelos de coeficiente de atividade que são puramente "energéticos", ou seja, que não possuem um termo combinatório, como é o caso do modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid), de Renon e Prausnitz (1968). A combinação da regra de HV com o modelo NRTL tem sido utilizada com sucesso para correlacionar o equilíbrio de fases de sistemas altamente não-ideais (KONTOGEOGRIS; COUTSIKOS, 2012).

O modelo NRTL é um modelo de coeficiente de atividade desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968) para misturas líquidas não ideais. Baseia-se no conceito de composição local, similar ao modelo de Wilson, assumindo que as moléculas se distribuem de maneira não aleatória devido a diferenças energéticas. As hipóteses incluem: (1) a existência de células locais com composição diferente da global; (2) parâmetros de interação binária relacionados às energias intermoleculares; (3) o parâmetro de não-aleatoriedade (α) que quantifica o desvio da distribuição aleatória (PRAUSNITZ et al., 1999). Para o modelo NRTL, a energia de Gibbs em excesso é calculada por:

$$G^E = nRT \sum_i \left[\frac{x_i \sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \right], \quad (4.30)$$

onde G_{ij} e τ_{ij} são definidos como:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (4.31)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}. \quad (4.32)$$

Nessas equações, x_i é a fração molar do componente i , T é a temperatura absoluta e n é o número total de mols. O parâmetro c_{ij} é conhecido como parâmetro de não-aleatoriedade e está relacionado à distribuição não uniforme das moléculas na mistura. Os parâmetros τ_{ij} e G_{ij}

estão relacionados às energias de interação entre os pares de moléculas $i - j$ e $j - i$. Por fim, a_{ij} e b_{ij} são parâmetros de interação binária, que não são simétricos (ou seja, $a_{ij} \neq a_{ji}$), e são ajustados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases.

4.4 ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS E CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES

Neste trabalho, todas as equações de estado e os algoritmos de cálculo de equilíbrio termodinâmico foram implementados utilizando a biblioteca Clapeyron.jl (WALKER et al., 2022), desenvolvida na linguagem Julia, especificamente para modelagem de propriedades termodinâmicas. Essa biblioteca oferece uma estrutura modular que permite a definição direta de equações de estado cúbicas e não cúbicas, bem como sua integração com diferentes regras de mistura e modelos de coeficientes de atividade. Além disso, o Clapeyron.jl disponibiliza funções robustas para cálculos de equilíbrio de fases, como `tp_flash`, `bubble_pressure` e `VLLE_pressure`, que foram empregadas ao longo deste trabalho.

Conforme será discutido no próximo capítulo, a mistura de R-1234yf e POE 68 apresentou uma região de imiscibilidade em uma certa faixa de composição. Para traçar as curvas de equilíbrio, foram usadas três funções da biblioteca Clapeyron.jl, cada uma especificamente para os diferentes tipos de cálculo de equilíbrio, descritas a seguir de acordo com a documentação disponível. Para os cálculos de *flash* líquido-líquido, empregou-se a função `tp_flash` com o método padrão `MichelsenTPFlash`, que implementa o algoritmo de Michelsen (1982) baseado na minimização da energia livre de Gibbs do sistema, utilizando um algoritmo de substituição sucessiva para atualizar as composições das fases, seguido de um procedimento de otimização que garante a convergência para o estado de menor energia livre disponível. Para os cálculos de pressão de bolha, utilizou-se a função `bubble_pressure` com o método `FugBubblePressure`, que resolve o equilíbrio líquido-vapor através da condição de iso-fugacidade entre as fases, empregando substituição sucessiva combinada com um algoritmo de Newton-Raphson que ajusta a pressão até a convergência. A determinação do ponto de VLLE foi realizada por meio da função `VLLE_pressure`, que implementa um algoritmo de otimização multivariável para encontrar as condições em que três fases coexistem simultaneamente, resolvendo o sistema de equações não lineares que define a igualdade dos potenciais químicos de cada componente nas três fases.

O procedimento de inicialização para o cálculo de Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

(ELLV) começa com um cálculo `tp_flash`, configurado com a opção `equilibrium=:lle`. Para cada isoterma, um valor de pressão p é estrategicamente pré-selecionado, de modo que o par de condições (T, p) esteja localizado intencionalmente dentro da região de Equilíbrio Líquido-Líquido. Ao forçar o `tp_flash` a encontrar especificamente um equilíbrio entre duas fases líquidas, ignorando temporariamente a fase vapor, ele retorna uma matriz contendo as frações molares das duas fases líquidas em equilíbrio, fornecendo estimativas que satisfazem a condição de igualdade de fugacidade entre as fases líquidas.

A partir desses resultados preliminares, são calculados os volumes molares específicos das duas fases líquidas utilizando a equação de estado. As frações molares das fases líquidas são extraídas diretamente da matriz obtida na etapa anterior, enquanto a fração molar da fase vapor é inicializada com um valor extremamente pequeno devido a baixa volatilidade do POE 68. As estimativas iniciais (três volumes específicos e três frações molares) são, então, concatenadas e passadas à função `VLLE_pressure`. A partir desta inicialização, a `VLLE_pressure` executa um processo iterativo de otimização não-linear multivariável para determinar a única pressão na qual a condição de equilíbrio VLLE é satisfeita, ou seja, onde a fugacidade de cada componente é idêntica nas três fases coexistentes. Utilizando algoritmos de otimização que incorporam estratégias de inicialização e análise de estabilidade baseada no critério de distância do plano tangente, a função ajusta simultaneamente a pressão e as composições de todas as fases até que esse critério termodinâmico seja atingido dentro de uma tolerância pré-estabelecida.

Uma vez determinada a condição de equilíbrio ELLV, as curvas de equilíbrio restantes são traçadas. Para delimitar as regiões de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), emprega-se um cálculo de pressão de bolha através da função `bubble_pressure`, configurada com a opção `FugBubblePressure(nonvolatiles=["POE68"])`, que trata adequadamente o POE 68 como componente não volátil. Este procedimento é realizado varrendo as composições da fase líquida em duas faixas distintas: da composição pura do R-1234yf até a composição da fase líquida rica do refrigerante no ponto VLLE, e da composição pura do POE 68 até a composição da fase líquida rica em POE 68 menos volátil, no ponto VLLE. Para cada valor de composição, a função calcula iterativamente a pressão exata na qual a mistura alcança o ponto de bolha. A união de todos os pontos de pressão e composição calculados forma as linhas curvas características de ELV, que se conectam de forma contínua e termodinamicamente consistente aos pontos de equilíbrio ELLV.

Para traçar a região de imiscibilidade em pressões superiores à do equilíbrio ELLV, executa-se uma sequência de cálculos de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) utilizando nova-

mente `tp_flash` com a configuração `equilibrium=:lle`. Partindo da pressão de equilíbrio ELLV e incrementando os valores de pressão até aproximadamente três vezes o valor inicial, o algoritmo de Michelsen calcula as composições molares das duas fases líquidas que coexistem em equilíbrio para cada nível de pressão. A partir disso, são determinadas as curvas das fronteiras da região de ELL, que, devido à baixa sensibilidade das composições líquidas à pressão, se caracterizam como linhas quase verticais no diagrama.

Para o ajuste dos parâmetros dos óleos lubrificantes e dos parâmetros de interação binária, foi utilizado o algoritmo de otimização ECA (*Evolutionary Centers Algorithm*), disponível no `Clapeyron.jl` através da integração com a biblioteca `Metaheuristics.jl`. O ECA é um algoritmo metaheurístico de otimização global baseado em centros evolutivos, proposto por Mejía-de-Dios e Mezura-Montes (2019), sendo especialmente adequado para problemas de otimização não linear com múltiplos mínimos locais.

Os parâmetros de interação binária e os parâmetros de fluido puro das duas equações de estado foram ajustados minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais de pressão de bolha ou densidade (θ_{exp}) e os valores correspondentes calculados pela equação de estado (θ_{calc}):

$$\text{Obj. function} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sqrt{(\theta_{\text{calc},i} - \theta_{\text{exp},i})^2}, \quad (4.33)$$

onde N é o número de medições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados experimentais obtidos neste trabalho, além da correlação por diferentes equações de estado. Inicialmente, são apresentadas as densidades dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68. Em seguida, são apresentados os dados de equilíbrio de fases (pressões de ponto de bolha) e de densidade para as misturas de R-290 e POE 32 e R-1234yf e POE 68, incluindo a avaliação do desempenho das equações de estado. Por fim, apresentam-se os resultados de calor específico dos óleos, bem como a comparação entre valores experimentais, correlações disponíveis na literatura e previsões das equações de estado.

As comparações entre as pressões de ponto de bolha e densidades experimentais e aquelas calculadas utilizando as equações de estado foram feitas em termos do desvio absoluto relativo médio (AARD) e do desvio absoluto relativo máximo (MARD), definidos como:

$$AARD = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\theta_{\text{exp},i} - \theta_{\text{calc},i}|}{\theta_{\text{calc},i}}, \quad (5.1)$$

$$MARD = \max \left(100 \cdot \frac{|\theta_{\text{exp},i} - \theta_{\text{calc},i}|}{\theta_{\text{calc},i}} \right). \quad (5.2)$$

5.1 DENSIDADE DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES POE 32 E 68

As densidades dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68 foram medidas em uma faixa de temperatura de 283,15 K a 343,15 K e em pressões de 0,1 MPa, 2,5 MPa e 5,0 MPa. Os dados obtidos para cada ponto experimental são apresentados na Tabela A.1, juntamente com suas respectivas incertezas expandidas combinadas. A Figura 15.a mostra o comportamento da densidade em função da temperatura para ambos os óleos lubrificantes nas três pressões medidas. Conforme esperado, observa-se uma dependência linear e decrescente da densidade com o aumento da temperatura para todas as condições analisadas; o comportamento é característico de líquidos, que se expandem termicamente. Embora os dois óleos lubrificantes tenham classificações de viscosidade distintas, suas densidades e o comportamento térmico correspondente são praticamente idênticos em toda a faixa de temperatura e pressão estudada. Uma possível razão para isso é que, ao aumentar o comprimento da cadeia dos ésteres buscando aumentar a viscosidade final do lubrificante, (adicionando, por exemplo, mais grupos -CH₂-), o acréscimo

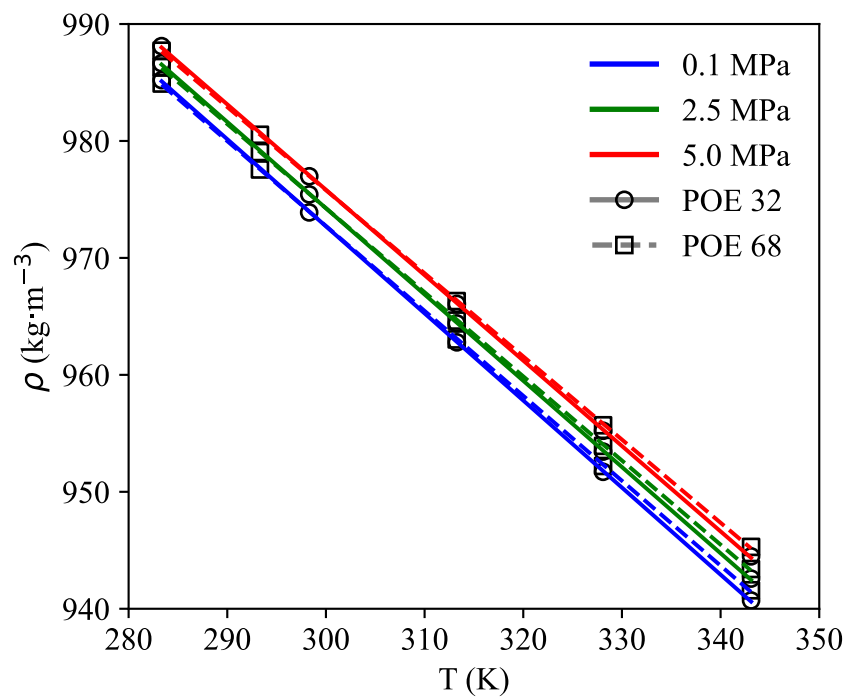
de massa molar vem acompanhado de um aumento quase proporcional do volume molar e, consequente, a pouca variação na relação massa/volume do lubrificante.

A Figura 15.b apresenta uma comparação entre os dados de densidade medidos neste trabalho e valores da literatura para óleos lubrificantes POE com diferentes viscosidades, todos à pressão de 0,1 MPa. Os dados da literatura incluem POE 32 (MORAIS et al., 2020a), POE 46 (LU et al., 2024), POE 75 (JIA et al., 2020) e POE 85 (SUN et al., 2021). As linhas contínuas indicam os resultados do ajuste linear para cada conjunto de dados experimentais de densidade, cujos coeficientes são apresentados na Tabela 13.

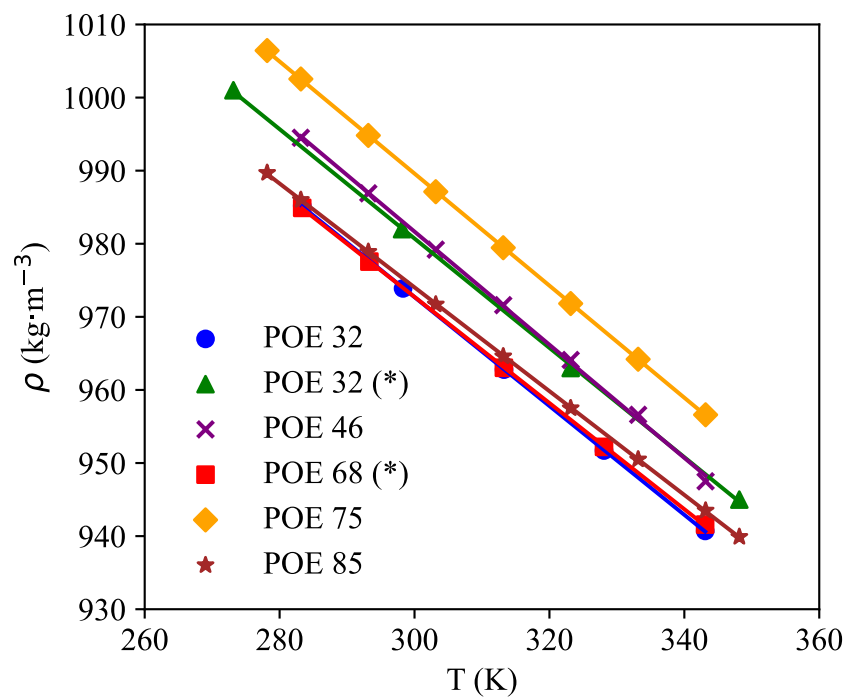
Em um caso prático, considerando os dados de densidade informados nas fichas técnicas dos óleos lubrificantes POE 32 ($977,0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e POE 68 ($977,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) usados no presente trabalho, se suas densidades forem calculadas utilizando o coeficiente angular a do POE 85 — escolhido por apresentar a maior diferença em relação aos parâmetros do POE 32 e POE 68 — as densidades resultantes dessa extrapolação resultariam em uma diferença menor que $3,00 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ em relação aos dados experimentais, valor ligeiramente menor que a incerteza expandida das medições de densidade ($0,90 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), o que demonstra a similaridade dos comportamentos dos POEs avaliados.

Tabela 13 – Parâmetros do ajuste linear dos dados experimentais de densidade e coeficiente de determinação (R^2) para os óleos lubrificantes POEs.

Óleo lubrificante	$a / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$b / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	R^2
POE 32 (pres. trab.)	-0.7447	1196.1098	0.99997
POE 68 (pres. trab.)	-0.7261	1190.5726	0.99996
POE 32	-0.7520	1206.4088	0.99989
POE 46	-0.7739	1213.8414	0.99933
POE 75	-0.7666	1219.5850	0.99999
POE 85	-0.7101	1187.0663	0.99998



(a)



(b)

Figura 15 – Comportamento das densidades dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68 em função da temperatura, para as pressões de 0,1 a 5,0 MPa.

5.2 EQUILÍBRIO DE FASES E DENSIDADE PARA A MISTURA DE R-290 E POE 32

Os parâmetros dos fluidos puros usados nas equações PR, PTV e PC-SAFT estão na Tabela 14. Os parâmetros do POE32 foram obtidos usando as densidades medidas e o procedimento descrito no capítulo anterior.

Tabela 14 – Parâmetros das equações de estado PR, PTV e PC-SAFT para os fluidos R-290 e POE32.

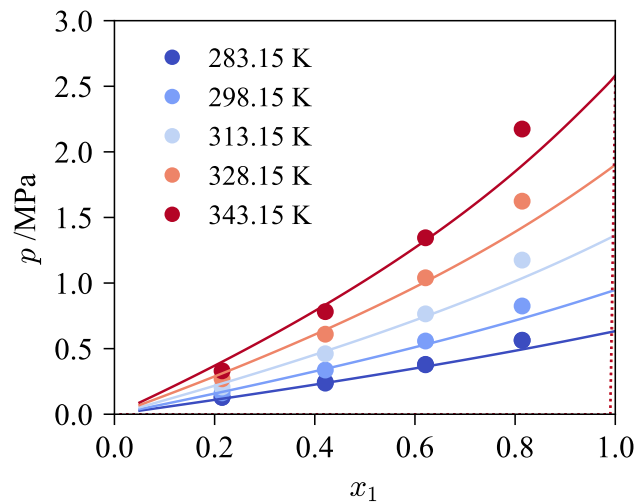
Fluido	M_w (g mol ⁻¹)	T_c (K)	p_c (MPa)	v_c (m ³ mol ⁻¹)	ω_{PTV} (-)	ω_{PR} (-)	m (-)	σ (Å)	ε/κ (K)
R-290	44.10	369.89	4.251	0.000203	0.152	0.152	2.0811	3.6184	200.2
POE 32	608.01	744.05	0.784	0.002022	0.921	1.600	12.244	4.1960	272.9

5.2.1 Equilíbrio de fases

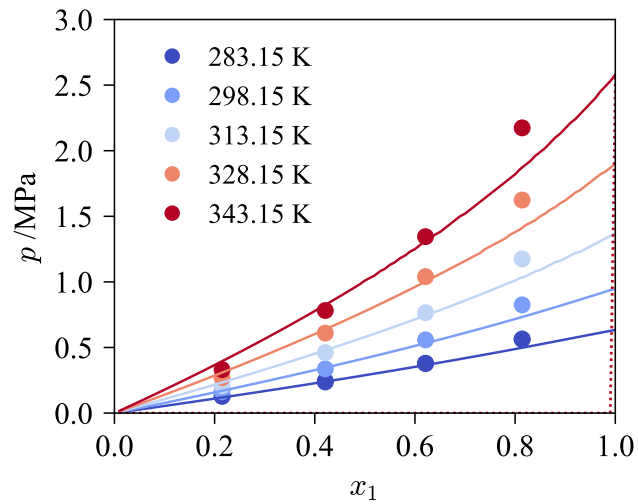
A Tabela A.2 apresenta os dados experimentais de pressão de ponto de bolha para a mistura de R-290 e POE 32. Foram realizadas medições em quatro composições distintas, com frações molares de R-290 de 0,2149, 0,4210, 0,6211 e 0,8140. Estas composições correspondem, respectivamente, a frações mássicas de 0,0195, 0,0501, 0,1062 e 0,2409. Para cada mistura, as medições foram conduzidas em temperaturas, na faixa de 283,15 a 343,15 K. A tabela também contém a incerteza expandida da pressão de ponto de bolha ($u(p)$), apresentada em valor absoluto (MPa) e relativo (%).

As Figuras 16a, 16b e 16c mostram as isotermas de pressão de ponto de bolha em função da fração molar de R-290, calculadas pelas equações PR, PTV e PC-SAFT, respectivamente. Para uma dada composição a pressão de ponto de bolha aumenta com a temperatura, e, a uma temperatura fixa cresce com o aumento da composição de R-290, como esperado, já que o R-290 é o fluido mais volátil. Nota-se ainda que, nas temperaturas mais elevadas, a pressão é mais sensível a variações de composição, enquanto nas temperaturas mais baixas (283,15 K e 298,15 K) o trecho correspondente a $0,4 \leq x_1 \leq 0,8$ mostra comportamento quase linear, sugerindo apenas leves desvios de idealidade. Em todo o intervalo de temperaturas e composições investigado, observou-se exclusivamente equilíbrio líquido-vapor.

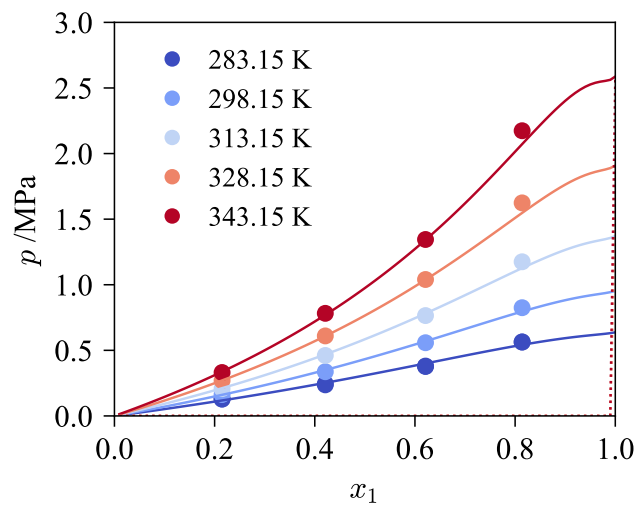
Os desvios relativos entre os dados experimentais e calculados com as três equações são mostrados na Figura 17. Nota-se que a PC-SAFT apresentou os menores desvios em toda a faixa de composição e temperatura, com AARD de 3,27%, enquanto PR e PTV tiveram desvios maiores, com AARD de 7,21% e 7,54%, respectivamente. Em baixas composições de R-290 ($x_1 = 0,2149$), PR e PTV exibiram aumento dos desvios nas temperaturas mais altas, atingindo



(a)



(b)



(c)

Figura 16 – Pressões de ponto de bolha experimentais para misturas de R-290 (1) e POE 32 (2) e curvas de pressão de ponto de bolha (linhas sólidas) e de ponto de orvalho (linhas pontilhadas) calculadas com: (a) PR, (b) PTV e (c) PC-SAFT.

valores acima de 11%, enquanto a PC-SAFT mantém-se abaixo de 4%. Nas frações molares mais elevadas de R-290 ($x_1 = 0,8140$), PR e PTV mostram desvios negativos superiores a 12%. Nessa região, a PC-SAFT também apresenta desvios negativos, entre 5 e 10%. Os maiores desvios observados para as equações cúbicas PR e PTV são característicos das limitações conhecidas destes modelos quando aplicados a misturas altamente assimétricas. Especificamente, a utilização de regras de mistura de van der Waals de um fluido, embora amplamente empregada, pode não capturar adequadamente as complexas interações moleculares presentes em misturas como a de R-290 e POE 32 (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

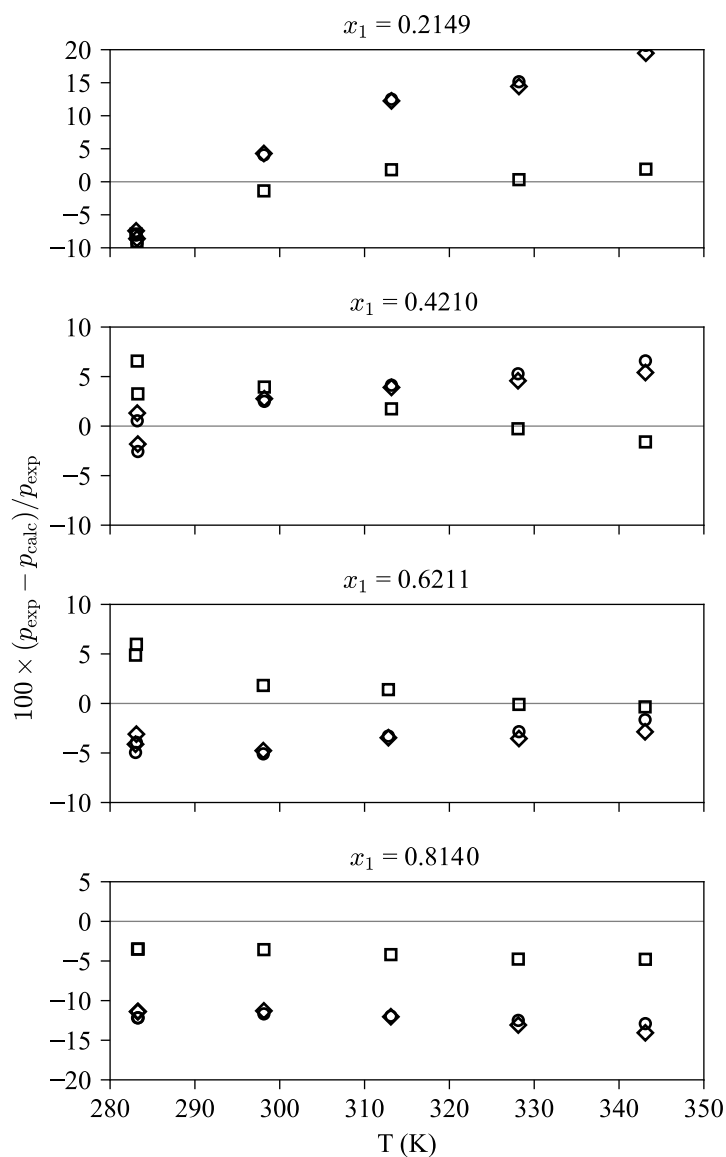


Figura 17 – Desvios entre as pressões experimentais do ponto de bolha para cada fração molar de R-290 e os valores calculados para PR (círculo), PTV (diamante) e PC-SAFT (quadrado).

5.2.2 Densidade

As densidades da mistura de R-290 e POE 32 foram medidas para frações molares de R-290 variando de 0,3194 a 0,9533 e temperaturas entre 283,15 e 343,15 K. Estas frações molares correspondem a frações mássicas de 0,0329, 0,0724, 0,2392 e 0,5996. Os dados experimentais são apresentados na Tabela A.3.

As Figuras 18.a a 18.d mostram os valores experimentais de densidade da mistura de R-290 e POE 32 a 2,5 MPa, comparados aos valores calculados utilizando, respectivamente, as equações PR, PR com translação de volume, PTV e PC-SAFT. Para todas as equações, verifica-se que a densidade diminui com o aumento da fração mássica de R-290, em função da menor densidade do R-290 puro em relação ao óleo lubrificante. Embora todas as equações reproduzam essas tendências gerais, a PC-SAFT exhibe maior proximidade com os valores experimentais em toda a faixa investigada. A equação PR convencional tende a superestimar mais significativamente as densidades, especialmente nas maiores frações de fluido refrigerante, enquanto a translação de volume aplicada à PR melhora significativamente a concordância. Por outro lado, a equação PTV, embora acompanhe qualitativamente o comportamento observado, mostra desvios mais acentuados nas composições mais ricas em fluido refrigerante, principalmente nas temperaturas mais elevadas.

A Figura 19 detalha os desvios relativos entre as densidades experimentais e calculadas para as pressões de 2,5 e 5,0 MPa nas quatro composições estudadas. De maneira geral, observa-se que a PC-SAFT mantém desvios menores em todas as composições e pressões avaliadas, com valores entre -1% e -2% , sem uma tendência clara de variação com a temperatura. A PR com translação de volume exhibe desvios próximos aos da PC-SAFT, mas com variações em relação à temperatura, situando-se em torno de -2% . Por outro lado, os desvios das equações PR convencional e PTV são consistentemente maiores, particularmente em frações mais altas de R-290, com PR alcançando valores próximos a -4% e PTV atingindo desvios negativos de até -7% . Esses desvios são similares entre as duas pressões investigadas, sugerindo que o efeito da pressão sobre a precisão das equações é limitado dentro do intervalo avaliado. A PC-SAFT é a equação que melhor descreve quantitativamente os dados experimentais, seguida da PR com translação de volume, enquanto PR convencional e PTV apresentam limitações mais evidentes, especialmente nas composições mais ricas em R-290.

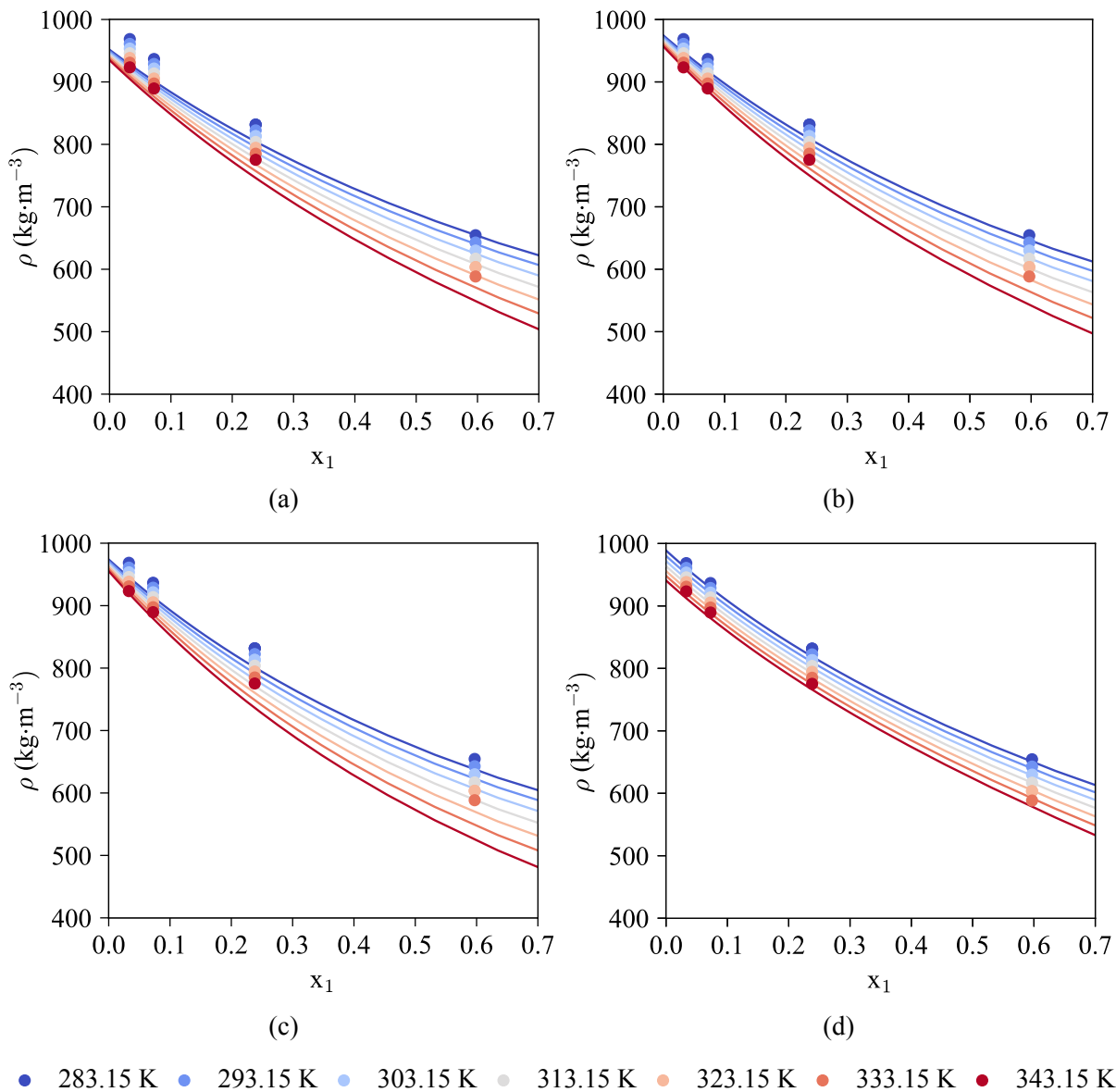


Figura 18 – Densidades experimentais e calculadas para mistura de R-290 e POE 32: (a) PR, (b) PR com volume transladado, (c) PTV e (d) PC-SAFT.

A Tabela 15 apresenta um resumo dos resultados dos cálculos de equilíbrio de fase e densidade da mistura de R-290 e POE 32 com equações de estado, além dos parâmetros de interação binária ajustados para cada equação.

Tabela 15 – Resumo dos resultados das equações de estado para mistura de R-290 e POE 32.

Equação de estado	k_{ij}	Pressão de ponto de bolha		Densidade	
		AARD (%)	MARD (%)	AARD (%)	MARD (%)
PR	-0,0101	7,21	20,66	2,64	4,22
PR - volume transl.	-0,0101	-	-	1,78	4,16
PTV	-0,0260	7,56	19,47	2,72	7,52
PC-SAFT	0,0287	3,27	9,12	0,93	1,70

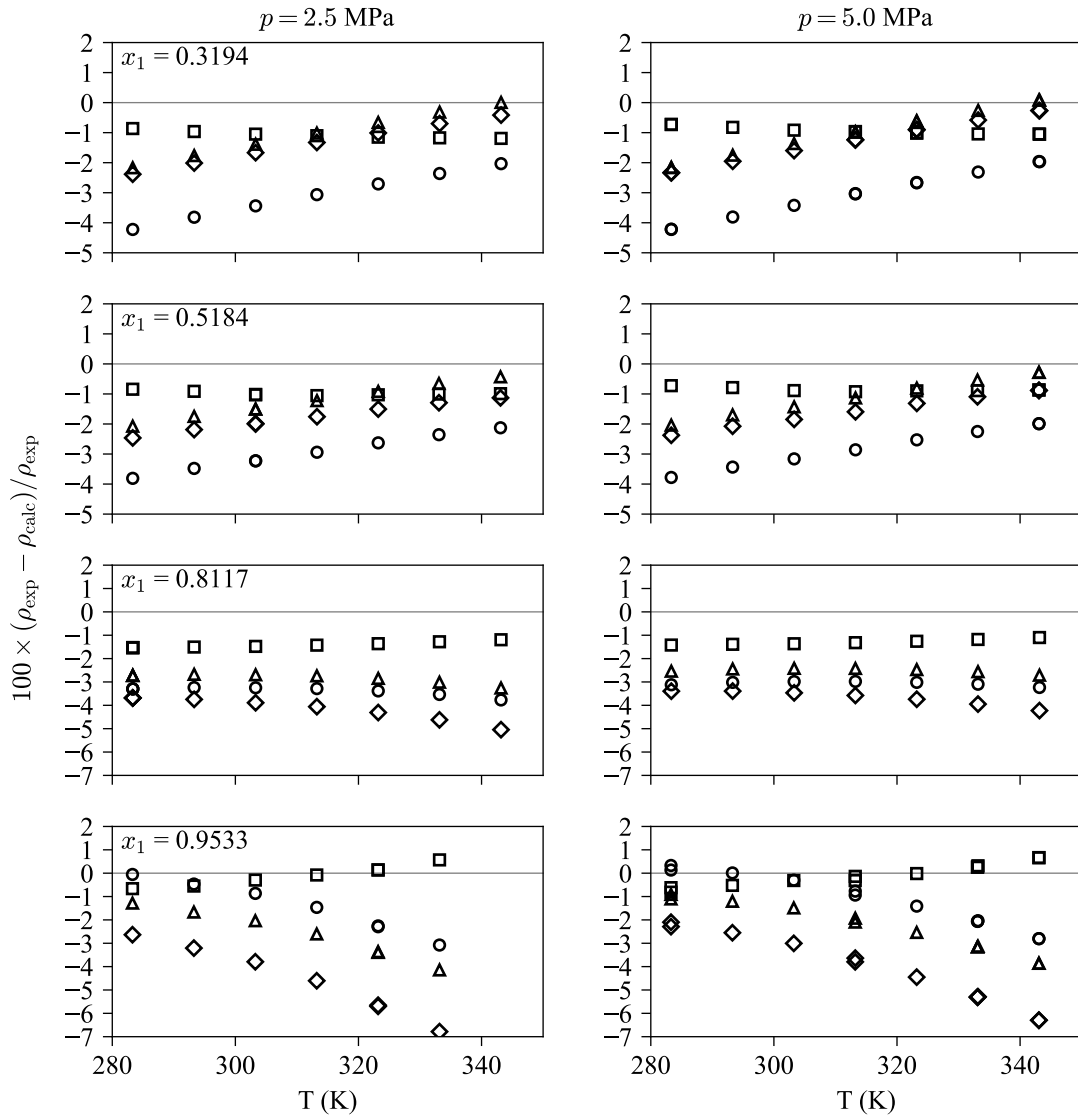


Figura 19 – Desvios entre as densidades experimentais para cada fração molar de R-290 e os valores calculados para PR (círculo), PR com translação de volume (triângulo), PTV (diamante) e PC-SAFT (quadrado).

5.2.3 Comparação dos resultados de pressão de ponto de bolha com dados da literatura

A Figura 20 mostra as pressões de ponto de bolha obtidas neste trabalho para a mistura de R-290 e POE 32 e os dados publicados para sistemas com POE 22 (CZUBINSKI et al., 2020), POE 68 (NOTTURNO et al., 2023) e POE 75 (SUN et al., 2023). Na Figura 20.a, correspondente à temperatura de 283,15 K, a separação entre pontos dos diferentes POEs permanece aproximadamente dentro da incerteza combinada dos experimentos, indicando que, em menores temperaturas, variações de viscosidade - e, por consequência, de massa molar média do POE - não alteram de forma significativa o equilíbrio de fases com o R-290. Por outro lado, na comparação a 343,15 K, mostrada na Figura 20.b há um pequeno afastamento das pressões da mistura de R-290 e POE 68 em relação a tendência seguida pelos POE 32 e POE 75.

Ainda assim, não é possível estabelecer uma relação entre o comportamento das pressões com os índices de viscosidade dos óleos lubrificantes POE.

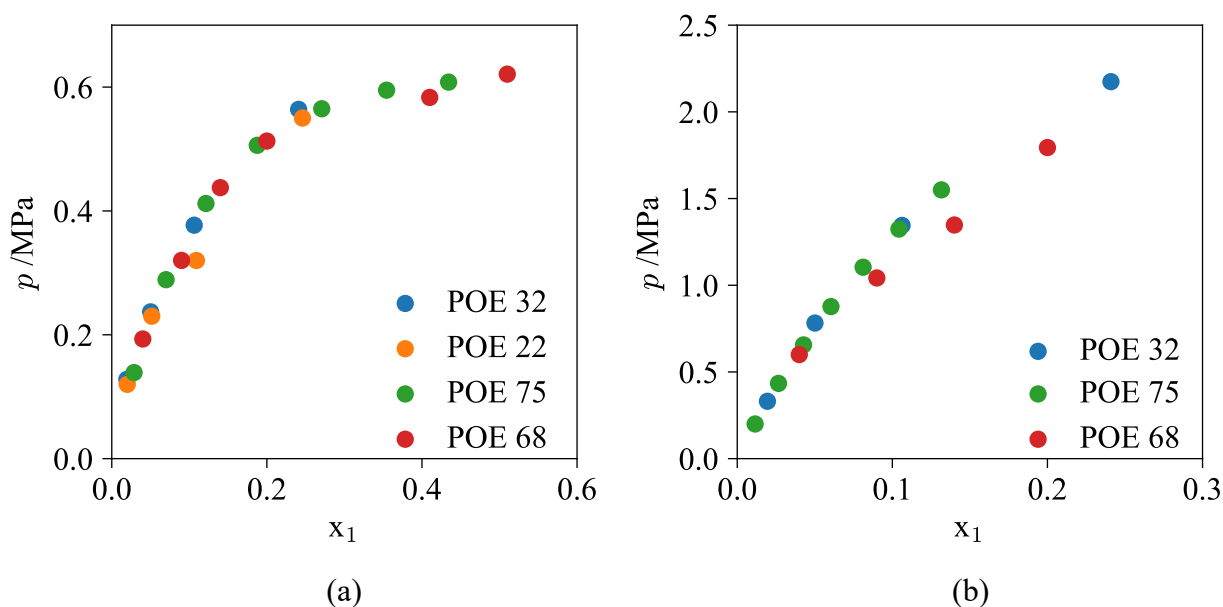


Figura 20 – Comparação das pressões de ponto de bolha da mistura de R-290 e POE 32 com óleos lubrificantes POE com diferentes índices de viscosidade: (a) $T = 283,15$ K e (b) $T = 343,15$ K.

5.3 EQUILÍBRIO DE FASES E DENSIDADE PARA A MISTURA DE R-1234YF E POE 68

Os parâmetros dos fluidos puros usados nas equações PR, PTV e PC-SAFT estão na Tabela 16. Os parâmetros do POE32 foram obtidos usando as densidades medidas e o procedimento descrito no capítulo anterior.

Tabela 16 – Parâmetros das equações de estado PR, PTV e PC-SAFT para os fluidos R-1234yff e POE68.

Fluido	M_w (g mol ⁻¹)	T_c (K)	p_c (MPa)	V_c (m ³ mol ⁻¹)	ω_{PTV} (-)	ω_{PR} (-)	m (-)	σ (Å)	ε/κ (K)
R-1234yf	114.04	367.85	3.382	0.000291	0.277	0.277	1.6050	4.4510	296.4
POE 68	605.35	791.00	0.655	0.002860	0.947	1.600	12.213	4.192	272.65

5.3.1 Equilíbrio de fases

Os dados experimentais de pressão de ponto de bolha para a mistura de R-1234yf (1) e POE 68 (2) foram obtidos na faixa de temperatura de 288,15 K a 348,15 K, para cinco composições com frações molares de R-1234yf variando de 0,2469 a 0,9500. A Tabela A.4 apresenta

os resultados de pressão para cada temperatura, e as incertezas expandidas associadas, tanto em valor absoluto quanto relativo.

Diferentemente do comportamento de miscibilidade total observado para a mistura de R-290 e POE 32, este sistema apresentou equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) em parte da faixa de temperatura e composição investigada. A formação do ELLV foi observada de forma evidente para as misturas mais concentradas em fluido refrigerante ($x_1 = 0,8999$ e $0,9500$) em temperaturas acima de $318,15$ K. A Figura 21.a mostra a imagem da formação de ELL para a composição $x_1 = 0,8999$ a $347,15$ K, antes de a pressão ser diminuída até a formação do ELLV (Figura 21.b). Para estas mesmas composições em temperaturas inferiores a $318,15$ K, a segregação de duas fases líquidas não foi tão nítida. Contudo, a fase líquida apresentou uma certa opacidade, como mostra a Figura 21.c, sugerindo uma separação de fases sem uma interface definida. Essa opacidade não foi observada com a mesma evidência nas misturas com $x_1 < 0,75$ em nenhuma das temperaturas medidas.

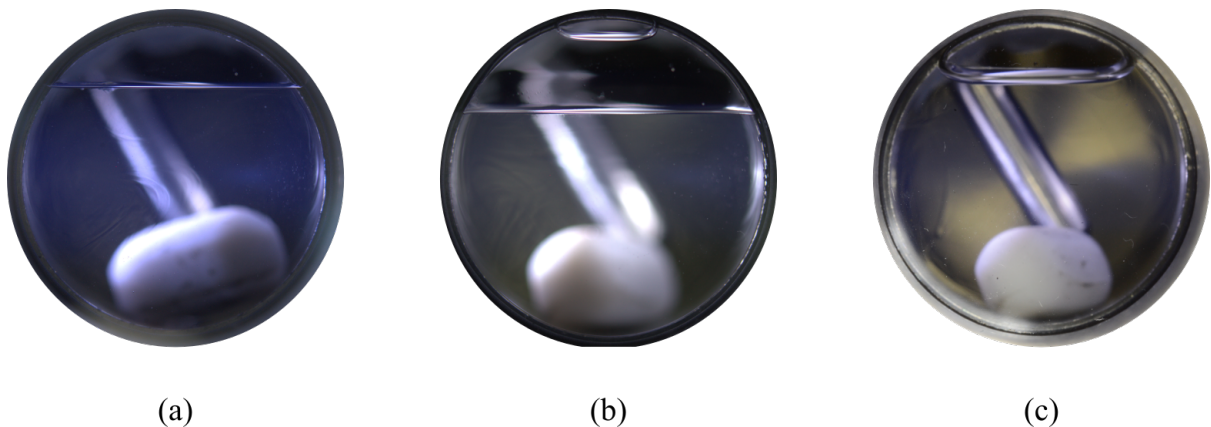


Figura 21 – Imagens do equilíbrio de fases para a mistura R-1234yf e POE 68: (a) ELL ($x_1=0,8999$; $T = 347,15$; $p = 2,80$ MPa), (b) ($x_1=0,8999$; $T = 347,15$; $p = 2,60$ MPa) e (c) ELLV ($x_1=0,8999$; $T = 303,15$; $p = 1,50$ MPa).

As Figuras 22.a e 22.b apresentam os resultados experimentais de equilíbrio de fases e as isotermas obtidas pelas equações cúbicas PR e PTV, respectivamente. Ambas as equações apresentaram resultados satisfatórios na região de equilíbrio líquido-vapor (ELV), porém não conseguiram prever o surgimento da região de ELL. Por outro lado, a aplicação da regra de mistura de Huron-Vidal com modelo NRTL na equação de Peng-Robinson (Figura 22.c) possibilitou a detecção do equilíbrio líquido-líquido-vapor. A Figura 22.d apresenta os resultados obtidos com a PC-SAFT utilizando parâmetros fornecidos por Anoune et al. (2021). A PC-SAFT também conseguiu prever a formação do ELLV, detectando a região de imiscibilidade nas composições mais altas ($0,9$ e $0,95$) em todas as temperaturas avaliadas, com o início do

ELLV observado entre as frações molares de 0,7499 e 0,7999. Já utilizando parâmetros fornecidos por Esper et al. (2023), Figura 22.e, os resultados da PC-SAFT apresentaram pequenas diferenças na delimitação inicial da região ELLV.

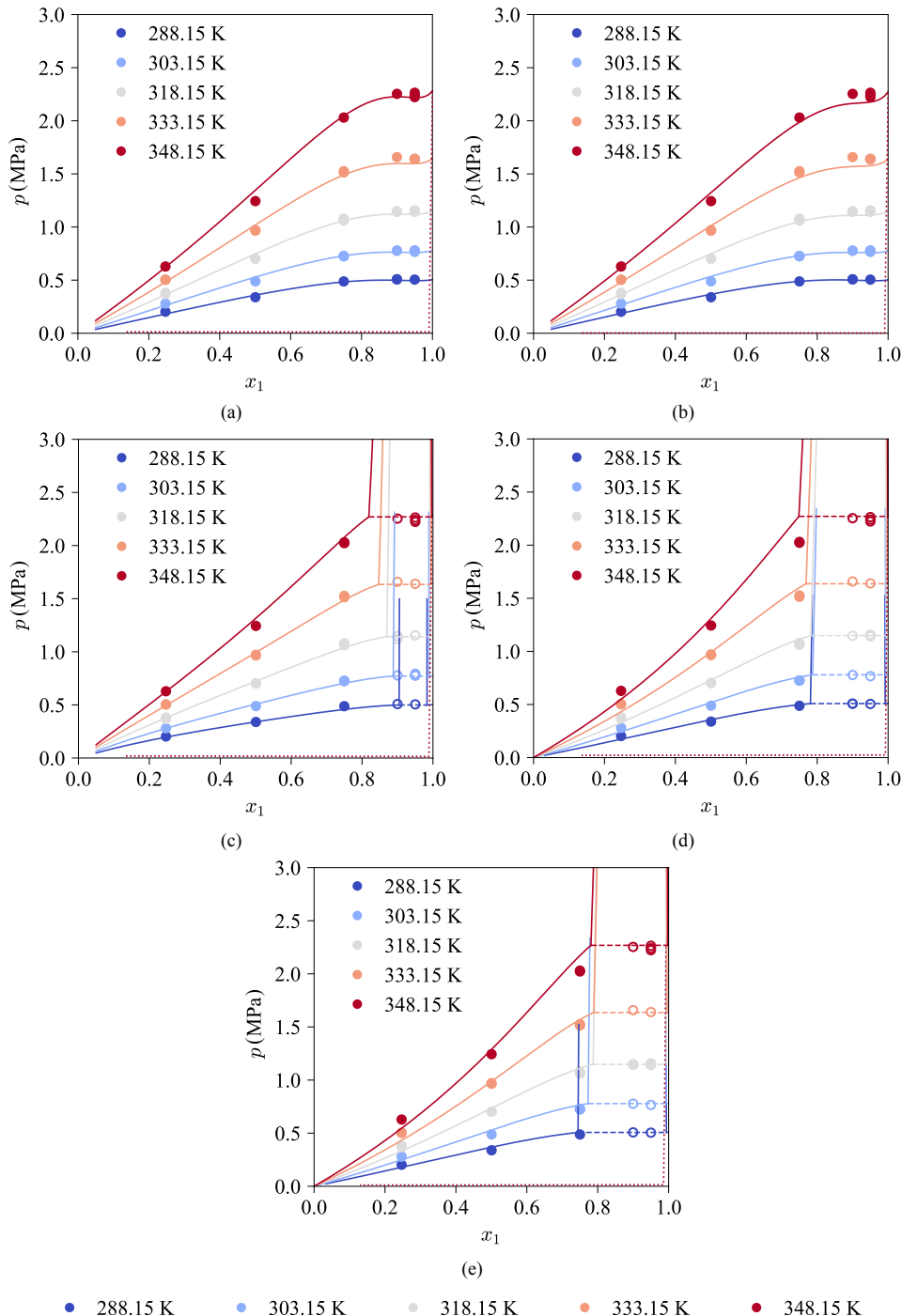


Figura 22 – Diagrama de fases da mistura de R-1234yf (1) e POE 68 (2). Curvas de pressão de ponto de bolha (linhas sólidas), ELL (linha tracejada) e de ponto de orvalho (linhas pontilhadas) calculadas com: (a) PR, (b) PTV, (c) PR-HV-NRTL, (d) PC-SAFT com parâmetros de Anoune et al. (2021) e (e) PC-SAFT com parâmetros de Esper et al. (2023). Os marcadores sem preenchimento correspondem a pontos de equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Os desvios relativos entre os dados experimentais e os calculados pelas equações estudadas estão resumidos na Figura 23. A equação PR com a regra de mistura Huron-Vidal e NRTL apresentou o melhor desempenho geral, com desvios pequenos e relativamente constantes em toda a faixa avaliada, resultando em AARD de 1,61%. A EdE PC-SAFT apresentou desempenho dependente da composição, com desvios significativamente elevados nas composições menores (12,18% em $x_1 = 0,2469$), porém diminuindo progressivamente até apenas 1,05% em $x_1 = 0,9500$. As equações cúbicas PR e PTV mostraram desempenho intermediário, com desvios mais elevados especialmente nas composições intermediárias, atingindo respectivamente 6,46% e 6,70% na composição $x_1 = 0,5006$, resultando em AARD de 2,82% para PR e 3,14% para PTV.

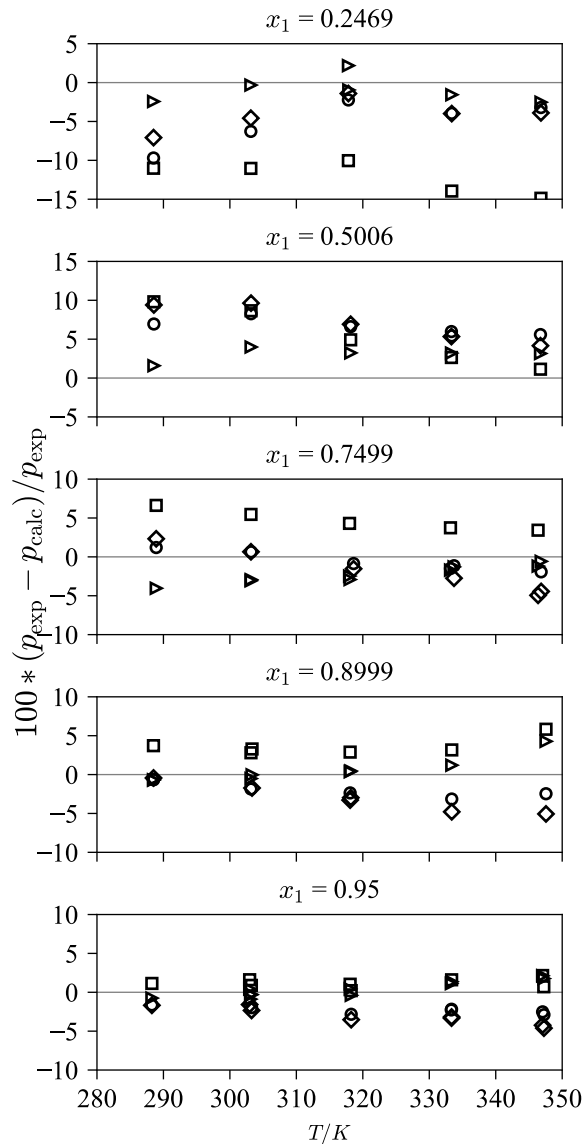


Figura 23 – Desvios entre as pressões experimentais do ponto de bolha para cada fração molar de R-1234yf e os valores calculados para PR (círculo), PTV (diamante) e PC-SAFT (triângulo)

5.3.2 Densidade

As densidades experimentais da de R-1234yf e POE 68 foram medidas para cinco frações molares e estão detalhadas na Tabela A.5. A tabela apresenta as densidades para cada condição de temperatura e pressão, juntamente com as incertezas expandidas. As Figuras 24.a a 24.d mostram as densidades experimentais em função da fração mássica do refrigerante, juntamente com os valores calculados pelas equações PR, PR com translação de volume, PTV e PC-SAFT, respectivamente. Entre as equações estudadas, a equação PC-SAFT apresentou a melhor concordância geral, com AARD médio de 0,75%. A equação PR convencional teve os maiores desvios, com AARD médio de 2,80%, mas a introdução da translação de volume nessa equação melhorou significativamente seu desempenho, reduzindo o AARD médio para 0,85%. A equação PTV obteve desempenho intermediário, com AARD médio de 1,44%.

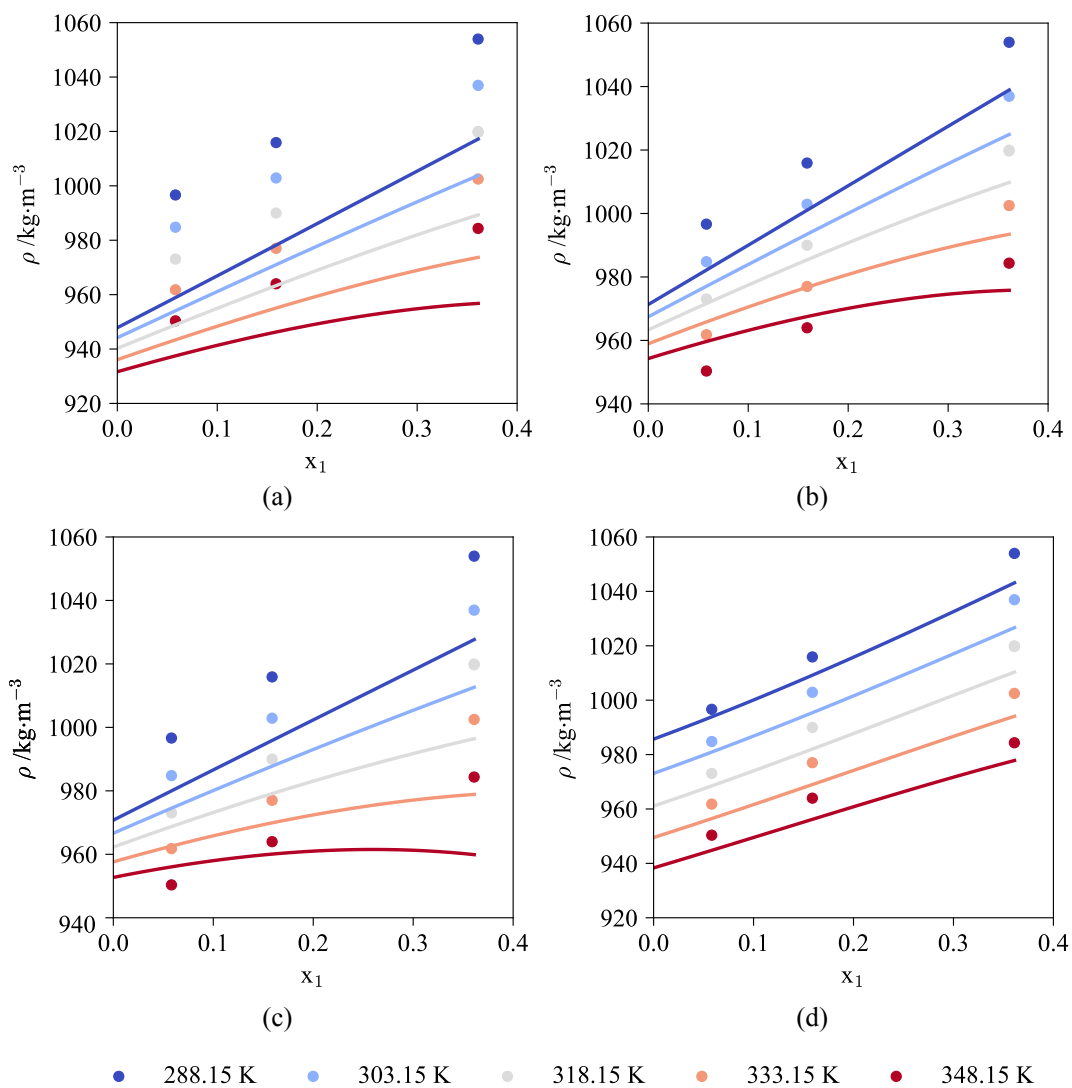


Figura 24 – Densidades experimentais e calculadas para mistura de R-1234yf e POE 68: (a) PR, (b) PR com volume transladado, (c) PTV e (d) PC-SAFT..

Os desvios detalhados das densidades, apresentados na Figura 25, mostram que a equação PC-SAFT apresentou desvios relativamente baixos, variando de 0,53% a 0,94%. A equação PR com translação de volume mostrou desempenho muito próximo à da PC-SAFT, com desvios de 0,71% a 1,14%. Em contraste, as equações PR convencional e PR com regra de mistura Huron-Vidal e NRTL não demonstraram desempenho satisfatório para as densidades, com desvios superiores a 2,50% em todas as composições. A equação PTV exibiu desvios crescentes com o aumento da fração mássica do refrigerante, atingindo 2,49% na composição mais alta. A regra de mistura de Huron-Vidal-NRTL, que melhorou a predição do equilíbrio de fases, não ofereceu vantagem para o cálculo da densidade, apresentando desvios quase idênticos aos da PR com regra de mistura convencional.

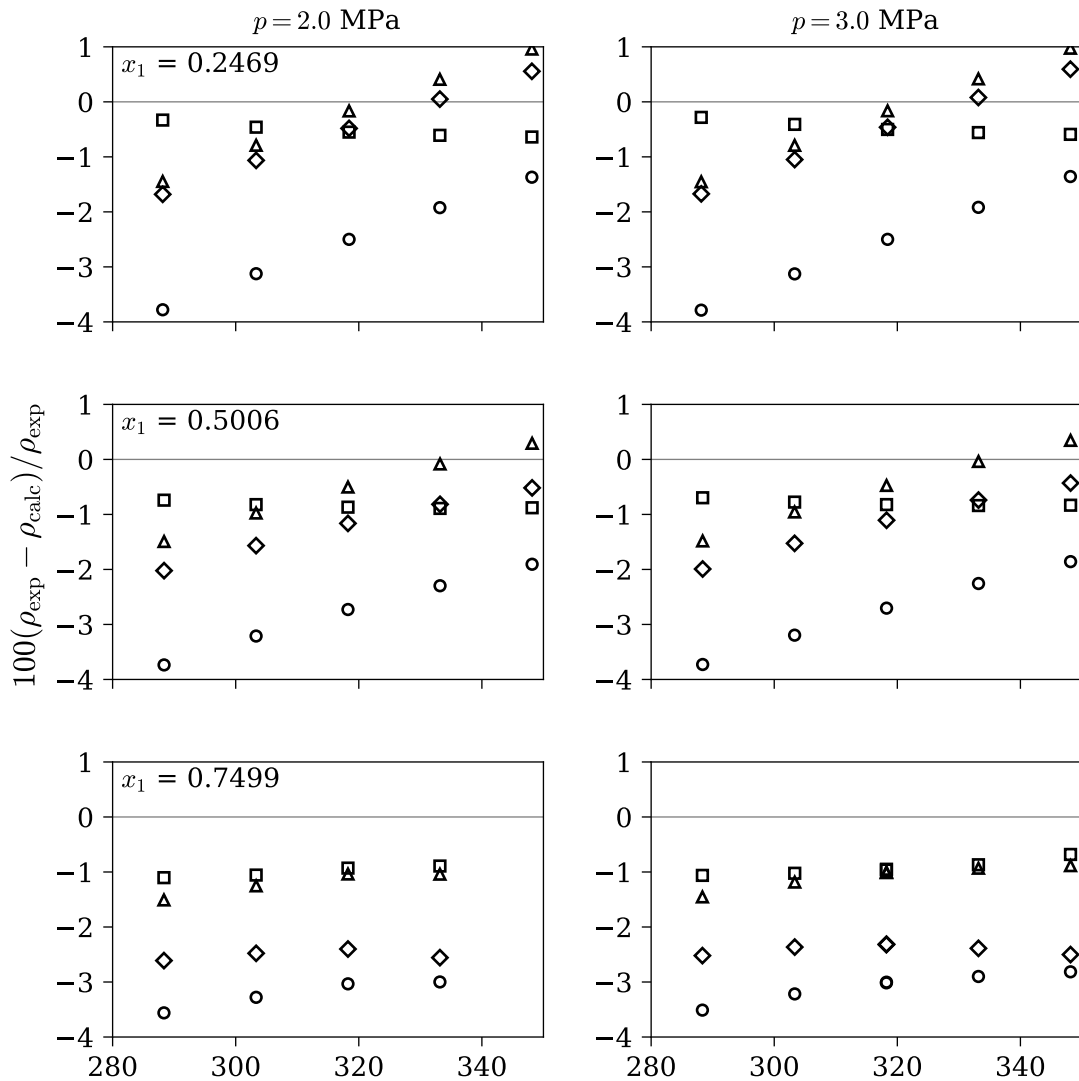


Figura 25 – Desvios entre as densidades experimentais para cada fração molar de R-1234yf e os valores calculados para PR (circulo), PR com translação de volume (triângulo), PTV (diamante) e PC-SAFT (quadrado).

A Tabela 17 apresenta um resumo dos resultados dos cálculos de equilíbrio de fase e densidade da mistura de R-1234yf e POE 68 com equações de estado, além dos parâmetros de interação binária ajustados para cada equação.

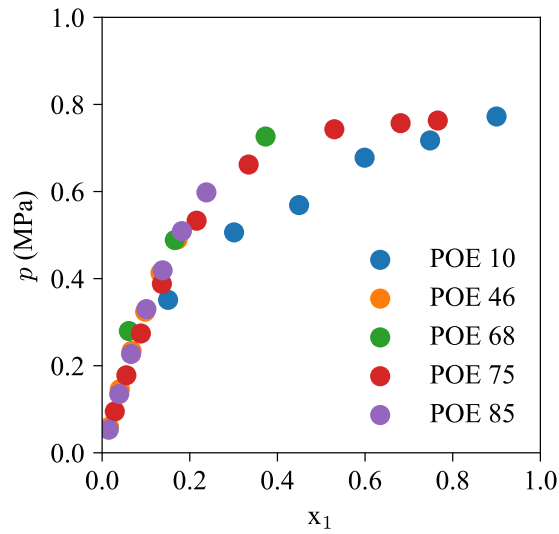
Tabela 17 – Resumo dos resultados das equações de estado nos cálculos de equilíbrio de fases e densidade da mistura de R-1234yf e POE 68.

Equação de estado	kij	Pressão de ponto de bolha		Densidade	
		AARD (%)	MARD (%)	AARD (%)	MARD (%)
PR	0,0537	2,92	9,7	2,82	3,79
PR - volume transl.	0,0537	-	-	0,85	1,54
PR-HV-NRTL	*	1,61	4,28	2,82	3,79
PTV	0,0574	3,52	9,63	1,44	2,67
PC-SAFT	0,0613	4,48	14,87	0,75	1,12

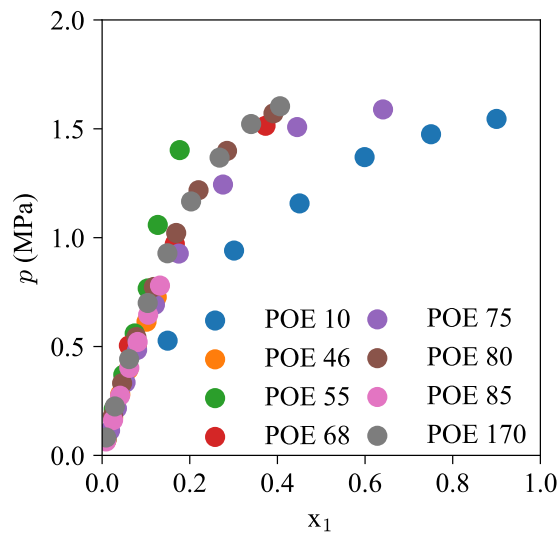
* Parâmetros de interação do modelo NRTL: $a_{12} = 1,5935$; $a_{21} = 9,5569$; $b_{12} = 620,7731$; $b_{21} = -1041,4780$; $c_{12} = c_{21} = 0,4323$

5.3.3 Comparação com dados da literatura

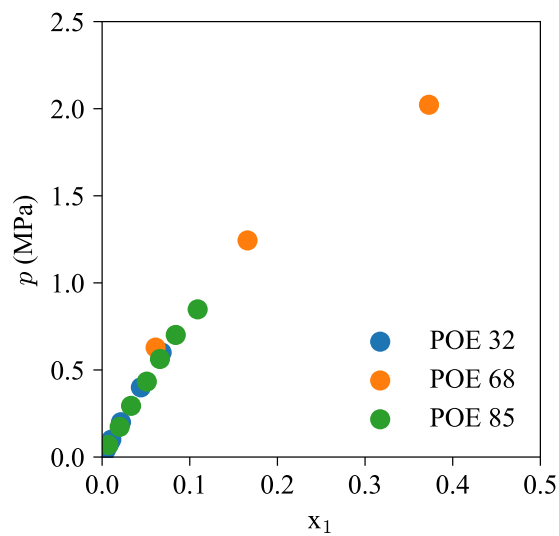
As Figuras 26.a, 26.b e 26.c apresentam comparações das pressões de ponto de bolha obtidas neste trabalho para a mistura R-1234yf e POE 68 com dados de literatura para diferentes óleos lubrificantes POE nas temperaturas de 303,15 K, 333,15 K e 348,15 K, respectivamente. Em 303,15 K e 333,15 K, observou-se comportamento homogêneo entre os diferentes lubrificantes (POE 46 (LU et al., 2024), POE 68 (presente trabalho), POE 75 (JIA et al., 2020), POE 85 (SUN et al., 2020) e POE 55, POE 80 POE 170 (BROCUS et al., 2022)), com exceção do POE 10, que apresentou pressões ligeiramente menores, principalmente em baixas frações mássicas de fluido refrigerante. Na temperatura de 348,15 K, a comparação entre os óleos POE 32, POE 68 e POE 85 confirmou a tendência observada nas temperaturas anteriores, indicando que o efeito do índice de viscosidade dos óleos sobre a pressão de ponto de bolha é limitado, especialmente em frações mássicas mais reduzidas de R-1234yf. Diferentemente do observado com o R-290, onde as diferenças entre os óleos se acentuavam com a temperatura, a solubilidade do R-1234yf em óleos lubrificantes POE aparenta ser menos sensível à estrutura molecular do lubrificante.



(a)



(b)



(c)

Figura 26 – Comparação das pressões de ponto de bolha da mistura de R-1234yf e POE 68 com óleos lubrificantes POE com diferentes índices de viscosidade: (a) $T = 303,15$ K, (b) $T = 333,15$ K e (c) $T = 348,15$ K.

5.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS EQUAÇÕES DE ESTADO EM RELAÇÃO A OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES

Para avaliar a sensibilidade dos resultados calculados pelas equações de estado, foram comparadas diferentes abordagens de obtenção dos parâmetros dos óleos lubrificantes. Conforme comentado no Capítulo 4, para as equações cúbicas de PR e PTV, os parâmetros dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68 foram determinados seguindo duas metodologias distintas. A primeira, baseada no trabalho de Yang et al. (2023), e a segunda abordagem com otimização simultânea para ajustar esses parâmetros diretamente aos dados experimentais de densidade dos lubrificantes puros. Para a PC-SAFT, foram comparadas a metodologia de Huber et al. (2002), que estabelece relações entre os parâmetros moleculares e a massa molar do óleo, e o procedimento de ajuste simultâneo aos dados experimentais de densidade.

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que, para a mistura de R-290 e POE 32, ambas as abordagens produziram valores de AARD e MARD similares para as três equações de estado avaliadas. No caso da mistura de R-1234yf e POE 68, observou-se maior diferença entre as metodologias, particularmente para os cálculos de densidade. O procedimento de otimização simultânea dos parâmetros apresentou desafios práticos significativos, incluindo alta sensibilidade aos valores iniciais e a ocorrência frequente de múltiplos mínimos locais. Considerando a combinação entre precisão dos resultados e simplicidade da otimização dos parâmetros, optou-se pelas abordagens de Yang et al. (2023) para as equações cúbicas e de Huber et al. (2002) para a PC-SAFT.

Um outro aspecto investigado foi a sensibilidade dos resultados da PC-SAFT em relação à quantidade de dados experimentais de densidade utilizados para estimar a massa molar e, conseqüentemente, os parâmetros da equação segundo a abordagem de Huber et al. (2002). Para essa avaliação, as pressões de ponto de bolha e densidades das misturas foram recalculadas utilizando apenas os valores de densidade fornecidos nas fichas técnicas dos lubrificantes como base para a obtenção dos parâmetros dos lubrificantes: $977,0 \text{ kg.m}^{-3}$ para o POE 32 e $977,5 \text{ kg.m}^{-3}$ para o POE 68, ambos a 293,15 K e 0,1 MPa. Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que os valores calculados utilizando apenas a densidade da ficha técnica são similares àqueles obtidos quando se emprega o conjunto completo de dados experimentais de densidade dos lubrificantes para estimar as respectivas massas molares. Essa similaridade sugere que, na ausência de dados experimentais abrangentes de densidade do óleo lubrificante, o valor fornecido na ficha técnica constitui uma alternativa prática para a estimativa dos parâ-

Tabela 18 – Desvios médios absolutos relativos (AARD) e médios absolutos (MARD) para pressão e densidade de duas misturas.

R-290/POE 32						
EdE	Parâmetros	k_{ij}	Pressão		Densidade	
			AARD (%)	MARD (%)	AARD (%)	MARD (%)
PR	(i)	-0,0101	7,21	20,66	2,64	4,22
	(ii)	-0,0334	6,96	18,31	5,28	14,72
PTV	(i)	-0,0260	7,54	19,47	2,72	7,52
	(ii)	-0,0139	7,11	17,84	4,57	12,37
PC-SAFT	(iii)	0,0287	3,27	9,12	0,93	1,70
	(ii)	0,0289	3,31	9,58	1,12	1,98
R-1234yf/POE 68						
EdE	Parâmetros	k_{ij}	Pressão		Densidade	
			AARD (%)	MARD (%)	AARD (%)	MARD (%)
PR	(i)	0,0537	2,92	9,70	2,82	3,79
	(ii)	0,0275	6,12	13,11	4,28	10,89
PTV	(i)	0,0574	3,52	9,63	1,44	2,67
	(ii)	0,1009	5,15	18,12	3,80	10,43
PC-SAFT	(iii)	0,0613	4,48	14,87	0,75	1,12
	(ii)	0,0433	5,25	14,38	2,61	4,88

(i) Ajuste dos parâmetros conforme abordagem de Yang et al. (2023).

(ii) Ajuste simultâneo dos parâmetros as densidades experimentais dos óleos lubrificantes.

(iii) Ajuste dos parâmetros conforme abordagem de Huber et al. (2002).

metros da PC-SAFT e da massa molar do óleo lubrificante, desde que o óleo seja composto por uma mistura de PECs lineares e ramificados, como é o caso dos lubrificantes POEs utilizados neste estudo.

5.5 CALOR ESPECÍFICO DOS ÓLEOS POE 32 E POE 68

As medições de calor específico (c_p) dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68 foram realizadas utilizando um microcalorímetro (Setaram, Modelo Microcalvet). O princípio de medição deste equipamento baseia-se na Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), que determina o calor específico ao medir o fluxo de calor diferencial entre uma amostra do óleo e uma referência inerte, enquanto ambas são submetidas a uma taxa de aquecimento controlada. A incerteza de medição associada ao c_p é de 1% do valor medido. O procedimento detalhado de

Tabela 19 – Desvios médios absolutos relativos (AARD) e médios absolutos (MARD) para pressão de ponto de bolha e densidade.

Mistura	Parâmetros	k_{ij}	Pressão de ponto de bolha		Densidade	
			AARD (%)	MARD (%)	AARD (%)	MARD (%)
R-290/POE 32	(i)	0,0287	3,27	9,12	0,93	1,70
	(ii)	0,0289	3,28	9,16	0,95	1,70
R-1234yf/POE 68	(i)	0,0613	4,48	14,87	0,75	1,12
	(ii)	0,0615	4,52	14,99	0,82	1,19

(i) Ajuste com dados experimentais de densidade.

(ii) Ajuste com dado de densidade informado na ficha técnica do lubrificante.

calibração do equipamento e de medição seguiu a metodologia desenvolvida por Alves (2025).

Adicionalmente aos dados experimentais, os valores de calor específico para os óleos POE 32 e POE 68 foram calculados através da correlação empírica proposta por Mermond et al. (1999). A aplicação desta equação requer como parâmetros de entrada a temperatura e a densidade do fluido. Uma vez que a densidade não foi medida simultaneamente às medições de c_p , foi necessário primeiro estimá-la para cada temperatura experimental das medições de c_p , utilizando as correlações lineares apresentadas na seção 5.1. Com estas equações, a densidade de cada óleo foi calculada para cada temperatura correspondente às medições de c_p , permitindo, então, o cálculo do calor específico pela seguinte expressão (MERMOND et al., 1999):

$$c_{p,oil} = 4.186 \left[\frac{0.388 + 0.00045(1.8T - 459.67)}{\sqrt{\rho_{oil}/998.5}} \right] \quad (5.3)$$

Para analisar a tendência dos dados e para fins de comparação, os próprios resultados experimentais de c_p de cada lubrificante também foram correlacionados através de um ajuste linear, seguindo o modelo $c_p = aT + b$, onde T é a temperatura em Kelvin. Os coeficientes obtidos para o ajuste dos dados experimentais foram ($a = 0,002246 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $b = 1,208569 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para o POE 32 e ($a = 0,002411 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ e $b = 1,115637 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para o POE 6, com R^2 igual a 0,9673 e 0,9895, respectivamente.

Adicionalmente à correlação empírica, o calor específico a pressão constante dos óleos lubrificantes também foi calculado utilizando as equações PR, PTV e PC-SAFT. Na biblioteca Clapeyron.jl, o cálculo desta propriedade é dado pela seguinte relação:

$$c_p = c_p^0 - T \left(\frac{\partial^2 A^{res}}{\partial T^2} \right)_v - T \left(\frac{\partial^2 A^{res}}{\partial v \partial T} \right)^2 / \left(\frac{\partial^2 A^{res}}{\partial v^2} \right)_T, \quad (5.4)$$

em que c_p^0 é o calor específico molar ideal, e A^{res} é a energia livre de Helmholtz residual, calculada pela equação de estado escolhida. No presente trabalho, o calor específico na condição

de gás ideal foi calculado com a correlação polinomial de terceira ordem proposta em Reid et al. (1987), definida por:

$$c_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (5.5)$$

onde T é a temperatura absoluta, e a , b , c e d são parâmetros ajustáveis determinados para cada componente utilizando os dados experimentais de c_p . Os valores dos parâmetros encontrados para as equações PR e PC-SAFT estão resumidos na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros da correlação para c_p^0 para as equações PR e PC-SAFT.

Óleo lubrif.	EdE	a (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	b (J mol ⁻¹ .K ⁻²)
POE 68	PR	439.7469	1.6513
	PC-SAFT	208.6404	2.1885
POE 32	PR	501.6458	1.5532
	PC-SAFT	267.2063	2.0953

As Figuras 27a e 27b apresentam graficamente os resultados experimentais de c_p e as curvas calculadas por cada equação para os óleos POE 32 e POE 68, respectivamente. Os desvios percentuais de cada modelo em relação aos dados experimentais são apresentados na Tabelas 21.

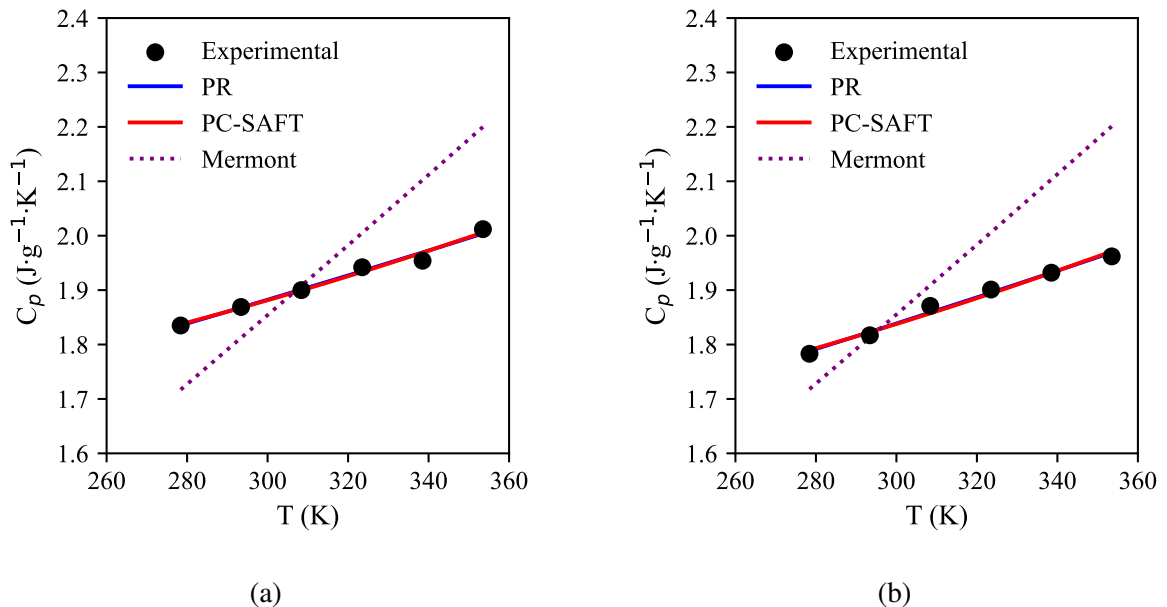


Figura 27 – Comportamento do calor específico para POE 32 e POE 68 obtido com as equações de estado e correlação de Mermond et al. (1999): (a) POE 32 e (b) POE 68.

De forma geral, observa-se que as equações de estado PC-SAFT e PR apresentaram boa concordância com os dados experimentais para ambos os óleos lubrificantes em toda a faixa de temperatura, com desvios inferiores a 1%. A PC-SAFT demonstrou o melhor desempenho global, com desvios variando de 0,02% a 0,76% para o POE 32 e de 0,02% a 0,74% para o POE 68. A equação PR apresentou desempenho muito similar, com desvios de 0,01% a 0,78% para o POE 32 e de 0,00% a 0,66% para o POE 68. Em contraste, a correlação de Mermond et al. (1999) apresentou os maiores desvios, especialmente em temperaturas elevadas, com erros chegando a 10,99% para o POE 32 e 14,09% para o POE 68, embora tenha fornecido estimativas razoáveis em algumas temperaturas intermediárias.

Tabela 21 – Desvios médios absolutos relativos (AARD) entre os valores calculados e os dados experimentais de calor específico para cada equação.

Óleo lubrificante	Mermont	PR	PC-SAFT
POE 32	5,35%	0,28%	0,29%
POE 68	5,75%	0,33%	0,38%

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

Nesta tese, foram investigados experimentalmente o equilíbrio de fases e a densidade de misturas de fluidos refrigerantes de baixo impacto ambiental (HC e HFO) com óleos lubrificantes POE, preenchendo lacunas importantes na literatura relacionadas a aplicações em ciclos Rankine orgânicos. Uma bancada experimental foi desenvolvida combinando o método sintético-visual para medições de pressão de ponto de bolha com um densímetro de tubo vibrante para determinação da densidade, permitindo a obtenção sequencial de ambas as propriedades usando a mesma amostra. O aparato experimental foi validado através de medições com misturas de referência (CO_2 + R-1234yf e CO_2 + tolueno), apresentando desvios dentro das incertezas experimentais quando comparado com dados da literatura. O densímetro foi calibrado utilizando o modelo de May et al. (2014) com água e hélio como fluidos de referência, sendo posteriormente verificado com propano e tolueno.

Para a mistura R-290 e POE 32, foram realizadas medições de pressão de ponto de bolha para frações molares de R-290 de 0,2149 a 0,8140 em temperaturas de 283,15 a 343,15 K. A mistura apresentou miscibilidade completa em toda a faixa investigada, observando-se exclusivamente equilíbrio líquido-vapor. Os dados experimentais foram correlacionados com as equações de estado PR, PTV e PC-SAFT. A PC-SAFT apresentou o melhor desempenho com AARD de 3,27%, enquanto PR e PTV tiveram desvios maiores (7,21% e 7,54%, respectivamente). Os maiores desvios das equações cúbicas ocorreram em composições extremas, evidenciando limitações conhecidas destes modelos para misturas altamente assimétricas. As densidades da mistura R-290 e POE 32 foram medidas em frações molares de R-290 de 0,3194 a 0,9533, com todas as equações reproduzindo a tendência de diminuição da densidade com o aumento da fração de refrigerante. A PC-SAFT novamente apresentou os menores desvios, mantendo-se consistentemente entre -1% e -2%. A aplicação da translação de volume à equação PR melhorou significativamente seu desempenho, aproximando-se dos resultados da PC-SAFT.

A mistura R-1234yf e POE 68 foi estudada para frações molares de R-1234yf de 0,2469 a 0,9500 em temperaturas de 288,15 a 348,15 K. Diferentemente da mistura com R-290, este sistema apresentou comportamento mais complexo, com formação de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) em composições elevadas de refrigerante ($x_1 \geq 0,8999$) e temperaturas supe-

riores a 318,15 K. As equações cúbicas PR e PTV com regras de mistura convencionais não conseguiram prever a região de imiscibilidade. A aplicação da regra de mistura de Huron-Vidal com modelo NRTL à equação PR possibilitou a detecção do ELLV e apresentou o melhor desempenho geral com AARD de 1,61%. A PC-SAFT também foi capaz de prever a formação do ELLV, com desempenho dependente da composição. Para as densidades da mistura R-1234yf e POE 68, a PC-SAFT apresentou a melhor concordância geral com AARD médio de 0,75%. A translação de volume novamente melhorou significativamente o desempenho da equação PR, reduzindo o AARD de 2,80% para 0,85%. A regra de mistura de Huron-Vidal-NRTL, que melhorou a predição do equilíbrio de fases, não ofereceu vantagem para o cálculo da densidade.

A avaliação das metodologias para obtenção dos parâmetros dos óleos lubrificantes indicou que as abordagens propostas por Yang et al. (2023) para as equações cúbicas e por Huber et al. (2002) para a PC-SAFT ofereceram melhor equilíbrio entre precisão e simplicidade, evitando as dificuldades práticas de otimizações simultâneas dos parâmetros. Adicionalmente, foi demonstrado que o uso de um único ponto de densidade do lubrificante, como o informado em sua ficha técnica, é suficiente para estimar os parâmetros da PC-SAFT com a abordagem de Huber et al. (2002), produzindo resultados de pressão de ponto de bolha e densidade para as misturas semelhantes a aqueles obtidos com um conjunto completo de dados experimentais de densidade.

As medições de calor específico dos óleos puros POE 32 e POE 68, realizadas entre 278,4 e 353,5 K, foram correlacionadas satisfatoriamente com as equações de estado PR e PC-SAFT, que apresentaram desvios inferiores a 1% em relação aos dados experimentais. Ambas as equações se mostraram similares em desempenho. Por outro lado, a correlação empírica de Mermond et al. (1999) resultou em desvios significativos, que aumentaram com a temperatura, chegando a 14,09% para o POE 68.

A avaliação sistemática das equações de estado revelou que a PC-SAFT demonstrou superior capacidade de correlação tanto para pressões de ponto de bolha quanto para densidades, além de conseguir prever fenômenos de imiscibilidade. As equações cúbicas (PR e PTV) apresentaram limitações em composições extremas, mas a aplicação de translação de volume e regras de mistura avançadas melhorou significativamente seu desempenho. Para sistemas com alta não-idealidade, como a mistura de R-1234yf e POE 68, regras de mistura baseadas em modelos de coeficiente de atividade são essenciais para capturar adequadamente o comportamento de fases.

6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados experimentais e teóricos, identificam-se as seguintes oportunidades para estudos adicionais:

1. Desenvolvimento de correlações empíricas que relacionem o calor específico, a densidade e o índice de viscosidade dos óleos lubrificantes POE. Essas correlações permitiriam estimativas mais rápidas e precisas dessas propriedades.
2. Implementação dos cálculos das propriedades termodinâmicas utilizando as equações de estado estudadas nesta tese em simulações de ciclos Rankine orgânicos, com o objetivo de avaliar o impacto dos desvios observados nas predições das equações sobre o desempenho do sistema. Isto permitiria uma compreensão da relevância prática desses modelos termodinâmicos, indicando em que condições específicas cada modelo apresenta maior ou menor confiabilidade.
3. Expandir as investigações experimentais para outros fluidos refrigerantes de interesse, incluindo R-1270, e outras hidrofluorolefinas (HFOs), como o R-1243zf e o R-1234ze(E). Avaliar experimentalmente o comportamento de fases e as propriedades termodinâmicas dessas misturas ampliaria significativamente a base de dados disponível para projetos de CRO.

REFERÊNCIAS

- ALBÀ, C. G.; LLOVELL, F.; VEGA, L. F. Searching for suitable lubricants for low global warming potential refrigerant r513a using molecular-based models: Solubility and performance in refrigeration cycles. *International Journal of Refrigeration*, v. 128, p. 252–263, 2021.
- ALVES, E. B. D. M. *Caracterização experimental e teórica de propriedades térmicas de fluidos de perfuração e completação de poços marítimos*. Thesis (Ph.D.) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2025. Tese de Doutorado (em andamento).
- Ananda Murthy, A.; NASERI, A.; SHENOY, P.; PATIL, I. S. Experimental investigation and ann analysis of a four-intersecting-vane rotary expander in a micro-scale organic rankine cycle system. *Applied Thermal Engineering*, v. 243, p. 122501, 2024.
- ANOUNE, I.; MIMOUNE, Z.; MADANI, H.; MERZOUGUI, A. New modified pc-saft pure component parameters for accurate vle and critical phenomena description. *Fluid Phase Equilibria*, v. 532, p. 112916, 2021.
- ARAMI-NIYA, A.; XIAO, X.; Al Ghafri, S. Z.; JIAO, F.; KHAMPHASITH, M.; Sadeghi Pouya, E.; SADAGHIANI, M. S.; YANG, X.; TSUJI, T.; TANAKA, Y.; SEIKI, Y.; MAY, E. F. Measurement and modelling of the thermodynamic properties of carbon dioxide mixtures with HFO-1234yf, HFC-125, HFC-134a, and HFC-32: vapour-liquid equilibrium, density, and heat capacity. *International Journal of Refrigeration*, v. 118, p. 514–528, 2020.
- ASHRAE. *ASHRAE Handbook: Refrigeration*. Atlanta, GA: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D2422-97 (2018)*: Standard classification of industrial fluid lubricants by viscosity system. West Conshohocken, PA, 2018.
- ASTOLFI, M.; MARTELLI, E.; PIEROBON, L. 7 - thermodynamic and technoeconomic optimization of organic rankine cycle systems. In: MACCHI, E.; ASTOLFI, M. (Ed.). *Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2017. p. 173–249.
- BARTHEL, A. J.; SUMNER, A. D.; WEBSTER, H. L.; WALL, M. V. D. Solubility and viscosity of variably miscible mixtures of refrigerant and lubricant. In: READ, M.; RANE, S.; IVKOVIC-KIHIC, I.; KOVACEVIC, A. (Ed.). *13th International Conference on Compressors and Their Systems*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. p. 867–875.
- BIANCHI, M.; BRANCHINI, L.; De Pascale, A.; MELINO, F.; OTTAVIANO, S.; PERETTO, A.; TORRICELLI, N. Performance and total warming impact assessment of pure fluids and mixtures replacing hfc's in micro-orc energy systems. *Applied Thermal Engineering*, v. 203, p. 117888, 2022.
- BOUCHOT, C.; RICHON, D. An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria*, v. 191, n. 1-2, p. 189–208, 2001.
- BROCUS, J.; VALTZ, A.; COQUELET, C.; De Carlan, F. Solubility measurements of refrigerants in polyolesters lubricants at temperature from 323.k to 383.k. *International Journal of Refrigeration*, v. 134, p. 278–292, 2022.

- CHAPMAN, W.; GUBBINS, K.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. SAFT: Equation of state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p. 31–38, 1989.
- COLONNA, P.; CASATI, E.; TRAPP, C.; MATHIJSSSEN, T.; LARJOLA, J.; TURUNEN-SAARESTI, T.; UUSITALO, A. Organic Rankine Cycle Power Systems: From the Concept to Current Technology, Applications, and an Outlook to the Future. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 137, n. 10, p. 1–19, 2015.
- CONDE, M. R. Estimation of thermophysical properties of lubricating oils and their solutions with refrigerants: An appraisal of existing methods. *Applied Thermal Engineering*, v. 16, n. 1, p. 51–61, 1996.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 10 1994.
- CZUBINSKI, F.; SANCHEZ, C. N.; SILVA, A. da; NETO, M. M.; JR., J. B. Phase equilibrium and liquid viscosity data for R-290/POE ISO 22 mixtures between 283 and 353 K. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 114, p. 79–87, 2020.
- CZUBINSKI, F. F.; SANCHEZ, C. J. N.; SILVA, A. K. da; NETO, M. A. M.; BARBOSA, J. R. Phase equilibrium and liquid viscosity of CO₂ + n-dodecane mixtures between 283 and 353 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, n. 8, p. 3375–3384, 2019.
- DAWO, F.; FLEISCHMANN, J.; KAUFMANN, F.; SCHIFFLECHNER, C.; EYERER, S.; WIELAND, C.; SPLIETHOFF, H. R1224yd(z), r1233zd(e) and r1336mzz(z) as replacements for r245fa: Experimental performance, interaction with lubricants and environmental impact. *Applied Energy*, v. 288, p. 116661, 2021.
- DEVOE, H. *Thermodynamics and Chemistry*. 1. ed. Upper Saddle River, NJ, United States: Prentice Hall, 2001.
- DICKES, R. *Charge-sensitive methods for the off-design performance characterization of organic Rankine cycle (ORC) power systems*. Thesis (Doctor of Applied Sciences) — University of Liege, Liege, Bélgica, 2020. Available at: <<http://hdl.handle.net/2268/233945>>.
- DYMOND, J. H.; MALHOTRA, R. The Tait equation: 100 years on. *International Journal of Thermophysics*, v. 9, n. 6, p. 941–951, 1988.
- ESPER, T.; BAUER, G.; REHNER, P.; GROSS, J. Pcp-saft parameters of pure substances using large experimental databases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 37, p. 15300–15310, 2023.
- EYERER, S.; DAWO, F.; KAINDL, J.; WIELAND, C.; SPLIETHOFF, H. Experimental investigation of modern ORC working fluids R1224yd(Z) and R1233zd(E) as replacements for R245fa. *Applied Energy*, Elsevier, v. 240, n. February, p. 946–963, 2019.
- EYERER, S.; DAWO, F.; RIEGER, F.; SCHUSTER, A.; AUMANN, R.; WIELAND, C.; SPLIETHOFF, H. Experimental and numerical investigation of direct liquid injection into an ORC twin-screw expander. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 178, p. 867–878, 2019.
- EYERER, S.; DAWO, F.; WIELAND, C.; SPLIETHOFF, H. Advanced ORC architecture for geothermal combined heat and power generation. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 205, p. 117967, 2020.

- EYERER, S.; WIELAND, C.; VANDERSICKEL, A.; SPLIETHOFF, H. Experimental study of an ORC (Organic Rankine Cycle) and analysis of R1233zd-E as a drop-in replacement for R245fa for low temperature heat utilization. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 103, p. 660–671, 2016.
- FANDIÑO, O.; PENSADO, A. S.; LUGO, L.; LÓPEZ, E. R.; FERNÁNDEZ, J. Volumetric behaviour of the environmentally compatible lubricants pentaerythritol tetraheptanoate and pentaerythritol tetranonanoate at high pressures. *Green Chemistry*, v. 7, p. 775–783, 2005.
- FATIGATI, F.; Di Bartolomeo, M.; Di Battista, D.; CIPOLLONE, R. A dual-intake-port technology as a design option for a Sliding Vane Rotary Expander of small-scale ORC-based power units. *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, v. 209, p. 112646, apr 2020.
- FONSECA, J. M.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 300, n. 1-2, p. 1–69, jan 2011.
- FORTIN, T. J. Density, speed of sound, and heat capacity measurements of polyol ester lubricants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 63, n. 12, p. 4325–4338, 2018.
- FOUAD, W. A.; VEGA, L. F. Molecular modeling of the solubility of low global warming potential refrigerants in polyol ester lubricants. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier Ltd, v. 103, p. 145–154, 2019.
- FU, Y.-H.; SANDLER, S. I. A simplified soft equation of state for associating compounds and mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, n. 5, p. 1897–1909, 1995.
- GMEHLING, J.; CONSTANTINESCU, D.; SCHMID, B. Group Contribution Methods for Phase Equilibrium Calculations. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 6, p. 267–292, 2015.
- GOODWIN, A.; SENEGERS, J.; PETERS, C. *Applied Thermodynamics of Fluids*. 1. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2010.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-chain soft: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, 2001.
- HOU, Q.; ZHANG, Z.; ZOU, Y.; HUA, J.; HE, G. Experimental study on the solubility of Propylene (R1270) in PAG, POE and AB lubricants. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 172, p. 87–93, 2025.
- HUBER, M. L.; LEMMON, E. W.; FRIEND, D. G. Modeling bubble points of mixtures of hydrofluorocarbon refrigerants and polyol ester lubricants. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 511–519, 2002.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 4, p. 255–271, 1979.
- IMRAN, M.; USMAN, M.; PARK, B.-S.; LEE, D.-H. Volumetric expanders for low grade heat and waste heat recovery applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 1090–1109, 2016.

- JAUBERT, J. N.; PRIVAT, R.; Le Guennec, Y.; CONIGLIO, L. Note on the properties altered by application of a Péneloux-type volume translation to an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 419, p. 88–95, jul 2016.
- JIA, H.; WANG, X.; WANG, X. Vapor-liquid equilibrium of 3,3,3-trifluoropropene with mineral oils and POE lubricant between 283.15 K and 343.15 K. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 146, p. 375–380, 2023.
- JIA, X.; WANG, J.; WANG, X.; HU, Y.; SUN, Y. Phase equilibrium of R1234yf and R1234ze(E) with POE lubricant and thermodynamic performance on the evaporator. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 514, p. 112562, 2020.
- JUNTARACHAT, N.; VALTZ, A.; COQUELET, C.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N. Experimental measurements and correlation of vapor-liquid equilibrium and critical data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze(E) binary mixtures. *International Journal of Refrigeration*, v. 47, p. 141–152, 2014.
- KONG, R.; DEETHAYAT, T.; ASANAKHAM, A.; KIATSIRIROAT, T. Performance analysis of biomass boiler-organic rankine cycle with assisted cascade heat pump for combined heat and power generation including exergy-costing. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 52, p. 102125, 2022.
- KONTOGEORGIS, G.; FOLAS, G. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2010.
- KONTOGEORGIS, G. M.; COUTSIKOS, P. Thirty Years with EoS/GEModels—What Have We Learned? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 11, p. 4119–4142, 2012.
- KONTOGEORGIS, G. M.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N. Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 64, n. 11, p. 4619–4637, 2019.
- LECLERCQ, N.; STÖCKEL, K.; THOMAS, C.; LEMORT, V. Modeling and Experimental Validation of the Thermophysical Properties of a POE+R1233zd(E) Mixture. In: PURDUE UNIVERSITY. *International Compressor Engineering Conference*. [S.l.], 2024. Paper 2822.
- LEE, B.-M.; KWON, J.-W.; KIM, M.-H. Miscibility of POE and PVE oils with low-GWP refrigerant R-1234ze(E). *Science and Technology for the Built Environment*, Taylor & Francis, v. 22, n. 8, p. 1263–1269, 2016.
- LEE, B.-M.; KWON, J.-W.; KIM, M.-H. Miscibility of poe and pve oils with low-gwp refrigerant r-1234ze(e). *Science and Technology for the Built Environment*, Taylor and Francis, v. 22, n. 8, p. 1263–1269, 2016.
- LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; WAGNER, W. Thermodynamic properties of propane. iii. a reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 k and pressures up to 1000 mpa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 12, p. 3141–3180, 2009.
- LEMMON, E. W.; SPAN, R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 3, p. 785–850, 2006.
- LI, H.; YAN, J. Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor–liquid equilibrium of co₂ and co₂-mixtures for co₂ capture and storage processes. *Applied Energy*, v. 86, n. 6, p. 826–836, 2009.

- LU, C.; ZHANG, Y.; WANG, X. Solubility Measurements of R1234ze(E), R1243zf, and R1234yf in POE46 at Temperatures from 283.15 to 343.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 69, n. 5, p. 1677–1684, 2024.
- LU, C.; ZHANG, Y.; WANG, X. Density, viscosity, and R1234yf solubility in dipentaerythritol esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 70, n. 6, p. 2057–2067, 2025.
- LUO, Y.; WANG, X.; WANG, X. Solubilities of 3,3,3-trifluoropropene in pentaerythritol tetrahexanoate and pentaerythritol tetraoctanoate from 278.15 K to 343.15 K at pressures to 1 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 566, p. 113699, 2023.
- MAJER, V.; PÁDUA, A. A. H. Measurement of density with vibrating bodies. In: GOODWIN, A. R. H.; MARSH, K. N.; WAKEHAM, W. A. (Ed.). *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases*. Amsterdam: Elsevier, 2003. chap. 5, p. 125–235.
- Marcelino Neto, M. A.; BARBOSA, J. R. Solubility, density and viscosity of a mixture of R-600a and polyol ester oil. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 34–44, 2008.
- Marcelino Neto, M. A.; BARBOSA, J. R. A departure-function approach to calculate thermodynamic properties of refrigerant-oil mixtures. *International Journal of Refrigeration*, v. 36, n. 3, p. 972–979, 2013.
- Marcelino Neto, M. A.; BARBOSA, J. R. Prediction of refrigerant-lubricant viscosity using the general PC-SAFT friction theory. *International Journal of Refrigeration*, v. 45, p. 92–99, 2014.
- Marcelino Neto, M. A.; FRANÇA, R. M.; BARBOSA, J. R. Convection-driven absorption of R-1234yf in lubricating oil. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier Ltd, v. 44, p. 151–160, 2014.
- MAY, E. F.; TAY, W. J.; NANIA, M.; ALEJI, A.; AL-GHAFRI, S.; TRUSLER, J. P. M. Physical apparatus parameters and model for vibrating tube densimeters at pressures to 140 MPa and temperatures to 473 K. *Review of Scientific Instruments*, v. 85, n. 9, p. 095111, 2014.
- MCLINDEN, M. O.; HUBER, M. L. (R)Evolution of Refrigerants. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2020.
- MERMOND, Y.; FEIDT, M.; MARVILLET, C. Propriétés thermodynamiques et physiques des mélanges de fluides frigorigènes et d'huiles. *International Journal of Refrigeration*, v. 22, n. 7, p. 569–579, 11 1999.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. part i. stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, p. 1–19, 1982.
- MICHELSSEN, M. L. A method for incorporating excess gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, n. 1, p. 47–58, 1990. ISSN 0378-3812.
- MONDEJAR, M. E.; HAGLIND, F. The potential of halogenated olefins as working fluids for organic Rankine cycle technology. *Journal of Molecular Liquids*, v. 310, 2020.
- MORADI, R.; CIOCCOLANTI, L. Modelling approaches of micro and small-scale organic rankine cycle systems: A critical review. *Applied Thermal Engineering*, v. 236, p. 121505, 2024.

- MORAIS, A. R. C.; SIMONI, L. D.; SCURTO, A. M.; SHIFLETT, M. B. Solubility and Diffusivity of Hydrofluoroolefin Refrigerants in a Polyol Ester Lubricant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 13, p. 6279–6287, 2020.
- MORAIS, A. R. C.; SIMONI, L. D.; SHIFLETT, M. B.; SCURTO, A. M. Viscosity and Density of a Polyol Ester Lubricating Oil Saturated with Compressed Hydrofluoroolefin Refrigerants. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 65, n. 9, p. 4335–4346, 2020.
- MUHAMMAD, U.; IMRAN, M.; LEE, D. H.; PARK, B. S. Design and experimental investigation of a 1 kW organic Rankine cycle system using R245fa as working fluid for low-grade waste heat recovery from steam. *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, v. 103, p. 1089–1100, 2015.
- NAVARRO-ESBRÍ, J.; MOLÉS, F.; PERIS, B.; MOTA-BABILONI, A.; KONTOMARIS, K. Experimental study of an Organic Rankine Cycle with HFO-1336mzz-Z as a low global warming potential working fluid for micro-scale low temperature applications. *Energy*, v. 133, p. 79–89, 2017.
- NIKOLOV, A.; BRÜMMER, A. Investigating a small oil-flooded twin-screw expander for waste-heat utilisation in organic rankine cycle systems. *Energies*, v. 10, n. 7, 2017.
- NOTTURNO, J.; TOBALY, P.; TREMEAC, B. Experimental study and modeling of the characterization of mixtures of PAG and POE with propane (R-290) and POE and AKB oil with Tetrafluoroethane (R-134a). In: *26th International Congress of Refrigeration (ICR2023)*. Paris, France: [s.n.], 2023.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and their Mixing Rules (Cambridge Series in Chemical Engineering)*. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998.
- ORTIZ-VEGA, D. O.; HALL, K. R.; HOLSTE, J.; LEMMON, E. W. Helmholtz equation of state for helium (to be published). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2020.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 7–23, jan 1982.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PINA-MARTINEZ, A.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N.; PENG, D. Y. Updated versions of the generalized Soave α -function suitable for the Redlich-Kwong and Peng-Robinson equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 485, p. 264–269, 2019.
- PRAUSNITZ, J.; LICHTENTHALER, R.; AZEVEDO, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*. 3. ed. Upper Saddle River, NJ, United States: Prentice Hall, 1999.
- PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N.; Le Guennec, Y. Incorporation of a volume translation in an equation of state for fluid mixtures: which combining rule? which effect on properties of mixing? *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 427, p. 414–420, nov 2016.

QIU, K.; ENTCHEV, E. Development of an organic rankine cycle-based micro combined heat and power system for residential applications. *Applied Energy*, v. 275, p. 115335, 2020.

QUOILIN, S.; BROEK, M. V. D.; DECLAYE, S.; DEWALLEF, P.; LEMORT, V. Techno-economic survey of organic rankine cycle (ORC) systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 22, p. 168–186, 2013.

RAZZOUK, A.; MOKBEL, I.; GARCÍA, J.; FERNANDEZ, J.; MSAKNI, N.; JOSE, J. Vapor pressure measurements in the range 10^{-5} pa to 1 pa of four pentaerythritol esters: Density and vapor–liquid equilibria modeling of ester lubricants. *Fluid Phase Equilibria*, v. 260, p. 248–261, 11 2007.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, 1987.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

RICHTER, M.; MCLINDEN, M. O.; LEMMON, E. W. Thermodynamic properties of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (r1234yf): Vapor pressure and p - ρ - t measurements and an equation of state. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 7, p. 3254–3264, 2011.

RIJPKEMA, J.; ANDERSSON, S. B.; MUNCH, K. Experimental study of an organic rankine cycle with r1233zd(e) for waste heat recovery from the coolant of a heavy-duty truck engine. *Energy Conversion and Management*, v. 244, p. 114500, 2021.

ROBINSON, D. B.; PENG, D. Y. The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs. *Gas Processors Association*, 1978.

RUDNICK, L. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology (Chemical Industries)*. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, 2020.

SALEH, B.; KOGLBAUER, G.; WENDLAND, M.; FISCHER, J. Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles. *Energy*, v. 32, n. 7, p. 1210–1221, 2007.

SANCHEZ-VICENTE, Y.; TAY, W. J.; GHAFRI, S. Z. A.; EFIKA, E. C.; TRUSLER, J. P. M. Density and phase behavior of the CO₂ + methylbenzene system in wide ranges of temperatures and pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 15, p. 7224–7237, 2020.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

SPAUSCHUS, H.; HENDERSON, D.; GRASSHOFF, H. Lubricants for hydrocarbon refrigerants. In: *Proceedings of the International Conference: New Applications of Natural Working Fluids in Refrigeration and Air-Conditioning*, 1994.

SUN, Y.; DI, G.; WANG, J.; WANG, X.; HE, M. Phase behavior of R1234yf and R600a in pentaerythritol tetrananoate. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 109, p. 135–142, 2020.

- SUN, Y.; WANG, J.; WANG, X.; HE, M.; HU, Y. An experimental investigation and correlation of the viscosity refrigerant/oil solutions. *International Journal of Refrigeration*, v. 121, p. 152–158, 2021.
- SUN, Y.; WANG, S.; WANG, X.; WANG, X. Oil solubility effect on evaporation performance with R290 as refrigerant. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 151, p. 200–207, 2023.
- SUN, Y.; WANG, S.; ZHENG, H.; WANG, X.; CHEN, K.; GAO, Z. Measurement of Phase Equilibrium for R-1233zd(E) with Three Pure Esters between 298.15 and 343.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 69, n. 1, p. 194–203, 2024.
- SUN, Y.; WANG, S.; ZHENG, H.; WANG, X. Phase behavior and enthalpies of binary mixtures of R-1243zf with PAG 68, POE 85 and PEC4 oils. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 192, p. 107263, 2024.
- SUN, Y.; WANG, X.; GONG, N.; LIU, Z. Solubility of trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(E)) in pentaerythritol tetrapentanoate (PEC5) in the temperature range from 283.15 to 353.15 K. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 48, p. 114–120, 2014.
- SUN, Y.; WANG, X.; GONG, N.; LIU, Z. Solubility measurement and correlation of isobutane with two pentaerythritol tetraalkyl esters between (293.15 and 348.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 60, n. 5, p. 1504–1509, 2015.
- SUN, Y.; WANG, X.; WANG, D.; JIN, L.; LIU, Z. Absorption of isobutane in three linear chained pentaerythritol esters between 293.15 and 348.15 K. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 76, p. 118–125, 2017.
- SUN, Y.; WANG, X.; WANG, D.; JIN, L.; LIU, Z. Measurement and correlation for phase equilibrium of HFO1234yf with three pentaerythritol esters from 293.15 K to 348.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 112, p. 122–128, 2017.
- TANG, Q.; WANG, H.; YANG, Z.; ZHAO, Y. Evaluation and prediction on the vle of binary systems containing hfo refrigerants and pec lubricants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 70, n. 4, p. 1551–1561, 2025.
- TIJANI, M.; Otero Rodriguez, G. J.; RAMIREZ, M.; POULSEN, J. L.; SPOELSTRA, S. Selection of lubricant oils for high temperature heat pumps: A review and selection methodology guidelines. *Applied Thermal Engineering*, v. 273, p. 126483, 2025.
- VALDERRAMA, J. O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 23, n. 1, p. 87–91, 1990.
- VALDERRAMA, J. O. *The State of the Cubic Equations of State*. 2003.
- VETERE, A. Again the Rackett equation. *The Chemical Engineering Journal*, v. 49, n. 1, p. 27–33, 1992.
- VIVIAN, J.; MANENTE, G.; LAZZARETTO, A. A general framework to select working fluid and configuration of ORCs for low-to-medium temperature heat sources. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 156, p. 727–746, 2015.
- WAGNER, W.; PRUß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 31, n. 2, p. 387–535, 6 2002.

- WALKER, P. J.; YEW, H.-W.; RIEDEMANN, A. Clapeyron.jl: An extensible, open-source fluid thermodynamics toolkit. *Ind. Eng. Chem. Res.*, American Chemical Society, v. 61, n. 20, p. 7130–7153, 2022.
- WANG, D.; LING, X.; PENG, H.; LIU, L.; TAO, L. Efficiency and optimal performance evaluation of organic Rankine cycle for low grade waste heat power generation. *Energy*, v. 50, p. 343–352, 2013.
- WANG, X.; SUN, Y.; GONG, N. Experimental investigations for the phase equilibrium of R1234yf and R1234ze(E) with two linear chained pentaerythritol esters. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 92, p. 66–71, 2016.
- WANG, X.; SUN, Y.; KANG, K. Experimental investigation for the solubility of R1234ze(E) in pentaerythritol tetrahexanoate and pentaerythritol tetraoctanoate. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 400, p. 38–42, 2015.
- WHITE, M.; SAYMA, A. I. Fluid selection for small-scale rankine cycle plants: Can you draw some lines in the sand? *IIR Rankine Conference 2020*, p. 1161., 2020.
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.
- XU, B.; RATHOD, D.; YEBI, A.; FILIPI, Z.; ONORI, S.; HOFFMAN, M. A comprehensive review of organic rankine cycle waste heat recovery systems in heavy-duty diesel engine applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 107, p. 145–170, 2019.
- YANG, J.; YE, Z.; YU, B.; OUYANG, H.; CHEN, J. Simultaneous experimental comparison of low-GWP refrigerants as drop-in replacements to R245fa for Organic Rankine cycle application: R1234ze(Z), R1233zd(E), and R1336mzz(E). *Energy*, Elsevier Ltd, v. 173, p. 721–731, 2019.
- YANG, X.; HANZELMANN, C.; FEJA, S.; TRUSLER, J. P. M.; RICHTER, M. Thermophysical property modeling of lubricant oils and their mixtures with refrigerants using a minimal set of experimental data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 44, p. 18736–18749, 2023.
- YOKOZEKI, A. Solubility of Refrigerants in Various Lubricants. *International Journal of Thermophysics*, Springer Science+Business Media, v. 22, n. 4, p. 1057–1071, 2001.
- YU, H.; FENG, X.; WANG, Y. Working Fluid Selection for Organic Rankine Cycle (ORC) Considering the Characteristics of Waste Heat Sources. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 5, p. 1309–1321, 2016.
- ZHAI, R.; YANG, Z.; FENG, B. Miscibility performance of trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene and its binary blends with lubricating oil. *International Journal of Refrigeration*, v. 75, p. 95–103, 2017.
- ZHANG, Z.; YANG, W.; HE, G.; HUA, J.; ZOU, Y.; HOU, Q.; ZHENG, X.; ZHOU, S. Comparison of solubility of trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) and trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (R1336mzz(E)) in two lubricants: An experimental study. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 166, p. 62–72, 2024.

ZHAO, W.; YANG, Z.; ZHANG, Z.; ZHAI, R.; GE, Y.; CHEN, S. Experimental investigation for solubility of weak flammable trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) in PVE and POE lubricants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 66, n. 1, p. 621–627, 2021.

ZIVIANI, D.; GROLL, E. A.; BRAUN, J. E.; De Paepe, M.; van den Broek, M. Analysis of an organic rankine cycle with liquid-flooded expansion and internal regeneration (orclfe). *Energy*, v. 144, p. 1092–1106, 2018.

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E EQUILÍBRIO DE FASES

Tabela A.1 – Densidades experimentais dos óleos lubrificantes POE 32 e POE 68.

POE 32			POE 68		
T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)	T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)
283,35	0,115	985,20	283,35	0,135	984,91
283,34	2,514	986,64	283,34	2,515	986,32
283,34	5,002	988,11	283,34	4,959	987,72
298,30	0,121	973,89	293,31	0,135	977,56
298,31	2,523	975,43	293,31	2,567	979,05
298,31	5,013	976,98	293,31	4,997	980,53
313,27	0,115	962,78	313,25	0,129	963,03
313,26	2,507	964,40	313,25	2,518	964,64
313,27	5,004	966,07	313,25	4,972	966,31
328,09	0,116	951,71	328,09	0,131	952,21
328,09	2,516	953,44	328,09	2,516	953,93
328,09	4,997	955,22	328,09	5,004	955,69
343,09	0,121	940,71	343,08	0,138	941,58
343,09	2,519	942,58	343,08	2,514	943,40
343,09	5,005	944,48	343,09	5,005	945,29

Incertezas expandidas combinadas ($k = 2$): $U(T) = 0,12$ K, $U(p) = 0,01$ MPa, $U(\rho) = 0,90$ kg·m⁻³.

Tabela A.2 – Pressões de ponto de bolha para a mistura de R-290 (1) e POE 32 (2).

$x_1 = 0,2149 \pm 0,0245$				$x_1 = 0,6211 \pm 0,0075$			
T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$	T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$
283,07	0,128	0,017	13,3	283,10	0,377	0,008	2,1
298,13	0,163	0,021	12,8	298,06	0,558	0,011	1,9
313,17	0,208	0,028	13,3	312,81	0,765	0,015	1,9
328,20	0,270	0,035	13,1	328,20	1,040	0,020	1,9
343,16	0,331	0,044	13,4	343,07	1,345	0,027	2,0
283,17	0,130	0,017	13,1	283,00	0,380	0,008	2,1
$x_1 = 0,4210 \pm 0,0147$				$x_1 = 0,8140 \pm 0,0041$			
T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$	T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$
283,20	0,237	0,012	4,9	283,31	0,564	0,006	1,1
298,18	0,337	0,016	4,7	298,13	0,825	0,008	0,9
313,17	0,461	0,021	4,6	313,10	1,175	0,010	0,8
328,09	0,610	0,028	4,6	328,12	1,624	0,013	0,8
343,11	0,782	0,036	4,6	343,10	2,174	0,019	0,9
283,27	0,245	0,012	4,7	283,24	0,563	0,006	1,1

Incerteza expandida combinada ($k = 2$) da temperatura: $U(T) = 0,17$ K. Os valores de $U(x_1)$ e $U(p)$ são apresentados na tabela.

Tabela A.3 – Densidades experimentais para a mistura de R-290 (1) e POE 32 (2).

$x_1 = 0,3194 \pm 0,0019$			$x_1 = 0,5184 \pm 0,0016$		
T (K)	P (MPa)	ρ (kg m ⁻³)	T (K)	P (MPa)	ρ (kg m ⁻³)
283,32	0,517	967,32	283,32	1,156	935,10
283,32	2,504	968,60	283,32	2,522	936,71
283,33	4,990	970,03	283,32	3,973	937,72
283,33	3,974	969,50	283,32	4,995	938,42
293,30	0,506	959,53	293,29	5,000	930,59
293,30	4,010	961,89	293,30	2,448	928,74
293,31	5,035	962,54	293,30	3,958	929,85
293,30	2,486	960,90	293,30	1,430	927,57
303,29	4,990	955,08	303,29	2,526	921,46
303,28	3,893	954,34	303,29	4,038	922,58
303,29	0,459	951,65	303,29	5,053	923,33
303,29	2,512	953,41	303,30	1,254	920,44
313,24	0,539	944,22	313,26	2,509	913,64
313,24	4,956	947,61	313,26	5,022	915,58
313,24	2,472	945,85	313,26	1,061	910,04
313,24	4,052	946,97	313,32	4,020	914,14
323,20	4,920	940,04	323,21	1,033	902,35
323,21	0,592	936,69	323,21	2,523	905,41
323,21	3,934	939,41	323,21	3,967	906,58
323,21	2,475	938,32	323,22	5,020	907,42
333,19	4,208	932,14	333,08	4,030	898,74
333,19	0,565	929,03	333,08	1,607	896,30
333,19	2,437	930,76	333,08	2,577	897,46
333,20	5,050	932,75	333,09	4,920	899,57
343,07	0,682	921,58	343,07	5,041	891,82
343,17	4,030	924,55	343,08	4,019	890,89
343,17	4,963	925,32	343,08	2,552	889,50
343,17	2,502	923,30	343,08	1,755	888,49

Tabela A.3 – Densidades experimentais para a mistura de R-290 (1) e POE 32 (2) (continuação).

$x_1 = 0,8117 \pm 0,0008$			$x_1 = 0,9533 \pm 0,0003$		
T (K)	P (MPa)	ρ (kg m ⁻³)	T (K)	P (MPa)	ρ (kg m ⁻³)
283,33	1,548	839,26	283,28	5,016	658,39
283,33	2,528	840,33	283,28	1,383	652,68
283,33	4,965	842,58	283,28	2,503	654,51
283,33	4,026	841,73	283,28	4,020	656,88
293,30	1,500	830,27	293,26	4,012	645,46
293,30	4,989	833,72	293,26	1,410	640,82
293,30	3,990	832,79	293,26	2,498	642,81
293,31	2,509	831,38	293,26	4,982	647,09
303,29	4,983	824,88	303,23	5,001	634,96
303,29	2,530	822,57	303,24	4,011	633,02
303,29	3,990	823,91	303,24	2,509	629,93
303,29	1,539	821,50	303,24	1,397	627,53
313,24	4,012	814,93	313,22	4,981	622,65
313,24	1,538	812,14	313,22	3,990	620,45
313,24	4,984	815,99	313,22	2,512	616,95
313,25	2,522	813,96	313,22	1,391	614,09
323,20	4,960	806,99	323,19	2,508	603,57
323,20	2,488	803,85	323,20	3,994	607,79
323,20	1,867	803,06	323,20	5,037	610,54
323,21	4,977	807,03	333,16	4,011	593,47
333,17	4,986	798,03	333,16	4,987	596,52
333,17	2,491	794,85	333,17	2,506	588,40
333,18	2,117	794,37	343,06	4,996	582,19
343,08	2,435	785,04	343,07	3,994	578,38
343,08	4,974	788,80	343,08	3,281	575,55

As incertezas expandidas combinadas ($k = 2$) em temperatura e pressão são $U(T) = 0,12$ K e $U(p) = 0,01$ MPa. As incertezas expandidas da densidade variam com a fração molar: $U(\rho) = 0,97$ kg m⁻³ ($x_1 = 0,3194$); $U(\rho) = 1,09$ kg m⁻³ ($x_1 = 0,5184$); $U(\rho) = 1,43$ kg m⁻³ ($x_1 = 0,8117$); $U(\rho) = 1,61$ kg m⁻³ ($x_1 = 0,9533$).

Tabela A.4 – Pressões de ponto de bolha experimentais para a mistura de R-1234yf (1) e POE 68 (2).

$x_1 = 0,2469$				$x_1 = 0,5006$			
T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$	T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$
288,51	0,203	0,010	4,9	288,56	0,339	0,008	2,4
303,15	0,280	0,014	5,0	303,18	0,489	0,012	2,5
317,83	0,368	0,018	4,9	317,82	0,702	0,018	2,6
317,88	0,380	0,019	5,0	318,17	0,703	0,018	2,6
333,38	0,504	0,025	5,0	333,33	0,965	0,024	2,5
333,39	0,503	0,025	5,0	333,38	0,971	0,024	2,5
346,80	0,629	0,031	4,9	346,73	1,244	0,031	2,5
$x_1 = 0,7499$				$x_1 = 0,8999$			
T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$	T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$
288,91	0,488	0,007	1,4	288,50	0,508	0,005	1,0
303,17	0,726	0,011	1,5	288,51	0,508	0,005	1,0
303,19	0,725	0,011	1,5	303,17	0,778	0,008	1,0
303,19	0,726	0,011	1,5	303,33	0,777	0,008	1,0
318,00	1,062	0,016	1,5	318,09	1,147	0,011	1,0
318,07	1,068	0,016	1,5	318,19	1,149	0,011	1,0
318,61	1,079	0,016	1,5	318,19	1,146	0,011	1,0
333,19	1,514	0,023	1,5	318,19	1,146	0,011	1,0
333,72	1,526	0,023	1,5	333,38	1,658	0,017	1,0
346,37	2,023	0,030	1,5	347,56	2,254	0,023	1,0
346,83	2,030	0,030	1,5				
$x_1 = 0,9500$							
T (K)	p (MPa)	$u(p)$ (MPa)	$(u(p)/p)$ $\times 100$				
288,26	0,505	0,005	1,0				
302,97	0,766	0,007	0,9				
303,10	0,779	0,007	0,9				
303,23	0,777	0,007	0,9				
303,26	0,778	0,007	0,9				
318,09	1,142	0,010	0,9				
318,25	1,155	0,010	0,9				
318,25	1,156	0,010	0,9				
333,31	1,640	0,015	0,9				
333,34	1,641	0,015	0,9				
333,35	1,640	0,015	0,9				
333,36	1,638	0,015	0,9				
347,05	2,223	0,020	0,9				
347,23	2,264	0,020	0,9				
347,25	2,241	0,020	0,9				

A incerteza expandida combinada ($k = 2$) da temperatura é $U(T) = 0,17$ K. Os valores de $U(x_1)$ e $U(p)$ são apresentados na tabela.

Tabela A.5 – Dados experimentais de densidade para a mistura de R1234yf e POE 68.

$x_1 = 0,2469 \pm 0,0017$			$x_1 = 0,5006 \pm 0,0015$		
T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)	T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)
288,14	0,317	995,01	288,36	0,741	1014,91
288,14	1,561	995,7	288,36	1,513	1014,79
288,14	1,997	995,99	288,36	1,98	1015,15
288,14	2,969	996,64	288,37	2,914	1015,9
303,32	0,339	983,03	303,31	0,813	1001,08
303,32	1,498	983,73	303,31	1,545	1001,71
303,32	2,008	984,09	303,31	2,005	1002,1
303,32	3,007	984,8	303,31	2,927	1002,89
318,43	0,492	971,15	318,23	0,896	988,06
318,43	1,502	971,95	318,23	1,555	988,67
318,42	1,985	972,32	318,25	1,616	988,72
318,42	2,951	973,07	318,24	2,001	989,08
333,17	0,538	959,75	318,25	2,987	990
333,18	1,48	960,53	333,20	1,53	975,59
333,17	1,998	960,97	333,24	1,996	976,1
333,17	2,985	961,79	333,19	2,944	977,01
348,12	0,739	948,38	348,15	1,586	962,59
348,12	1,51	949,08	348,16	2,01	963,05
348,12	2,03	949,54	348,15	2,881	963,98
348,12	2,956	950,36			

Tabela A.5 – Dados experimentais de densidade para a mistura de R1234yf e POE 68 (continuação).

$x_1 = 0,7499 \pm 0,0011$			$x_1 = 0,8999 \pm 0,0007$		
T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)	T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)
288,33	0,134	1051,97	288,41	0,789	1095,82
288,34	2,001	1052,83	288,41	1,994	1097,56
288,33	2,96	1053,96	288,41	2,903	1099,65
303,32	1,173	1034,54	303,31	1,277	1068,9
303,32	1,174	1034,54	303,32	1,999	1070,96
303,32	1,995	1035,57	303,32	2,038	1071,05
303,33	2,99	1036,94	303,33	2,932	1073,52
318,22	1,358	1016,17	318,21	1,517	1041,09
318,24	2,94	1019,71	318,21	2,032	1042,93
318,22	2,985	1019,96	318,22	2,926	1045,99
318,24	2,02	1017,79	333,14	2,01	1012,11
333,18	2,033	1000,97	333,15	2,97	1016,54
333,18	2,919	1002,5			
348,13	2,642	983,17			
348,14	2,668	983,21			
348,14	2,957	984,35			

$x_1 = 0,9500 \pm 0,0006$		
T (K)	p (MPa)	ρ (kg·m ⁻³)
288,20	1,35	1108,22
288,22	2,004	1118,11
288,23	2,012	1118,07
288,24	2,957	1121,26
303,29	1,373	1079,85
303,29	2,046	1082,87
303,30	2,058	1082,91
303,30	2,933	1086,35
303,30	2,988	1086,8
318,05	1,371	1040,4
318,06	1,989	1044,31
318,06	2,021	1044,33
318,06	2,966	1049,75

As incertezas expandidas combinadas ($k = 2$) em temperatura e pressão são $U(T) = 0,12$ K e $U(p) = 0,01$ MPa. As incertezas expandidas da densidade variam com a fração molar: $U(\rho) = 0,96$ kg·m⁻³ ($x_1 = 0,2469$); $U(\rho) = 1,06$ kg·m⁻³ ($x_1 = 0,5006$); $U(\rho) = 1,42$ kg·m⁻³ ($x_1 = 0,7499$); $U(\rho) = 1,60$ kg·m⁻³ ($x_1 = 0,8999$); $U(\rho) = 1,70$ kg·m⁻³ ($x_1 = 0,9500$).

APÊNDICE B – PROPRIEDADES BÁSICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES POE

Tabela B.1 – Propriedades físico-químicas dos óleos Emkarate RL 32H e RL 68H.

Propriedade	Emkarate RL 32H	Emkarate RL 68H
Viscosidade a 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	32,5	68,6
Viscosidade a 100 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	5,8	9,5
Índice de viscosidade	121	118
Ponto de fluidez (°C)	-46	-45
Densidade a 20 °C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,977	0,978
Ponto de fulgor (°C)	258	280
Ponto de combustão (°C)	-	284
Valor ácido ($\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$)	<0,05	0,03

APÊNDICE C – MEDIÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO A PRESSÃO CONSTANTE DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES POE

As medições de calor específico a pressão constante dos óleos lubrificantes foram realizadas em um calorímetro de varredura diferencial (Setaram, modelo MicroCalvet). O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na comparação do fluxo de calor entre uma célula de amostra e uma célula de referência, ambas instrumentadas por transdutores de fluxo de calor. O sinal diferencial obtido é proporcional ao calor necessário para aumentar a temperatura da amostra em relação à referência, permitindo com isso a determinação do calor específico. Antes do início das medições com os óleos lubrificantes, o equipamento foi calibrado utilizando água HPLC, cujo calor específico é bem estabelecido na literatura.

O método experimental empregado foi o *step method*, no qual a amostra é submetida a incrementos sucessivos de temperatura a uma taxa controlada de aquecimento. Cada incremento é seguido por um período de estabilização térmica para garantir que o fluxo de calor atinja o regime permanente antes da integração do sinal. No presente trabalho, os experimentos foram conduzidos com incrementos de 5 °C centrados nos pontos de medição, aplicados a uma taxa de 0,1 K.min⁻¹.

Para cada ponto de medição, foram realizadas três séries sucessivas de medições: uma série em branco, na qual ambas as células foram mantidas vazias para estabelecer a linha de base; uma série com o padrão de calibração, em que a célula de medida continha água HPLC enquanto a célula de referência permanecia vazia; e, por fim, uma série com a amostra, em que o óleo lubrificante foi colocado na célula de medição, mantendo a célula de referência vazia. A partir da razão entre os sinais obtidos com a amostra e com o fluido de calibração, corrigida pela massa de cada fluido, determinou-se o valor médio de C_p da amostra na faixa de temperatura investigada, de acordo com a expressão:

$$C_p = C_{p,c} \times \frac{m_c}{m_s} \times \frac{(Q_s - Q_b)}{(Q_c - Q_b)}, \quad (\text{C.1})$$

em que $C_{p,c}$ corresponde ao calor específico conhecido do fluido de calibração, m_c e m_s são as massas do fluido de calibração e da amostra, e Q_b , Q_s e Q_c representam os fluxos de calor medidos para o branco, a amostra e o fluido de calibração, respectivamente.